

# Berechnung von Dampf/Flüssig-Gleichgewichtsdaten binärer Gemische aus Dampfdruckdaten

Tilman Knorr, Martin Schindler, Eberhard Aust\*, Karl-Heinz Jacob

Vorgestellt wird ein Verfahren, das aus wenigen Dampfdruckkurven binärer Gemische bei verschiedenen Zusammensetzungen die Wechselwirkungsparameter für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten zugänglich macht und so die Vorhersage von Dampf/Flüssig-Gleichgewichten ermöglicht. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der experimentell einfachen Zugänglichkeit von Dampfdruckdaten. Eine Demonstration dieses Verfahrens erfolgt anhand zweier binärer Gemische, für die aus Dampfdruckdaten die entsprechenden Dampf/Flüssig-Gleichgewichte vorhergesagt und mit experimentell ermittelten Daten verglichen werden.

**Schlagwörter:** Dampfdruck, Dampf/Flüssig-Gleichgewicht, NRTL (Non-Random-Two-Liquid-Modell)-Gleichung, Wechselwirkungsparameter

*Eingegangen:* 19. Juni 2009; *revidiert:* 21. Juli 2009; *akzeptiert:* 3. August 2009

## 1 Einleitung

Eine Reihe von Problemstellungen in der Sicherheitstechnik oder bei der Auslegung von Anlagen bzw. Anlagenteilen in der chemischen Industrie entstehen durch fehlende Kenntnis über das Verhalten von Mehrkomponentensystemen in großen Temperatur-, Konzentrations- sowie Druckbereichen. Ohne ausreichende Kenntnisse von Phasengleichgewichten ist die Auslegung von Trennverfahren, wie die Destillation, Rektifikation oder Extraktion, nicht durchführbar. Beispiele dafür sind Vorhersagen von Dampfdrücken über Mischungen, Löslichkeitsgleichgewichte in nicht vollständig mischbaren Systemen und andere mehr. In der Mineralölwirtschaft und Automobiltechnik spielen darüber hinaus Ethanol, Fettsäureester und Etherkomponenten (z. B. ETBE) aus nachwachsenden Rohstoffen eine zunehmende Rolle. Das starke nichtideale Verhalten dieser polaren Stoffe in den unpolaren Kohlenwasserstoffgemischen der Kraftstoffe erfordert zusätzliche experimentelle Daten zur Bestimmung fehlender Wechselwirkungsparameter.

Für Mehrkomponentensysteme stehen jedoch meist nur in sehr begrenztem Umfang Messdaten zur Verfügung, was eine mathematische Vorhersage dieser Daten unabdingbar macht. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Ansätze entwickelt, die das Verhalten von Mehrstoffsystemen beschreiben können [1]. Der grundlegende Ansatz ist die Beschreibung von komplexeren Systemen durch eine Reihe

von binären Systemen. Als Grundlage für die Berechnung von Dampf/Flüssig-Gleichgewichten dient allgemein folgender Ansatz:

$$\gamma_i \varphi_i p = x_i \gamma_i^* \varphi_i^* p_i^* \exp\left(\frac{V_{m,i}^*(p - p_i^*)}{RT}\right) \quad (1)$$

Der Exponentialterm in Gl. (1) ist der Poincing-Faktor, er kann bei geringem Systemdruck  $p$  vernachlässigt werden. Die Gl. (1) vereinfacht sich somit zu einem praktikablen und überschaubareren Ansatz:

$$\gamma_i \varphi_i p = x_i \gamma_i^* p_i^* \quad (2)$$

In dieser Gl. (2) sind nur noch der Sättigungsdampfdruck der reinen Substanz sowie der Aktivitätskoeffizient im entsprechenden Gemisch und der Fugazitätskoeffizient für die Korrektur der Gasphase enthalten. Dampfdrücke können über Gleichungen wie die Antoine-Gleichung beschrieben werden. Die Fugazitätskoeffizienten der Gasphase lassen sich mit Hilfe einer kubischen Zustandsgleichung, wie der von Redlich, Kwong und Soave hinreichend genau berechnen [1]. Für die Aktivitätskoeffizienten kommen in der Regel Ansätze für die freie Gibbsche Exzessenthalpie ( $g^E$ ) zum Einsatz. Von den zahlreichen veröffentlichten Ansätzen zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten haben sich die Wilson-, NRTL- (Non-Random-Two-Liquid-Modell) und UNIQUAC (Universal Quasichemical)-Glei-

**Ohne ausreichende Kenntnisse von Phasengleichgewichten ist die Auslegung von Trennverfahren nicht durchführbar.**

chung durchgesetzt, wobei die NRTL-Gleichung [2] nach einer Vielzahl von Modifikationen wohl am universellsten einzusetzen ist. Alle diese Ansätze erfordern zwei bzw. drei Wechselwirkungsparameter für die Beschreibung eines binären Gemisches. Diese Parameter können aus experimentellen Daten ermittelt werden.

## 2 Stand der Technik zur Ermittlung von Wechselwirkungsparametern

Stand der Technik und etabliert ist zweifelsohne die Anpassung der Parameter an Dampf/Flüssig-Gleichgewichtsdaten (VLE-Daten/ $Tpxy$ -Daten) [3, 4]. Daneben wurde aber auch die Anpassung an Mischungsenthalpie-Daten ( $h^E$ ), Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ( $\gamma^8$ ) oder Flüssig/Flüssig-Gleichgewichtsdaten (LLE-Daten) publiziert [3].

Vor kurzem wurde eine Messmethode vorgeschlagen um aus DSC (Dynamische Differenzkalorimetrie)-Messungen gekoppelt mit Online-Gaschromatographie Phasengleichgewichtsdaten zu bestimmen [5]. Die Methode ist allerdings sehr aufwendig und liefert nur Zugang zu Messdaten der Gasphase.

Daneben wurde bereits 1953 von Barker die Regression aus Dampfdruckdaten vorgeschlagen [6]. Diese Methode setzt zur Anpassung der Parameter jedoch keine Dampfdruckkurven, sondern vielmehr einzelne Werte für Dampfdrücke von Mischungen verschiedener Zusammensetzungen jeweils bei einer konstanten Temperatur voraus. Vorgeschlagen wird eine Anpassung der Parameter der Redlich-Kister-Gleichung in Verbindung mit einer Korrektur der Gasphase über eine Virialgleichung. Die Anpassung von Wechselwirkungsparametern erfolgte für die jeweiligen Messwerte bei der gleichen Temperatur. Der messtechnische Aufwand dieser Methode ist erheblich. Die erhaltenen Parameter gelten jeweils nur für eine Temperatur. Wünschenswert wäre jedoch eine Methode, die mit wenigen Messdaten auskommt und Parameter liefert, die für einen größeren Temperaturbereich anwendbar sind.

In einer weiteren Arbeit aus dem Jahr 1962 [7] wird die Methode von Barker anhand einiger Systeme angewandt. Darüber hinaus wird der Einsatz von Dampfdruckdaten zur Beschreibung von Phasengleichgewichten am Rande erwähnt [8], jedoch an keiner Stelle eine Systematik aufgezeigt, wie solche Messdaten zur Parameterregression eingesetzt werden können.

Die Anpassung von Wechselwirkungsparametern an Dampf/Flüssig-Gleichgewichte setzt zuerst den Zugang zu Phasengleichge-

wichtsdaten selbst voraus. Zur experimentellen Bestimmung von Phasengleichgewichten wurde eine Reihe von Strategien entwickelt, die alle einem mehr oder weniger erheblichen experimentellen Aufwand erfordern. Dieser ist aber unabdingbar, um möglichst präzise Daten zu gewinnen, die eine glaubwürdige Regression weiterer Parameter zulassen. Die konventionelle Methode geht dabei von Messapparaturen [5, 9, 10] aus, in denen bei einer bestimmten Siedetemperatur und einem bestimmtem Druck Proben der im Gleichgewicht stehenden Flüssig- und Gasphase genommen werden können. Diese Proben müssen dann mit Hilfe einer entsprechenden Analysenmethode, wie z. B. der Gaschromatographie, auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden.

## 3 Neue Methode zur Bestimmung binärer Wechselwirkungsparameter

### 3.1 Idee

Es wäre also wünschenswert, weitere, experimentell einfacher zugängliche Messdaten für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter heranzuziehen. Dazu wird im Folgenden eine Herangehensweise beschrieben, die auf der Basis von Dampfdruckdaten binärer Mischungen die Vorhersage von Dampf/Flüssig-Gleichgewichten ermöglicht. Als Ansatz zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase wurde die NRTL-Gleichung ausgewählt.

$$\frac{g^E}{RT} = x_i x_j \left( \frac{\tau_{ij} G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} + \frac{\tau_{ij} G_{ij}}{x_j + x_i G_{ij}} \right) \quad (3)$$

$$G_{ij} = \exp(-a_{ij} \tau_{ij}) \quad G_{ji} = \exp(-a_{ij} \tau_{ij}) \quad (4)$$

$$a_{ij} = a_{ji}$$

$$\tau_{ij} = \frac{g_{ij} - g_{ji}}{RT} \quad \tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} \quad (5)$$

Die Bezeichnungen  $A_{ij}$  und  $A_{ji}$  der Wechselwirkungsparameter wurden aus der *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection* der DECHEMA [11] übernommen.

$$A_{ij} = g_{ij} - g_{ji} \quad A_{ji} = g_{ji} - g_{ij} \quad (6)$$

Die Parameter  $g_{ij}$  und  $g_{ji}$  werden in diesem Ansatz als Maß für die Wechselwirkung zwi-

**Daneben wurde bereits 1953 von Barker die Regression aus Dampfdruckdaten vorgeschlagen [6]. Diese Methode setzt zur Anpassung der Parameter jedoch keine Dampfdruckkurven, sondern vielmehr einzelne Werte für Dampfdrücke von Mischungen verschiedener Zusammensetzungen jeweils bei einer konstanten Temperatur voraus.**

schen den beiden Komponenten  $i$  und  $j$  interpretiert. Betrachtet werden aber nur die Parameter  $A$ , die sich als Differenzen der Parameter  $g$  ergeben. Der Parameter  $a_{ij}$  repräsentiert die Abweichung des Systems von einem idealen System [2].

In einem binären Gemisch ist zur Beschreibung des Dampf/Flüssig-Gleichgewichts das Lösen eines Gleichungssystems, bestehend aus zwei Gleichungen, notwendig. Dabei wird für jede Komponenten nach Gl. (1) die Verteilung zwischen der Gas- und Flüssigphase beschrieben. Bei der Regression der Wechselwirkungsparameter wurde die vereinfachte Form dieses Ansatzes aus Gl. (2) verwandt.

$$y_i \phi_i p = x_i \gamma_i p_i^* \quad (7)$$

$$y_j \phi_j p = x_j \gamma_j p_j^* \quad (8)$$

Die Lösung des dargestellten Gleichungssystems (s. Gln. (7) und (8)) ist möglich, wenn Werte für die Koeffizienten  $\phi$  und  $\gamma$ , sowie für den Sättigungsdampfdruck  $p^*$  zur Verfügung stehen. Der Fugazitätskoeffizient  $\phi$  wird bei der im Folgenden dargestellten Regression mit Hilfe der kubischen Zustandsgleichung von Redlich, Kwong und Soave [12], der Sättigungsdampfdruck über die Antoine-Gleichung berechnet. Der Aktivitätskoeffizient wird mit der bereits behandelten NRTL-Gleichung beschrieben. Dabei sind die Parameter der  $A_{ij}$  und  $A_{ji}$  der NRTL-Gleichung die bei der Berechnung variierten Größen. Ist durch die Lösung des Gleichungssystems die Zusammensetzung der Gasphase bekannt, kann aus der Summen der Partialdrücke der Gesamtdruck des Systems berechnet werden (Gesetz von Dalton).

$$p_i = y_i p$$

$$p = \sum_i p_i \quad (9)$$

Dieser entspricht dann dem Dampfdruck. Danach kann für einen Satz von Wechselwirkungsparametern bei der Temperatur des gemessenen Dampfdrucks die Differenz zwischen gemessenem und berechnetem Dampfdruck bestimmt werden. Die Quadrate der Differenzen ergeben, aufsummiert für eine Dampfdruckkurve (mit einer sinnvollen Anzahl von Stützstellen), die Quadratsumme.

Um die Vorgehensweise bei der Anpassung zu veranschaulichen, wurde die Regression auf zwei Wechselwirkungsparameter eingeschränkt. Der dritte Parameter der NRTL-Glei-

chung, der für die Nichtidealität des Systems steht ( $a_{ij}$ ), blieb konstant. Einen ersten Anhaltspunkt für den Wert von  $a_{ij}$  liefern die Empfehlungen von Renon und Prausnitz [2]. Ein numerischer Wert ist aber auch über die Gruppenbeitragsmethode UNIFAC möglich. Die Einschränkung auf zwei Parameter bietet den Vorteil die Resultate in 3D-Graphen anschaulich darzustellen. Prinzipiell ist die Methode geeignet, auch für andere Aktivitätskoeffizientenmodelle Wechselwirkungsparameter anzupassen.

### 3.2 Validierung

Zur Überprüfung der Präzision dieser Methode wurden zwei binäre Systeme ausgewählt. Dabei sollte es sich in einem Fall um ein möglichst ideales Gemisch und im anderen Fall um ein nicht-ideales Gemisch mit Azeotrop handeln. Das binäre System  $n$ -Pentan und  $o$ -Xylol ist bekannt als „ideales“ Mischsystem, das System aus Ethanol und  $n$ -Hexan zeigt ein Azeotrop und ist zusätzlich in der Literatur zur Genüge beschrieben [13–15].

Für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter der NRTL-Gleichung der beiden binären Gemische wurden Dampfdruckkurven bei verschiedenen Zusammensetzungen gemessen (s. Tabn. 1 und 2). Zur Erfassung von Dampfdruckkurven stand eine speziell entwickelte Apparatur zur Verfügung [16], die im Temperaturbereich von  $-30$  °C bis ca.  $200$  °C sehr exakte Dampfdruckdaten liefert. Die Anpassung der Wechselwirkungsparameter findet dann im Temperaturintervall der zur Regression herangezogenen Dampfdruckmessungen statt.

Für die Messungen wurden die oben genannten Chemikalien eingesetzt. Die Reinstof-

**Tabelle 1.** Zusammensetzung der binären Gemische aus  $n$ -Pentan und  $o$ -Xylol.

Molenbrüche	
$x_{n\text{-Pentan}}$	$x_{o\text{-Xylol}}$
0,59	0,41
0,19	0,81

**Tabelle 2.** Zusammensetzung der binären Gemische aus  $n$ -Hexan und Ethanol.

Molenbrüche	
$x_{n\text{-Hexan}}$	$x_{\text{Ethanol}}$
0,91	0,09
0,50	0,50
0,09	0,91

**Um die Vorgehensweise bei der Anpassung zu veranschaulichen, wurde die Regression auf zwei Wechselwirkungsparameter eingeschränkt.**

fe wurden von der Fa. Merck bezogen, mit den Reinheitsangaben „zur Synthese“ bzw. „für die Spektroskopie“. Reinheitsangaben der Einzelsubstanzen: *n*-Pentan > 99%, *o*-Xylol > 98%, *n*-Hexan > 99% und Ethanol > 99,9%. Die Reinheit der Substanzen wurde mit Hilfe eines Gaschromatographen überprüft. Für einige der eingesetzten Reinstoffe wurden darüber hinaus noch Dampfdruckkurven bestimmt. Diese zeigten eine sehr gute Übereinstimmung mit nach Antoine berechneten Werten.

### 3.3 Auswertung

Basierend auf dem Prozesssimulator ChemCAD (Version 6.0.2) [17], in Verbindung mit Excel/VBA (Visual Basic for Application, Version aus dem Jahre 2003), wurde eine Regression der Dampfdruckkurven durchgeführt, wie

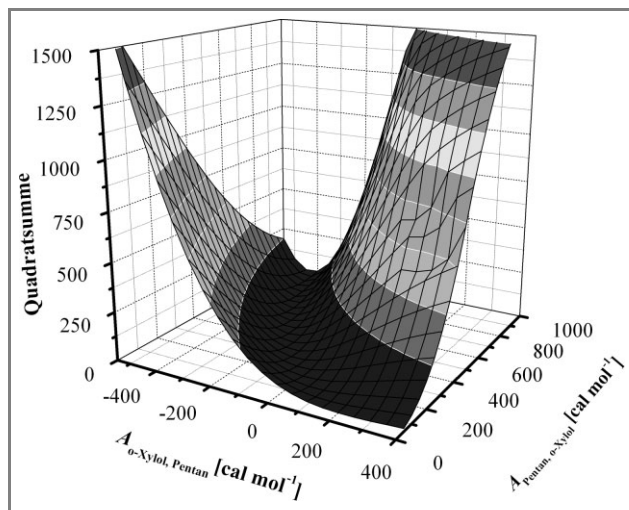


Abbildung 1. 3D-Darstellung der Matrix der Quadratsummen.

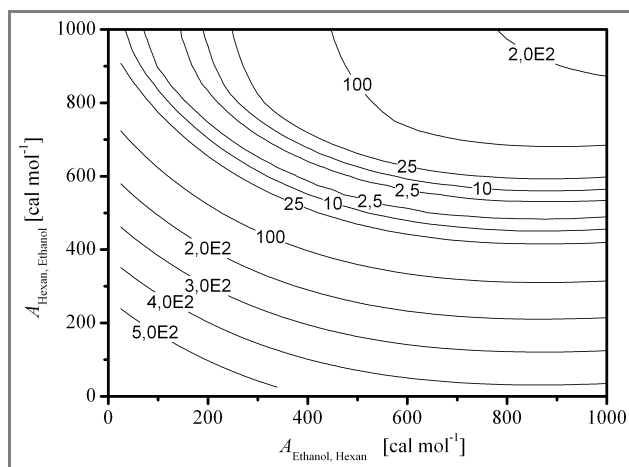


Abbildung 2. Höhenlinien der Quadratsummenmatrix des Systems *n*-Hexan/Ethanol. Erste Zusammensetzung aus Tab. 2.

in Abschnitt 3.1 beschrieben. Für eine sinnvolle Anzahl von Stützstellen wurde die Quadratsumme zwischen den gemessenen und berechneten Werten ermittelt. Graphisch aufgetragen ergibt sich hier ein eindeutiger Zusammenhang. Für die erste Zusammensetzung des Systems *n*-Pentan/*o*-Xylol aus Tab. 1 ist dieser Zusammenhang in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Die Wechselwirkungsparameter  $A_{ij}$  bzw.  $A_{ji}$  wurden zwischen 0 bis 1000 bzw. zwischen -500 und 400 variiert. Für alle Zusammensetzungen zeigen sich ähnliche Zusammenhänge. Die Darstellung macht klar, dass bei dieser Anpassung von Wechselwirkungsparametern Parameterkorrelation auftritt. Für einen Wert von  $a_{ij}$  können beliebig viele Paare von  $A_{ij}$  und  $A_{ji}$  angegeben werden, die alle die Dampfdruckmessung relativ gut reproduzieren können. Dieser Effekt tritt bei allen untersuchten Zusammensetzungen und bei allen betrachteten binären Systemen auf. Die Paare von möglichen Parametern stellen eine Linie von Minima dar, die den Graphen kurvenförmig durchzieht. Auch beim zweiten betrachteten System, *n*-Hexan/Ethanol, zeigte sich dieser Zusammenhang (Höhenliniendiagramm der ersten Zusammensetzung aus Tab. 2 für das System mit Azeotrop in Abb. 2).

Vergleicht man die Funktionen, die die Verläufe der Minima beschreiben, so ergibt sich ein eindeutiger Schnittpunkt beim System *n*-Pentan/*o*-Xylol (s. Abb. 3).

Es liegt nahe, das Wertepaar im Schnittpunkt als Lösung für die Wechselwirkungsparameter dieses Systems anzunehmen. Auch bei der Auswertung des Systems *n*-Hexan/Ethanol lässt sich eine vergleichbare Abhängigkeit der Quadratsummen von den einzelnen Wechselwirkungsparametern erkennen. Da sich dieses System stark nicht-ideal verhält, wurde eine dritte Dampfdruckmessung bei einer weiteren Zusammensetzung (s. Tab. 2) zur Regression herangezogen. Alle drei Kurven schneiden in einem relativ engen Bereich, was ein Indiz für die breite Anwendbarkeit dieser Anpassungsmethode ist (s. Abb. 4).

## 4 Validierung der Rechenergebnisse und Diskussion

Zur Überprüfung der erhaltenen Wechselwirkungsparameter wurden für die beiden beschriebenen Systeme Dampf/Flüssig-Gleichgewichte berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Dazu wurde für das System *n*-Pentan/*o*-Xylol an einer Gleichgewichtsapparatur (Umlaufapparatur) nach Röck und Sieg [18] der Fa. NORMAG AG ein isobares Dampf/

Flüssig-Gleichgewicht vermessen. Der Vergleich zwischen den experimentell ermittelten Daten und der Messung ist in Abb. 5 dargestellt. Bei der Berechnung wurde, wie auch bei der Regression der Wechselwirkungsparameter, die Gasphase nach Redlich, Kwong und Soave korrigiert.

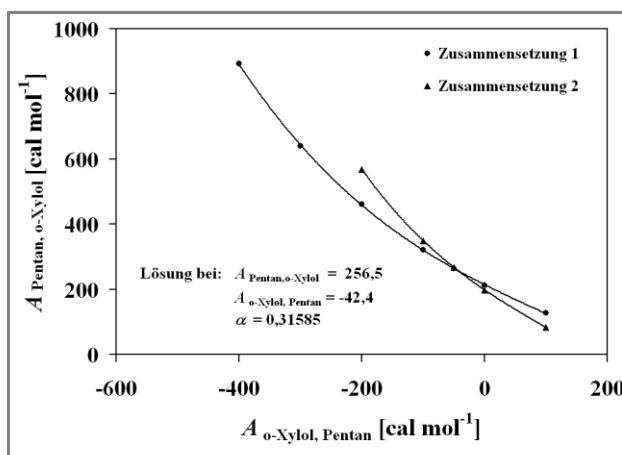
Für das System *n*-Hexan/Ethanol wurden zwei unterschiedliche Dampf/Flüssig-Gleichgewichte nachgerechnet und mit Literaturdaten [13, 14] verglichen (s. Abbn. 6 und 7).

Die Abbn. 5 bis 7 verdeutlichen, dass die hier demonstrierte Methode zur Regression von Wechselwirkungsparametern in der Lage ist, gute Resultate zu erzielen. Selbst bei Systemen die in ihrem Verhalten stark von idealen Systemen abweichen, wie die Mischung aus *n*-Hexan und Ethanol, können Phasengleichgewichte mit geringen Abweichungen zur Messung berechnet werden.

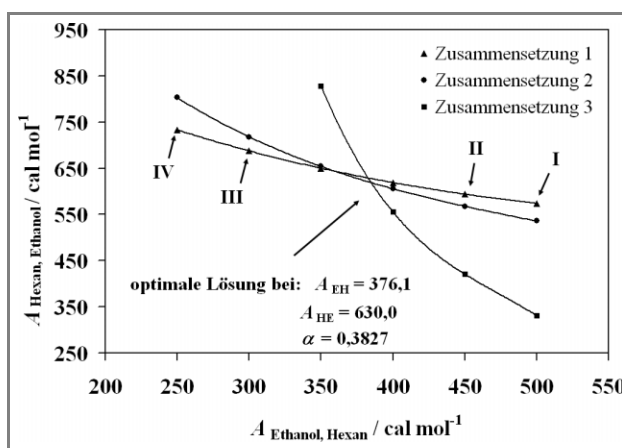
Die Abb. 4 zeigt, dass bei Auswertung von Dampfdruckdaten eine Vielzahl von Kombinationen der Wechselwirkungsparameter eine hinreichend gute Regression der Dampfdrücke erlaubt. Im Folgenden wurde nun überprüft, ob der in Abb. 4 optimierte Parametersatz (Schnittbereich der drei Kurven) auch bei Anwendung auf Dampf/Flüssig-Gleichgewichtsdaten gute Vorhersagen erlaubt.

Für die erste vermessene Zusammensetzung des Systems *n*-Hexan/Ethanol wurde eine Sensitivitätsstudie bezüglich des Einflusses der Parametersätze auf das berechnete Phasengleichgewicht durchgeführt. Alle in Abb. 4 gekennzeichneten Parametersätze (I bis IV) reproduzieren die Dampfdruckkurve dieser Zusammensetzung gut, bei der Betrachtung von Phasengleichgewichten ergeben sich aber eindeutige Unterschiede. In den Abbn. 8 und 9 ist ein Vergleich zwischen den Literaturdaten des isothermen Phasengleichgewichts aus [12] mit berechneten Phasengleichgewichten dargestellt. Dabei sind jeweils die berechneten Verläufe der entsprechenden Parametersätze I bis IV mit den Messwerten gegenüber gestellt.

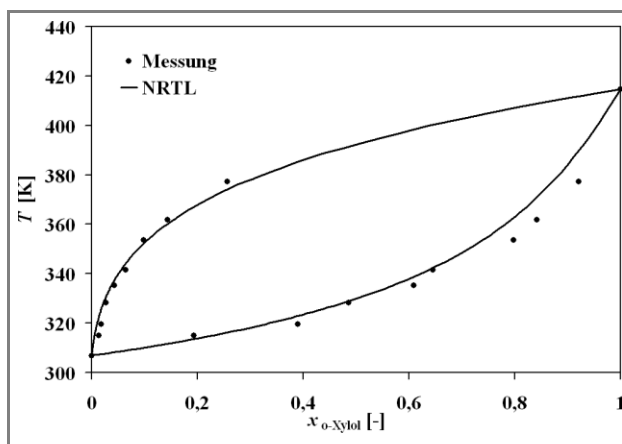
Sowohl die Verschiebung des azeotropen Punktes, als auch die Lage von Siede- und Taulinie variieren teils stark mit den eingesetzten Wechselwirkungsparametern. Die Zusammensetzung, die zur Regression der betrachteten Parameter eingesetzt wurde, enthält 9 Mol-% Ethanol. Das erklärt die Zunahme der Abweichungen zwischen den Kurven zu höheren Ethanolgehalten. Zu niedrigeren Ethanolgehalten hin zeigt diese Studie keinen signifikanten Einfluss der Wechselwirkungsparameter. Als Folge ist es notwendig, mindestens zwei Kurven bei weit auseinander liegenden Zusammensetzungen zur Regression heranzuziehen.



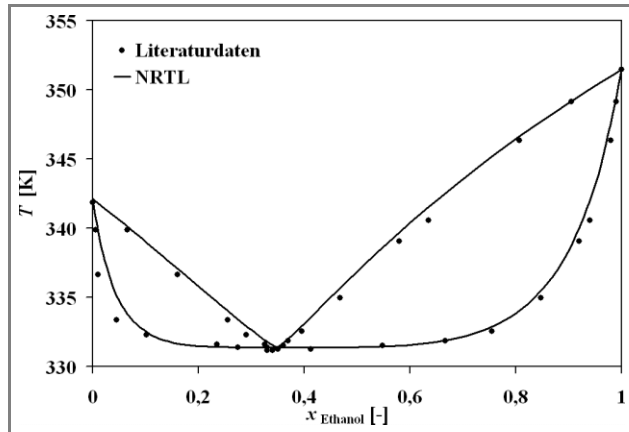
**Abbildung 3.** Verläufe der Minima für die beiden vermessenen Zusammensetzungen des Systems *n*-Pentan/*o*-Xylol. Die beiden Zusammensetzungen beziehen sich auf Tab. 1.



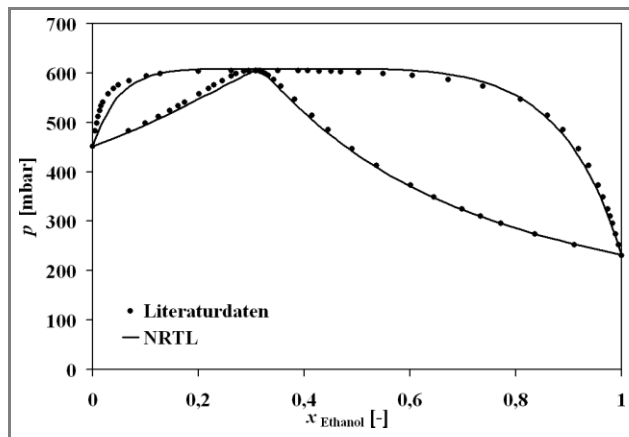
**Abbildung 4.** Verläufe der Minima für alle drei Zusammensetzungen des Systems *n*-Hexan/Ethanol. Die Zusammensetzungen beziehen sich auf Tab. 2. Die mit I bis IV gekennzeichneten Parametersätze aus der Regression der ersten Zusammensetzung wurden für eine Sensitivitätsstudie herangezogen.



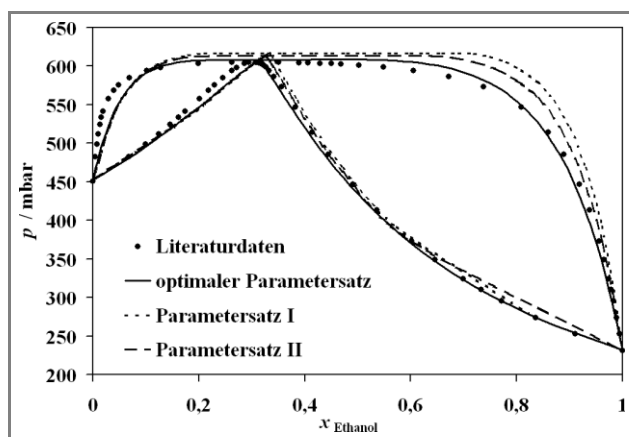
**Abbildung 5.** Isobares Gleichgewichtsdiagramm von *n*-Pentan und *o*-Xylol bei 940 mbar. Die Berechnung erfolgte über die NRTL-Gleichung, die Gasphase wurde nach Redlich, Kwong und Soave korrigiert. Die Daten wurden an der Hochschule Nürnberg vermessen.



**Abbildung 6.** Isobares Gleichgewichtsdiagramm von *n*-Hexan und Ethanol bei 1013 mbar. Die Berechnung erfolgte über die NRTL-Gleichung, die Gasphase wurde nach Redlich, Kwong und Soave korrigiert. Die Messdaten sind der Literatur [10] entnommen.



**Abbildung 7.** Isothermes Gleichgewichtsdiagramm von *n*-Hexan und Ethanol bei 318,15 K. Die Berechnung erfolgte über die NRTL-Gleichung, die Gasphase wurde nach Redlich, Kwong und Soave korrigiert. Die Messdaten sind der Literatur [11] entnommen.



**Abbildung 8.** Isothermes Gleichgewichtsdiagramm von *n*-Hexan und Ethanol bei 318,15 K. Sensitivitätsstudie bezüglich des Einflusses der Wechselwirkungsparameter auf das Phasengleichgewicht. Die Parametersätze I und II aus Abb. 4 werden mit dem optimalen Parametersatz sowie den Messdaten aus [11] verglichen.

## 5 Zusammenfassung

Die Beschreibung von Phasengleichgewichten benötigt verlässliche Wechselwirkungsparameter gängiger Aktivitätskoeffizientenmodelle. Als Alternative zu den üblichen Siedegleichgewichtsmessungen steht, wir hier gezeigt, auch die Auswertung von Dampfdruckdaten binärer Mischungen zur Verfügung. Die experimentellen Daten werden hierzu mit berechneten Daten zur Übereinstimmung gebracht, indem binäre Wechselwirkungsparameter so lange verändert werden, bis die Quadratsumme der Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Dampfdrücken minimal ist. Für eine eindeutige Bestimmung von Wechselwirkungsparametern ist die Wiederholung der Prozedur bei mindestens einer weiteren Zusammensetzung der flüssigen Mischung Voraussetzung. Die Validität dieser Methoden demonstrieren hier zwei binäre Systeme. Hierzu wurden die Wechselwirkungsparameter durch Anpassung der NRTL-Gleichung an gemessene Dampfdruckdaten berechnet und zur Berechnung von Siedediagrammen verwendet. Diese wurden anschließend Literaturdaten bzw. einem experimentellen Siedediagramm gegenübergestellt. Selbst im Fall des Systems mit stark nicht-idealem Verhalten (Azeotrop) zeigte sich eine sehr gute Übereinstimmung.

Während bei der konventionellen Methode (Siedegleichgewichte) zahlreiche Proben von Sumpf und Kondensat mit Analysemethoden (GC oder Brechungsindex u. ä.) untersucht werden müssen, ist bei der hier vorgestellten Methode einzig die genaue Messung des Dampfdruckes über einen eingeschränkten Temperaturbereich sowie die Kenntnis über die Anfangszusammensetzung erforderlich.

**Prof. Dr.-Ing. E. Aust**

([eberhard.aust@ohm-hochschule.de](mailto:eberhard.aust@ohm-hochschule.de)),

**Prof. Dr. K.-H. Jacob,**

**T. Knorr,**

Fakultät Angewandte Chemie, Georg-Simon-Ohm Hochschule, Wassertorstraße 11, D-90489 Nürnberg, Germany;

**M. Schindler,**

AlzChem Trostberg GmbH, Dr.-Albert-Frank-Straße 32, D-83308 Trostberg, Germany.

## Formelzeichen

$A_{ij}$ [cal · mol <sup>-1</sup> ]	Parameter der NRTL-Gleichung
$g^E$ [J · mol <sup>-1</sup> ]	Gibbsche Exzessenthalpie
$h^E$ [J · mol <sup>-1</sup> ]	Mischungsenthalpie

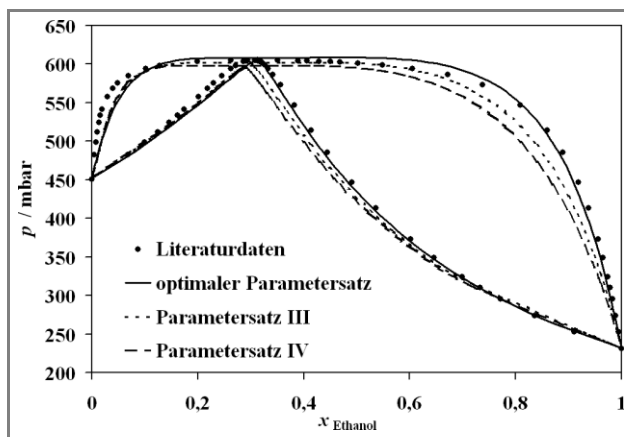
$p$	[Pa]	Druck
$p_i$	[Pa]	Partialdruck
$p_i^*$	[Pa]	Dampfdruck
$R$	[J · mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	Universelle Gaskonstante
$T$	[K]	Temperatur
$v_i'$	[m <sup>3</sup> mol]	Molvolumen der Flüssigkeit
$x_i$	[mol <sub>i</sub> · mol <sup>-1</sup> ]	Molanteil in der flüssigen Phase
$y_i$	[mol <sub>i</sub> · mol <sup>-1</sup> ]	Molanteil in der gasförmigen Phase

### Griechische Buchstaben

$\phi_i$	[-]	Fugazitätskoeffizient
$a_{ij}$	[-]	Parameter der NRTL-Gleichung
$\gamma_i$	[-]	Aktivitätskoeffizient

### Abkürzungen

VLE	vapor/liquid equilibrium (Dampf/Flüssig-Gleichgewicht)
LLE	liquid/liquid equilibrium (Flüssig/Flüssig-Gleichgewicht)



**Abbildung 9.** Isothermes Gleichgewichtsdiagramm von *n*-Hexan und Ethanol bei 318,15 K. Sensitivitätsstudie bezüglich des Einflusses der Wechselwirkungsparameter auf das Phasengleichgewicht. Die Parametersätze III und IV aus Abb. 4 werden mit dem optimalen Parametersatz sowie den Messdaten aus [11] verglichen.

$Tpxy$  Temperatur, Druck und Zusammensetzung in der Flüssig- und Gasphase

## Literatur

- [1] J. Gmehling, B. Kolbe, *Thermodynamik*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim 1992.
- [2] H. Renon, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1968**, *14* (1), 135.
- [3] J. R. Rarey-Nies, D. Tiltmann, J. Gmehling, *Chem. Ing. Tech.* **1989**, *61* (5), 407.
- [4] J. D. Raal, *Phase equilibria, measurement and computation*, Taylor & Francis, Washington DC **1998**.
- [5] I. von Buchholz, K. Schnitzlein, *Chem. Ing. Tech.* **2008**, *80* (10), 1557.
- [6] J. A. Barker, *Aust. J. Chem.* **1953**, *6*, 207.
- [7] H. Wolff, A. Hoepfner, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 149.
- [8] A. Skrzecz, A. Maczynski, *Pol. J. Chem.* **1981**, *55* (4), 905.
- [9] W. Schäfer, H. Stage, *Chem. Ing. Tech.* **1949**, *21* (21/22), 418.
- [10] H. Eduard, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1989**, *54* (4), 839.
- [11] J. Gmehling et. al., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, DECHEMA Chemistry Data Series, DECHEMA, Frankfurt/Main, **1979**.
- [12] G. Soave, *Chem. Eng. Sci.* **1972**, *27*, 1197.
- [13] J. E. Sinor, J. H. Weber, *J. Chem. Eng. Data* **1960**, *5* (3), 243.
- [14] S. J. O'Shea, R. H. Stokes, *J. Chem. Thermodyn.* **1986**, *18*, 691.
- [15] L. S. Kudryavtseva, M. P. Susarev, *J. Appl. Chem. USSR* **1963**, *36* (7), 1419.
- [16] E. A. Dudka, *Diplomarbeit*, Georg-Simon-Ohm Hochschule Nürnberg **2008**.
- [17] [www.chemstations.de](http://www.chemstations.de) **2009**.
- [18] H. Röck, L. Sieg, *Z. Phys. Chem.* **1955**, *3*, 355.