

EINE 2-PARAMETER-GLEICHUNG ZUR BESCHREIBUNG VON PHASENGLEICHGEWICHTEN IN PARTIELL MISCHBAREN SYSTEMEN

Gunter FEIX, Hans-Joachim BITTRICH und Dieter LEMPE

Technische Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg, 42 Merseburg, DDR

Eingegangen am 13. März 1979

Ausgehend von der Konzeption lokaler Molenbrüche, wird für die freie molare Excess-Energie eine Gleichung mit zwei adjustierbaren Parametern entwickelt, die es gestattet, Phasengleichgewichte in mischbaren binären und polynären Systemen zu beschreiben. Darüber hinaus ist es möglich, die Parameter der binären Untersysteme aus charakteristischen, experimentell leicht zugänglichen Daten zu berechnen.

Zur Modellierung des Phasengleichgewichtsverhaltens koexistierender flüssiger und gasförmiger Phasen werden in der Regel halbempirische Modelle verwendet, deren Parameter zur Kennzeichnung der zwischenmolekularen Wechselwirkung an das experimentelle Datenmaterial binärer Systeme adjustiert werden.

Mit geeigneten Algorithmen können diese Parametersätze verknüpft werden, um Aussagen über das Phasengleichgewicht in Mehrkomponentensystemen zu treffen. Dabei sind insbesondere solche Modelle vorteilhaft anwendbar, deren Zahl adjustierbarer Parameter z möglichst klein ist ($z \leq 2$), um einerseits Mehrfachlösungen für die Beschreibung der Phasenkoexistenz auszuschließen^{1,2}, und andererseits aus wenigen, experimentell leicht zugänglichen Stützdaten (Grenzaktivitätskoeffizienten, azeotrope Daten, Dampfdruck bei äquimolarer Zusammensetzung) Informationen zur Parameterschätzung zu gewinnen.

In der Praxis haben sich vor allem die NRTL-Gleichung³ (3-Parameter-Gleichung) und für V-L-Gleichgewichte die Wilson-Gleichung⁴ (2-Parameter-Gleichung) durchgesetzt. Dabei wohnen der NRTL-Gleichung wegen des dritten, frei wählbaren Parameters bei der Modellierung von L-L-Gleichgewichten einige „pathologische“ Eigenschaften inne^{1,5}. Um die Wilson-Gleichung auch für L-L-Gleichgewichte anwenden zu können, sind folgende Wege möglich:

Erweiterung des Wertevorrates für die freie molare Excess-Enthalpie \bar{G}^E über den Grenzwert $RT \ln 2$ hinaus durch Multiplikation mit einem dritten, frei wählbaren

* Ausgearbeitet im Rahmen der Zusammenarbeit auf Grund des Freundschaftsvertrages der Chemisch-technologischen Hochschule in Prag und der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“ Leuna-Merseburg.

Faktor⁶. Im Analogieschluß zur Guggenheimschen quasichemischen Näherung ist dieser Faktor mit der Koordinationszahl korrelierbar^{7,8}. Beim Übergang zu Mehrkomponentensystemen muß jedoch — im Hinblick auf die Gültigkeit der Gibbs-Duhemschen Gleichung — dieser Faktor für alle binären Untersysteme den gleichen Wert besitzen, damit wird die physikalische Relevanz dieses Parameters fraglich.

Durch Addition weiterer Wechselwirkungsterme kann die Beschreibbarkeit partiell mischbarer Systeme erreicht werden. Zur Formulierung der additiven Terme benutzt man entweder zusätzliche Parameter — dies führt zu den eingangs genannten Schwierigkeiten — oder es werden die von Wilson definierten Parameter verwendet. Daraus resultierende Modelle eignen sich jedoch nur zur Beschreibung besonderer Mischungstypen⁹. Werden die additiven Terme mit Hilfe physikalisch-chemischer Konstanten reiner Stoffe gebildet, hängt die Beschreibbarkeit der Phaseninstabilität vornehmlich von diesen Daten ab¹⁰. Beispielsweise können keine L-L-Gleichgewichte beschrieben werden, wenn die Molvolumina der reinen Komponenten gleich sind.

Aus dieser Sicht wurde, ausgehend vom Konzept der lokalen Molenbrüche, eine 2-Parameter-Gleichung entwickelt, die, anknüpfend an die mathematischen Struktur der Wilson-Gleichung über diese hinaus in der Lage ist, auch Phasengleichgewichte in partiell mischbaren Systemen zu beschreiben.

Formulierung der freien molaren Excess-Energie

Ausgehend von der Bilanzgleichung für die innere molare Energie einer binären Mischung

$$\bar{U} = x_1 \varphi_{11} l_{11} + x_1 \varphi_{21} l_{12} + x_2 \varphi_{12} l_{21} + x_2 \varphi_{22} l_{22} \quad (1)$$

mit den definierenden Bedingungen

$$\varphi_{12} = \frac{x_1 \bar{V}_{01} \exp(-l_{21}/RT)}{x_1 \bar{V}_{01} \exp(-l_{21}/RT) + x_2 \bar{V}_{02} \exp(-l_{22}/RT)} \quad (2)$$

wird die innere molare Mischungsenthalpie $\Delta \bar{U}^M = \bar{U}^E$ über eine Normierung von Gl. (1) auf das Idealverhalten der Mischung erhalten, wobei letzteres durch folgende Beziehung charakterisiert ist:

$$l_{12} + l_{21} - l_{11} - l_{22} = 0 \quad (3)$$

(l_{ij} sind adjustierbare Parameter, R ist die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, \bar{V}_{0i} die Molvolumina der reinen Komponenten i , x_i der Molenbruch in flüssiger Phase.)

Für die innere molare Excess-Energie folgt aus Gl. (1) unter Berücksichtigung von Gl. (2):

$$\bar{U}^E = (l_{12} - l_{11})[x_2 + \varphi_{21}(x_1 - x_2)] + (l_{21} - l_{22})[x_1 + \varphi_{12}(x_2 - x_1)] \quad (4)$$

Die Integration von \bar{U}^E/T gemäß Gibbs-Helmholtz über T^{-1} führt zur freien molaren Excess-Energie \bar{F}^E

$$\begin{aligned} \bar{F}^E/RT = & -x_1 \ln(x_1 + x_2 L_{12}) - x_2 \ln(x_1 L_{21} + x_2) + \\ & + x_1 \ln(x_1 + x_2 L_{21}^{-1}) + x_2 \ln(x_1 L_{12}^{-1} + x_2) \end{aligned} \quad (5)$$

$$L_{ij} = r_{ji} \exp[-(l_{ij} - l_{ii})/RT], \quad r_{ji} = \bar{V}_{0j}/\bar{V}_{0i} \quad (6)$$

Da bei der Auswertung von V-L-L-Gleichgewichten in der Regel die Druckabhängigkeit des chemischen Excess-Potentials vernachlässigt wird, kann Gl. (6) auch zur Beschreibung der freien molaren Excess-Enthalpie \bar{G}^E herangezogen werden. Darüberhinaus wird zu Gl. (6) ein Term addiert, der auch bei Gültigkeit der in Gl. (3) dargestellten Beziehung einen von Null verschiedenen Wert besitzen kann. Dieser – naturgemäß entropische Beitrag – ist das Modell von Flory¹¹. Er hat aber im Gegensatz zu dem von Katayama und Tsuboka¹⁰ entwickelten Modell keinen Einfluß auf die Beschreibung der Phaseninstabilität.

Funktionen zur Modellierung des Phasengleichgewichts

Unter Berücksichtigung der o. g. Einschränkung folgt für die freie molare Excess-Enthalpie

$$\bar{G}^E/RT = x_1 \ln \frac{(x_1 + x_2 L_{21}^{-1})}{(x_1 + x_2 L_{12})(x_1 + x_2 r_{21})} + x_2 \ln \frac{(x_2 + x_1 L_{12}^{-1})}{(x_2 + x_2 L_{21})(x_2 + x_1 r_{12})} \quad (7)$$

und für den Aktivitätskoeffizienten

$$\begin{aligned} \ln f_1 = & \ln \frac{(x_1 + x_2 L_{21}^{-1})}{(x_1 + x_2 L_{12})(x_1 + x_2 r_{21})} + \frac{x_2(L_{12} + 1)}{x_1 + x_2 L_{12}} - \\ & - \frac{x_2(L_{21} + 1)}{x_2 + x_1 L_{21}} + \frac{x_2(\bar{V}_{02} - \bar{V}_{01})}{x_1 \bar{V}_{01} + x_2 \bar{V}_{02}} \end{aligned} \quad (8)$$

Aus Gl. (8) ergibt sich für den Grenzaktivitätskoeffizienten

$$\ln f_{\infty 1}^{(2)} = -\ln(L_{12} L_{21}) + L_{21} \left(\frac{1 - L_{12} L_{21}}{L_{12} L_{21}} \right) + 1 + \ln r_{12} - r_{12} \quad (9)$$

und aus Gl. (7) für die äquimolare Zusammensetzung der Mischung

$$\bar{G}^E/RT_{x_1=x_2} = q = -\frac{1}{2} \ln(L_{12}L_{21}) + \ln \frac{2\sqrt{r_{21}}}{1+r_{21}}. \quad (10)$$

Aus Gl. (9) und (10) wird ersichtlich, daß aus der Kenntnis der Grenzkoeffizienten und der freien molaren Excess-Enthalpie bei $x_1 = x_2$ die adjustierbaren Parameter L_{12} und L_{21} eindeutig bestimmt werden können. Beim Übergang zu Mehrkomponentensystemen nimmt Gl. (7) folgende Gestalt an:

$$\bar{G}^E/RT = \sum_i x_i \ln \frac{\sum_j x_j L_{ji}^{-1}}{[\sum_j x_j L_{ij}] [\sum_j x_j r_{ji}]}. \quad (11)$$

Dabei gelten auch hier – wie bei anderen halbempirischen Modellen – Bindungsbeziehungen zwischen den adjustierbaren Parametern. Erstmals haben darauf Malesinski¹² und Hála¹³ hingewiesen. Aus Gl.(2) folgt

$$L_{ij}L_{ji}^{-1} = L_{ik}L_{ki}^{-1}L_{ji}^{-1}L_{kj}. \quad (12)$$

Als Kriterium für die Instabilität einer binären Mischphase gilt:

$$(\partial^2 \Delta \bar{G}^M / \partial x_i^2)_{T,P} < 0, \quad (13)$$

wo $\Delta \bar{G}^M$ ist die freie molare Mischungsenthalpie, P der Druck.

Mit dem in Gl. (7) dargestellten Modell ergibt sich daraus

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \Delta \bar{G}^M / RT}{\partial x_2^2} \right) &= \frac{2(L_{12} - 1)}{x_1 + x_2 L_{12}} + \frac{2(L_{21} - 1)}{x_2 + x_1 L_{21}} + \frac{L_{21}^2 - 1}{(x_1 + x_2 L_{12})^2} + \\ &+ \frac{L_{21}^2 - 1}{(x_2 + x_1 L_{21})^2} + \frac{(1 - r_{12})^2}{(x_2 + x_1 r_{12})^2} + \frac{1}{x_1 x_2} < 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Für den einfachsten Fall $L_{12} = L_{21} = L$ und $r_{12} = 1$ leitet sich aus Gl. (14) für den kritischen Mischungspunkt bei $x_1 = x_2$: $L = 0,6$ ab, das entspricht $q \approx 0,511$ und für die Phaseninstabilität unter gleichen Voraussetzungen $L < 0,6$. In Abb. 1 ist der Wertevorrat für Gl. (10) gegenüber dem der Wilson-Gleichung dargestellt.

Wiedergabe experimenteller Daten

Die Eignung der vorgestellten 2-Parameter-Gleichung zur Wiedergabe von V-L-L-Gleichgewichten soll an dem von Quitzsch und Mitarbeitern¹⁴ vermessenen

TABELLE I

Vergleich experimenteller und näherungsweise berechneter Phasengleichgewichtsdaten

Größe		Exp. Wert	Berechnet nach	
			Gl. (10)	van Laar
Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen	$x_1^{(\alpha)}$	0,245	0,265	0,240
	$x_1^{(\beta)}$	0,834	0,833	0,835
Koexistierende Dampfphase ^a	$y_1^{(\alpha, \beta)}$	0,893	0,894	0,893
Azeotrope Zusammensetzung	$x_1^{(az)}$	0,925	0,921	0,932
Dampfdruck über den koexistierenden flüssigen Phasen ^b , kPa	$p_1^{(\alpha, \beta)}$	34,09	34,22	34,05
Azeotroper Dampfdruck, kPa	$p^{(az)}$	34,25	34,48	34,20

$$^a \sigma_y = \sqrt{[\sum (y_{\text{ber.}} - y_{\text{exp.}})^2 / (n - 1)]} = 0,0315; \quad ^b (P_{\text{ber.}} - P_{\text{exp.}}) / P_{\text{exp.}} = 0,0116.$$

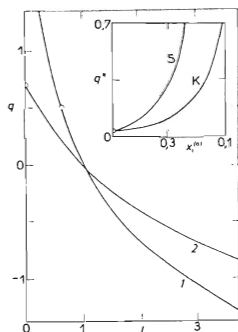


Abb. 1

Wertevorrat der freien molaren Excessenthalpie in Gl. (10) (Kurve 1 gegenüber dem der Wilson-Gleichung (Kurve 2); $\xi^* = G^E/RT$ in den koexistierenden Phasen α und β , $x_1^{(\alpha)}$ ist die Zusammensetzung der Flüssigkeit in einer dieser Phasen, (S Spinodale, K Konnodale)

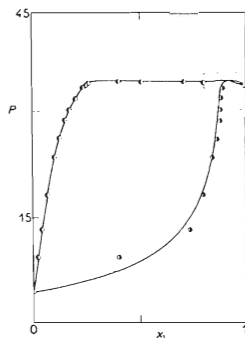


Abb. 2

Dampfdruckdiagramm für n-Heptan(1)-Dimethylformamid(2) bei 333,2 K; ● experimentelle Dampfdruckdaten, ○ experimentelle Kondensationsdruckdaten, — berechnete Werte; Teil des Diagramms für $x_1 \rightarrow 1$ siehe Abb. 3

System n-Heptan(1)–Dimethylformamid(2) gezeigt werden. Die adjustierbaren Parameter L_{12} und L_{21} sind über Gl. (9) und (10) aus dem Grenzkoeffizienten der Komponente 1 ($f_{\infty 1}^{(2)}$) und der freien molaren Excess-Enthalpie bei $x_1 = x_2$, sowie den Molvolumina der reinen Komponenten berechnet worden.

$$f_{\infty 1}^{(2)} = 8,356, \quad q = 0,5700, \quad r_{12} = 1,905 \quad (\text{ref.}^{14})$$

$$L_{12} = 0,6212, \quad L_{21} = 0,4659.$$

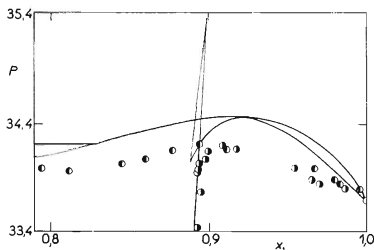


ABB. 3

Ausschnitt des Dampfdruckdiagramms in Abb. 2 in der Nähe des azeotropen Punktes bei 333,2 K

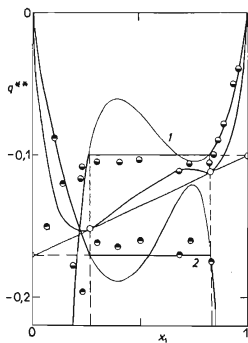


ABB. 4

Verlauf der freien molaren Mischungsenthalpie und deren partieller molarer Größen im System n-Heptan(1)–Dimethylformamid (2); $q^{**} = \Delta G^M/RT$; 1, 2 aus experimentellen Daten berechnete Werte, ——— über Gl. (7) berechnete Werte

In diesem Zusammenhang soll erwähnt werden, daß q mit Hilfe eines Näherungsverfahrens nach Bittrich¹⁵ aus dem Dampfdruck der äquimolaren Mischung bestimmt werden kann. In Tabelle I und in den Abb. 2–4 sind die Ergebnisse dargestellt.

Die Übereinstimmung der berechneten Werte mit dem experimentellen Datenmaterial kann befriedigen, die Abweichungen bewegen sich in den Grenzen, die auch über einen Ausgleich aller experimenteller Daten mit der Gleichung nach Van Laar (2-Parameter-Modell) erreicht werden. Insbesondere treten keine Widersprüche bei der Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen auf, die einerseits aus P - x -Daten und dem Dreiphasenpunkt und andererseits aus den Berührungspunkten der Doppeltangente an die freie molare Mischungsenthalpie resultieren.

Der Gesamtdampfdruck über den koexistierenden flüssigen Phasen wird mit 0,13 kPa zu groß beschrieben, die Genauigkeit der Wiedergabe des Dreiphasenpunktes und der Zusammensetzung des Azeotrops dürfte der Meßgenauigkeit nahe kommen.

LITERATUR

1. Greiner E., Taubert K., Donth E.: diese Zeitschrift 41, 1459 (1976).
2. Heidemann R. A., Mandhane J. M.: Chem. Eng. Sci. 28, 1213 (1973).
3. Renon H., Prausnitz J. M.: AIChE J. 14, 135 (1968).
4. Wilson G. M.: J. Amer. Chem. Soc. 86, 127 (1964).
5. Ladurelli A. J., Eon C. H., Guiochon G.: Ind. Eng. Chem., Fundam. 14, 3, 191 (1975).
6. Nagata I., Yamada T.: Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 11, 574 (1972).
7. Guggenheim E. A.: *Mixtures*. Clarendon Press, Oxford 1952.
8. Andiappan A., McLean A. Y.: Can. J. Chem. Eng. 50, 384 (1972).
9. Prausnitz J. M., Eckert C. A., Orye R. C., O'Connell J. P.: *Computer Calculations for Multi-component-Vapour-Liquid Equilibria*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New York 1967.
10. Tsuboka T., Katayama T.: J. Chem. Eng. Jap. 8, 3, 181 (1975).
11. Flory P. J.: J. Chem. Phys. 9, 660 (1941).
12. Malesinski K.: *Azeotropy and Other Theoretical Problems of Vapour-Liquid Equilibrium*. Interscience, PWN, Warszawa.
13. Hála E.: diese Zeitschrift 38, 1286 (1973).
14. Quitzsch K.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) 240, 107 (1969).
15. Bittrich H.-J.: Z. Chem. 10, 6, 201 (1970).