

Erarbeitung eines wissensbasierten Systems für die Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten



Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)
der Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Steffen Jung
geb. am: 19.12.67 in: Karl-Marx-Stadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. habil. Dieter A. Lempe
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Jochen Winkelmann
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Jürgen Gmehling

Halle (Saale), Juli 2002

urn:nbn:de:gbv:3-000003820

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003820>]

Diese Arbeit wurde am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Prozeßgrundlagen des Fachbereichs Ingenieurwissenschaften der Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg angefertigt.

Ich möchte all jenen danken, die mich während der Durchführung meiner Promotion begleitet, tatkräftig unterstützt und immer wieder motiviert haben, um die vorliegende Arbeit mit Erfolg abzuschließen.

Ganz besonders ist dieser Dank meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. D. A. Lempe gewidmet, der mir in vielen anregenden Diskussionen die Problematik der modellmäßigen Behandlung von Mischphasensystemen näherbrachte und jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand.

Großer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Hradetzky, der bereits während der ersten Studiensemester in mir das Interesse an der programmtechnischen Umsetzung naturwissenschaftlich – technisch - mathematischer Aufgabenstellungen weckte.

Herrn Prof. K.-H. Simmrock danke ich für die Möglichkeit während eines Studienaufenthaltes am Lehrstuhl Technische Chemie A der Universität Dortmund die Grundlagen wissensverarbeitender Systeme erlernen zu können und aktiv an der Entwicklung des heuristisch-numerischen Systems SEMPert teilhaben zu dürfen.

Ich danke Herrn Dr. E. Stiebing für die Unterstützung und gute Zusammenarbeit bei der Weiterentwicklung des Programmsystem FITHMO.

Steffen Jung

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation und Zielstellung.....	7
2. Grundlagen wissensbasierter Systeme.....	12
2.1 Klassischer Aufbau wissensbasierter Systeme.....	13
2.2 Wissensrepräsentation mit Produktionsregeln.....	14
2.3 Verarbeitung von Wissen.....	15
2.4 Behandlung von Unsicherheiten.....	15
3. Konzeption eines wissensbasierten Systems für die Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten.....	18
4. Bereitstellung von Gemischdaten.....	23
4.1 Datenbank für experimentelle kritische Mischungspunkte binärer Systeme.....	23
4.2 Vorhersage auf Basis von Gruppenbeitragsmethoden.....	25
4.3 Vorhersage auf Basis des HILDEBRAND/SCATCHARD/FLORY-Modells.....	25
4.3.1 Original HSF-Modell.....	27
4.3.2 Parameterkorrelation mit Reinstoffdaten.....	27
4.3.3 Parameterkorrelation mit Gemischdaten.....	27
4.3.4 Verwendung von Azeotropdaten als Modellparameter.....	29
4.3.5 Grenzaktivitätskoeffizienten als Modellparameter.....	29
4.3.6 Vorhersage kritischer Mischungstemperaturen mit dem WEIMER/PRAUSNITZ-modifizierten-HSF-Modell.....	30
4.4 Methodenbewertung.....	32
5. Eigenschaftsvorhersage – Abschätzung des Mischungsverhaltens binärer Systeme...36	36
5.1 Auswertung experimenteller Informationen über das Mischungsverhalten.....	37
5.1.1 Löslichkeitsdaten.....	37
5.1.2 Mischbarkeitstabellen.....	37
5.2 Auswertung kritischer Mischungstemperaturen.....	38
5.3 Auswertung mit Hilfe empirischer und halbempirischer Zusammenhänge.....	38
5.3.1 »Miscibility Numbers«.....	38
5.3.2 Vorhersage auf Basis von Löslichkeitsparametern.....	39
5.3.3 Vorhersage auf Basis von Grenzaktivitätskoeffizienten.....	39
5.3.4 Vorhersage auf Basis von Strukturinformationen.....	41
5.3.4.1 Klassifikation nach EWELL, HARRISON und BERG.....	41
5.3.4.2 Klassifikation nach SNYDER.....	43
5.4 Methodenbewertung.....	44
6. Modellmäßige Behandlung der Phasengleichgewichte binärer, ternärer und höherer Systeme.....	49
6.1 Bereitstellung von Löslichkeitsdaten für die Parameteranpassung.....	51
6.1.1 Datenbankrecherche.....	52
6.1.2 Berechnungsmethoden.....	53
6.1.3 Hinweise zur Auswahl und Anwendung experimenteller Bestimmungsmethoden.....	53
6.2 Empirische Behandlung ternärer Systeme.....	54
6.3 Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes.....	54
6.4 Anwendung von Gruppenbeitragsmethoden zur kompletten Darstellung von Mischungslücken.....	54

6.5 Kombination gegenseitiger Löslichkeiten mit unterschiedlichen Datenarten.....	55
6.6 Thermodynamisch konsistente Behandlung von Phasengleichgewichten.....	56
6.6.1 Modifizierte WILSON-Gleichung.....	57
6.6.2 Durchführung der Parameteranpassung für binäre Systeme unter besonderer Berücksichtigung von LLE.....	66
6.6.3 Durchführung der Parameteranpassung für binäre Systeme unter besonderer Berücksichtigung von LLE und VLE-Daten.....	69
6.7 Modellmäßige Berechnung der Phasengleichgewichte höherer Systeme auf Basis binärer Modellparameter.....	70
7. Gleichgewichtsberechnung: Generalisierte Behandlung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten.....	73
7.1 Charakterisierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Stoffsystemen.....	73
7.2 Berücksichtigung unterschiedlicher Phasengleichgewichte.....	76
7.3 Allgemeiner Gleichgewichtsalgorithmus.....	78
7.4 Generalisierte Initialisierung für beliebige Gleichgewichtsaufgaben.....	80
7.5 Berechnungsvarianten mit definierter Variation unabhängiger Globalstoffmengenanteile.....	83
8. Ein wissensbasiertes System zur Modellierung polynärer Mehrphasengleichgewichte	87
8.1 Prinzip der Datenbereitstellung.....	89
8.2 Bereitstellung von Reinstoff- und Gemischeigenschaften.....	93
8.3 Bereitstellung von Phasengleichgewichtseigenschaften.....	93
8.4 Daten- und Ergebnispräsentation.....	96
8.5 Anwendungsbeispiele.....	100
8.5.1 Vorhersage des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts im System Wasser - Tetrahydrofuran - Phenol.....	101
8.5.2 Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte zur Extraktion von Aceton, Ethanol, n-Butanol mit 2-Ethylhexanol aus wässrigen Lösungen.....	104
9. Zusammenfassung.....	109
10. Literaturverzeichnis.....	113
 Anhang	
A1. Berechnung des unpolaren Anteils des Löslichkeitsparameters nach dem Homomorph-Prinzip.....	A2
A2. Regeltexte	A3
A2.1 Vorhersage von Mischbarkeit.....	A3
A2.2 Vorhersage von partieller Mischbarkeit.....	A4
A3. Hinweise zur Anwendung experimenteller Bestimmungsmethoden.....	A6
A4. Tabellen.....	A13
A5. Abbildungen.....	A18
A6. Programm- und Bibliotheksverzeichnis.....	A36

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen:

CAPE	- Computer Aided Process Engineering
C _n	- Kohlenwasserstoff mit n Gliedern
DDB	- Dortmunder Datenbank
DETERM	- DECHEMA Thermophysical Database
DIPPR	- Design Institute for Physical Property Data
DMF	- N, N-Dimethylformamid
ECH	- Ethylcyclohexan
EHB	- EWELL/HARRISON/BERG
EOS	- Zustandsgleichung (Equation of State)
GAK	- Grenzaktivitätskoeffizient
HS	- HILDEBRAND/SCATCHARD
HSF	- HILDEBRAND/SCATCHARD/FLORY
IDS	- International Data Series
KMP	- Kritischer Mischungspunkt
KMT	- Kritische Mischungstemperatur
KWS	- Kohlenwasserstoff
LLE	- Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht
MCH	- Methylcyclohexan
MCP	- Methylcyclopentan
MDB	- Merseburger Datenbank
NMC	- N-Methyl- ϵ -caprolactam
PCD	- Pure Component Database
VLE	- Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht
VLLE	- Dampf-Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht
WP	- WEIMER/PRAUSNITZ
XPS	- Expertensystem

Symbole:

a	- Aktivität
A, \dots, I	- Regressionskoeffizienten
CF	- Sicherheits- oder Bestimmtheitsfaktor (Certainty Factor)
f	- Aktivitätskoeffizient
G	- Molare freie Enthalpie
H	- Molare Enthalpie
k	- Löslichkeitskonstante
K	- Verteilungskoeffizient
l	- FUNK/PRAUSNITZ-Parameter
MB	- Vertrauensfaktor (Measures of Believe)
MD	- Mißtrauensfaktor (Measures of Disbelief)
p	- Druck
R	- Molare Gaskonstante
S	- Molare Entropie
T	- Thermodynamische Temperatur
V	- Molares Volumen
x	- Stoffmengenanteil

z	- Kompressibilitätsfaktor
Z	- Molare Zustandsgröße

Griechische Symbole

η	- Phasenstoffmengenanteil
π	- Osmotischer Druck
τ	- Polarer Anteil am Löslichkeitsparameter
ψ	- Induktionsparameter
ω	- Azentrischer (PITZER-) Faktor
ϑ	- CELSIUS-Temperatur
ϱ	- Dichte
φ	- Fugazitätskoeffizient
Φ	- Volumenbruch
Ψ	- Wichtungsfaktor
α	- non randomness-Parameter
α	- Trennfaktor
δ	- Löslichkeitsparameter
λ	- Unpolarer Anteil am Löslichkeitsparameter

Hochgestellte Indizes

(∞)	- Bezugszustand der ideal verdünnten Lösung
(0)	- Global-, über alle Phasen
(p)	- Phasenindex
(q)	- Bezugsphase
E	- Exzeßgröße
id	- Ideal
L	- Flüssigkeitsphase
S	- Feststoffphase
V	- Dampfphase

Tiefgestellte Indizes

O_i	- reine Komponente i
aliph	- aliphatisch
arom	- aromatisch
az	- azeotrop
ber	- berechnet
cycl	- cyclisch
exp	- experimentell
∞i	- Komponente i in unendlicher Verdünnung
i, j	- Kennzeichnung der Komponenten im Gemisch
korr	- korreliert
kr	- kritisch
N	- NERNST
orig	- original
red	- reduziert
r	- resultierend

1. Motivation und Zielstellung

Moderne Methoden für die Entwicklung, das Design und die Optimierung verfahrenstechnischer Anlagen, als auch für deren Simulation werden heute zunehmend durch die Nutzung sogenannter CAPE-Anwendungen geprägt. CAPE (Computer Aided Process Engineering) impliziert dabei die Nutzung des Computers bzw. computerbasierter Technologien für die Modellierung verfahrenstechnischer Prozesse [1]. Öffentlich geförderte CAPE-Projekte [2, 3] unterstützen die Konsolidierung von Forschungsergebnissen sowie den Technologietransfer zum Endbenutzer. Sie verdeutlichen das Bestreben zu einer breit angelegten praktischen Nutzung informationstheoretischer Erkenntnisse in der Entwicklung und Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse. Die aktuelle CAPE-Forschung zielt auf die Schaffung einer verbesserten Modellierungstechnologie hin, deren Einsatz nicht nur auf die Prozeßentwicklung, auf das Anlagendesign oder die Prozeßführung beschränkt bleibt, sondern auch zur Entwicklung neuer Prozesse führt.

Eine entscheidende Voraussetzung für die effektive Lösung von CAPE-Problemen ist, daß die modellmäßige Beschreibung des Zustandsverhaltens am Prozeß beteiligter Stoffströme in zuverlässiger Weise mittels computerbasierter Methoden gesichert ist. Erforderlich ist eine schnelle Verfügbarkeit qualitativer und quantitativer Reinstoff- und Gemischeigenschaften. Aufgrund ihrer besonderen Bedeutung für die Stofftrennung steht die Bereitstellung von Phasengleichgewichtseigenschaften hier im Mittelpunkt.

Die dafür zur Anwendung kommenden Modelle sind nach wie vor nicht durchgängig in der Lage, das reale Phasengleichgewichtsverhalten eines Gemisches für große Temperatur- und Druckintervalle a priori anzugeben. Deshalb werden für die Stoffdatenbereitstellung parameterbehaftete Modelle genutzt, die in einem umfangreichen Modellierungsprozeß angepaßt werden müssen. Wegen ihrer Komplexität muß diese Anpassung im Vorfeld von Prozeßberechnungen erfolgen, damit CAPE-Anwendungen wie ASPEN PLUS (Aspen Technology, Inc.) oder CHEMCAD (Chemstations Inc.) auf verifizierte Stoffdatenmodelle als Berechnungsbasis zurückgreifen können.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Grundlagen für ein Werkzeug zu entwickeln, das die im Rahmen der Stoffdatenmodellierung anfallenden Aufgaben umfassend behandelt und darüber hinaus in Entscheidungsfragen unterstützend wirkt. Dabei bedarf es einer Vielzahl von Lösungsansätzen, um nachfolgend beschriebene Problematiken erfolgreich aufzugreifen:

- In der Literatur werden zahlreiche Parametermodelle beschrieben. Die Auswahl und ihre Anwendung in der Praxis gestaltet sich in der Regel jedoch schwierig, da zwischen unterschiedlichen Modellen und Modifikationen zu wählen ist. Die Vielzahl der zu berücksichtigenden Faktoren wie Adäquatheit des Modells, Verfügbarkeit von Ausgangsdaten, Regeln für die Parameteranpassung, mathematische Stabilität sowie Prozeßbedingungen ist so komplex, daß die Auswahl und Anwendung eines Modells sehr spezifische Kenntnisse erfordert und ausreichend viele Erfahrungen auf dem Gebiet der Parameteranpassung voraussetzt. Eine effektive Modellanwendung und die Ausschöpfung des Potentials ist deshalb meist nur Experten vorbehalten.
- Wegen ihrer Eignung zur Vorhersage der Eigenschaften von Mehrkomponentensystemen allein auf Basis binärer Wechselwirkungen stehen physikalisch motivierte halbempirische Zustandsgleichungen beziehungsweise Exzeßmodelle im Mittelpunkt des Interesses. Die

den Modellen eigenen Modellparameter können aus unterschiedlichen, das Phasengleichgewicht charakterisierenden Datenarten gewonnen werden. Dabei ist jedoch einerseits die Auswahl der Daten, mit denen eine adäquate Beschreibung des Phasengleichgewichts erfolgen kann, nicht unproblematisch. Andererseits ist oft unklar, zu welchem Ergebnis die Anpassung anhand der ausgewählten Datenarten führt.

- Prinzipiell ist eine Modellierung mit einem Minimum an experimentellen Daten, aber einem Maximum an Zuverlässigkeit und Information wünschenswert. In der Regel verbirgt sich dahinter ein Widerspruch, da bei ausreichender mathematischer Flexibilität des Modells, die Qualität der Vorhersage mit zunehmender Anzahl Stützstellen steigt beziehungsweise mit abnehmender Anzahl an Stützstellen sinkt. Darüber hinaus ist die Auswahl geeigneter Stützstellen von Bedeutung.
- Die Datensituation in den frühen Planungsphasen verfahrenstechnischer Prozesse ist häufig unzureichend. Es muß dann auf einfache Abschätzmethoden zur Eigenschaftsvorhersage zurückgegriffen werden können. Daraus entsteht ein Konflikt zwischen der Einfachheit der Methoden und der geforderten Vorhersagesicherheit. Es ist notwendig, die Anwendungsgrenzen solcher Abschätzmethoden zu klären und zu berücksichtigen.
- Die Modellierung von Phasengleichgewichten mit Beteiligung von zwei flüssigen Phasen ist mit einer Reihe von Problemen verbunden, wie sie von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten nicht bekannt sind. Sie führen dazu, daß schematische Standardauswertungen zur Bestimmung von Modellparametern wie bei den VLE im allgemeinen nicht möglich sind. Um so wichtiger ist die Zusammenfassung gewonnener Erfahrungen und die Ableitung einer hierarchisch strukturierten Strategie, nach der die Bearbeitung und kritische Bewertung von experimentellen LLE-Daten bis hin zu den modellierten Gleichgewichtsdaten vorgenommen werden kann.
- Moderne Programme zur Berechnung beliebiger Phasengleichgewichte auch mit mehr als zwei Phasen müssen mit verschiedenartigen Aufgabenstellungen bezüglich der Vorgabe am Gleichgewicht beteiligter Größen wie Zusammensetzungen, Phasenmengenanteile, Temperatur und Druck umgehen können. Als Standardaufgaben sind hier Siede- Taupunkts- und Flashberechnungen zu nennen. Darüber hinaus spielen aber auch Aufgabenstellungen mit definierter Vorgabe von Konzentrationsverhältnissen in Mehrkomponenten-Mehrphasensystemen eine Rolle. Die erforderliche Festlegung der Randbedingungen, unter denen die Aufgabenstellung lösbar ist, ist insbesondere bei den Mehrphasengleichgewichten ohne spezielles Fachwissen nicht möglich. Notwendig ist hier eine standardisierte Betrachtungsweise möglicher Berechnungsvarianten, um Fehler bei der Einhaltung des Phasengesetzes beziehungsweise der Initialisierung der Berechnungsalgorithmen zu vermeiden.
- Zur Erhöhung der Effizienz und Variabilität von Stofftrennprozessen können vorteilhaft selektiv wirkende Zusatzkomponenten zum Einsatz kommen. Dabei spielt zunächst für die Auswahl geeigneter Komponenten die Kenntnis des Mischungsverhaltens eine besondere Rolle und muß bereits auf früher Planungsstufe mit einfachen Mitteln abschätzbar sein. Sie ist sowohl zur gewollten Vermeidung von Mehrphasigkeit als auch zur gezielten Nutzung des heterogenen Bereichs für die Stofftrennung von Bedeutung.

- Bei der Berechnung von Gleichgewichten mit Beteiligung zweier Flüssigkeitsphasen bleiben des öfteren Lösungen aus, und es ist nicht immer leicht erkennbar, ob dieser Effekt der Homogenität des Systems, einem mathematischen Versagen oder falschen Randbedingungen zuzuordnen ist. Generell ist für den Einsatz bekannter Gleichgewichtsalgorithmen die Kenntnis der Phasenanzahl notwendig, weshalb die das Verhalten beschreibenden Eigenschaften der Komponenten über den gesamten Bereich der Systemvariablen Temperatur und Druck bekannt sein müssen. Daher muß auch für die Modellierung und die Berechnung von Phasengleichgewichten das Mischungsverhalten der Systemkomponenten überprüfbar sein.

Als ein geeignetes Mittel, um die oben genannten Probleme aufzuarbeiten und zu lösen, werden wissensbasierte Verarbeitungsstrategien betrachtet. Mit ihrer Hilfe kann Wissen zahlreicher heterogener Quellen erfaßt und in programmierbare Strukturen überführt werden. In Form eines wissensbasierten Systems werden Grundlagen erarbeitet, um die genannten Problemstellungen in geschlossener Weise bearbeiten zu können.

Zurückgegriffen werden kann dabei auf Lösungsansätze aus der Literatur. Ein erster Prototyp für eine wissensbasierte Auswahl von thermodynamischen Modellen ist das System CONPHYDE (**CON**sultant for **PHY**sical property **DEC**isions) [4]. Es unterstützt einen Ingenieur bei der Auswahl einer geeigneten VLE-Berechnungsmethode für die Durchführung unterschiedlicher Prozeßberechnungen. Mit Hilfe von 37 heuristischen Regeln kann CONPHYDE die Auswahl zwischen neun Aktivitätskoeffizientenmodellen und sechs Zustandsgleichungen treffen. Basierend auf einer interaktiv-diagnostischen Methode generiert es durch Frage-Antwort-Sequenzen Lösungsvorschläge. Es ist in der Lage, mit Unsicherheiten der Eingabedaten umzugehen und Hinweise zu wesentlichen Beeinflussungsmöglichkeiten des Suchprozesses durch Angabe zusätzlicher Informationen zu geben.

GANI und O'CONNELL [5] stellen ein wissensbasiertes System zur Auswahl thermodynamischer Modelle vor. Es unterscheidet sich durch eine andere strukturelle Herangehensweise an das Problem und durch einen viel umfassenderen Satz an behandelten Eigenschaften und Anwendungen. Als Startinformationen werden Problemtyp, Art und Anzahl der Komponenten, Systemgrößen wie Druck und Temperatur und die interessierenden Phasen verwendet. Aus diesen Informationen wird ein Satz von Indizes generiert, der mit den vorzuschlagenden thermodynamischen Modellen, Vorhersageproblemen und Mischungstypen korrespondiert. Bestandteile der so aufgebauten Modellmatrix sind unter anderem Berechnungsmodelle für Destillationsaufgaben, Flüssigkeits-Flüssigkeits-Extraktion, Gasabsorption, Siedepunkt-, Dichte-, Enthalpie-, Aktivitätskoeffizienten-, Fugazitätskoeffizienten-, Oberflächenspannungs- und Viskositätsberechnungen.

Ein sehr umfassendes wissensbasiertes Konzept für die Auswahl von Korrelationsmethoden für die Durchführung von Prozeßberechnungen entwickelten PARANJAPPE und KUDCHADKER [6]. Beispielhaft wird anhand der Entwicklung des Prototyps CHOCOVALE (**CHO**ice of **CO**rrelation for **V**apor-**L**iquid **E**quilibrium computations) die systematische Analyse einer Wissensdomäne im thermodynamischen Bereich demonstriert. CHOCOVALE differenziert zwischen 6 Typen von Prozeßberechnungen (z. B. Reaktion, Destillation, Absorption, Wärmeaustausch, Energiebilanz). Es nutzt ein Minimum an Informationen, die ein typischer Nutzer über ein Mischsystem besitzt. Mit Hilfe von Daten über das Gemisch und die Reinstoffe sowie entsprechender Regeln versucht CHOCOVALE das Gemisch bezüglich seiner Abwei-

chung von der Idealität, des Mischungsverhaltens und der Prozeßbedingungen zu klassifizieren. Es versucht auch, Informationen über die erforderliche Genauigkeit und Berechnungsgeschwindigkeit durch Anwendung von Regeln über die Sensitivität des Prozesses gegenüber VLE-Berechnungen und der Anzahl von Berechnungen innerhalb einer Prozeßsimulation zu berücksichtigen. Dem Konzept von Sicherheits- oder Bestimmtheitsfaktoren ähnlich, wird von den Autoren die Bedeutung von Entscheidungskriterien durch ein Wichtungsschema zum Ausdruck gebracht. Durch Zuweisung von Zahlen wird die relative Bedeutung der unterschiedlichen Kriterien angezeigt. Die Summe dieser Zahlen kann als Indikator für die Anwendbarkeit einer vorgeschlagenen Methode gelten.

Die drei skizzierten Systeme demonstrieren die Herangehensweise an die Entwicklung wissenschaftlicher Systeme für die thermodynamische Modellauswahl. Ihr Schwerpunkt liegt inhaltlich jedoch auf der Auswahl von Modellen zur Durchführung von Prozeßberechnungen beziehungsweise auf der Durchführung der Berechnung selbst. Für die in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden Betrachtungen zur Stoffdatenbereitstellung und damit auch zur Durchführung der Modellierung von Phasengleichgewichten werden keine Anhaltspunkte geliefert.

Vielversprechendere Ansätze wissenschaftlicher Systeme für die Stoffdatenbereitstellung stellen dagegen die Service-Systeme SOLPERT und AZEOPERT [7 - 9] sowie SEMPERT [10] als Bestandteile einer heuristisch-numerischen Prozeßsynthese [11] dar. In diesem Zusammenhang werden Möglichkeiten der wissenschaftlichen Auswahl von Hilfsstoffen für die Extraktiv- und Azeotropdestillation von FRIED [7], KIM [8] und BIEKER [9] mit den Beratungssystemen SOLPERT und AZEOPERT geliefert. AZEOPERT faßt speziell Methoden zur Abschätzung azeotropen Verhaltens und der Trennung engsiedender Gemische zusammen.

Das im Rahmen eines AIF-Projektes entwickelte heuristisch-numerische Beratungssystem SEMPERT [10] stellt die derzeit umfangreichste Sammlung von Methoden und Werkzeugen zur Ermittlung und Bewertung von Reinstoff- und Gemischeigenschaften dar. Es zeigt die Systematik und Fülle entwickelter Stoffdatenmodelle zusammengefaßt unter einer einheitlichen Bedienungsoberfläche. Anhand sogenannter K.-o.-Kriterien wird jede Schätzmethode zur Ermittlung eines Stoffwertes auf ihre Durchführbarkeit getestet. Dabei werden Verfügbarkeit notwendiger Eingangsdaten (z. B. Modellparameter), grundsätzliche Anwendbarkeit der Methode auf das vorliegende Problem und Gültigkeit der Randbedingungen wie Systemtemperatur, -druck oder -zusammensetzung durch das System kontrolliert. Anschließend wird die Güte der Schätzmethode anhand des ermittelten Berechnungsweges bestimmt. Neben den genannten Merkmalen stellt SEMPERT Schnittstellen zu bekannten Stoffdatenbanken (DE-THERM – DECHEMA Thermophysical Database; DDB-Reinstoffe – Reinstoffdaten der Dortmunder Datenbank; ASPEN-DIPPR – Design Institute for Physical Property Data; ASPEN-PCD – ASPEN Pure Component Database; MDB – Merseburger Datenbank für thermophysikalische Reinstoffdaten) und Prozeßsimulatoren (ASPEN PLUS) her.

Mit SEMPERT steht demnach ein System zur Verfügung, das geeignete Mechanismen für die Stoffdatenberechnung enthält, das durch zahlreich implementierte Modelle die Verfügbarkeit von Stoffdaten sicherstellt und das komplexe Berechnungen über mehrere Ebenen automatisch durchführen kann. Mit Maßgabe einer generalisierten Behandlung der Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasengleichgewichten erscheint jedoch die Aufarbeitung und Strukturierung der Wissensdomäne noch immer als unzureichend. Es werden keine weiterführenden Ratschläge z. B. zur Modellparameteranpassung, deren Auswirkungen auf Be-

rechnungen mit mehreren Komponenten und Phasen, zur Berücksichtigung von Stabilitätsbedingungen oder zur Durchführung von Gleichgewichtsberechnungen sowohl in bezug auf beliebige Komponenten- und Phasenanzahlen, als auch in bezug auf Aufgabenstellungen mit definierter Vorgabe am Gleichgewicht beteiligter Größen gegeben.

Um diese Aufgaben im Rahmen der Modellierung möglichst weiträumig und mit Blick auf den Transfer in ein Computersystem zu erfassen, bedarf es zunächst einer systematischen Gesamtdarstellung der Modellierung. Damit wird die Basis für ein modular aufgebautes Werkzeug geschaffen, um die umrissenen Probleme innerhalb eines Gesamtsystems mit Hilfe computerbasierter Methoden bearbeiten zu können. Neben üblichen numerischen Algorithmen zur Berechnung von Stoffdaten, soll neben Fakten- und Regelwissen auch Erfahrungswissen im System berücksichtigt werden. Dadurch wird im Fall fehlender Modelle und Daten die Aussagefähigkeit des Systems sichergestellt. Der Berücksichtigung von Unsicherheiten, die z. B. durch fehlerbehaftetes Datenmaterial, durch unzureichende Modellvorstellungen oder durch nur vages Wissen bedingt sind, wird dabei eine gesonderte Bedeutung beigemessen. Aufgrund von Erfahrungswissen kristallisieren sich aber auch Durchführungsbestimmungen heraus, die in Form von Entscheidungsplänen und Flußdiagrammen zum Regelwerk zur Steuerung des Gesamtsystems beitragen.

Unter Einbeziehung von Berechnungsmethoden zur Entscheidungsfindung, wird das aufbereitete Wissen in ein eigenständiges heuristisch-numerisches Gesamtsystem implementiert, das inhaltlich an die Entwicklung von SEMPART anknüpft und den da gewählten Ansatz einer wissensbasierten Stoffdatenbereitstellung untermauert.

Schwerpunktmäßig werden Möglichkeiten der Abschätzung von Mischbarkeit binärer Systeme sowie die Durchführung von Gleichgewichtsberechnungen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Aufgabenstellungen diskutiert. Weiterhin werden für die thermodynamische Behandlung von Phasengleichgewichten Flußdiagramme entworfen, die für ausgewählte Modellansätze die Anpassung binärer Wechselwirkungsparameter im Kontext der Beschreibung binärer, ternärer und höherer Systeme unterstützen. Geeignete grafische Methoden für die Visualisierung von Zwischen- und Endergebnissen veranschaulichen die Sachverhalte in komplexen Phasengleichgewichten und bilden damit ein wesentliches Element im Modellierungsprozeß.

Mit der vorliegenden Arbeit sollen Grundlagen für ein praktisches Werkzeug geschaffen werden, daß das äußert komplexe, durch eine Vielzahl von Einzelmethoden geprägte, oft sehr abstrakt erscheinende Gebiet der Stoffdatenmodellierung auf möglichst einfache, einheitliche und auch anschauliche Weise dem verfahrenstechnisch tätigen Ingenieur näherbringt und ihn damit von Problemen der Gleichgewichtsthermodynamik entlastet. Auf erster Entwicklungsebene wird es jedoch insbesondere ein Werkzeug von Experten für Experten sein, das zur Sicherung und Überprüfung von Know-How und zur Entwicklung neuer Modellvorstellungen genutzt werden kann.

2. Grundlagen wissensbasierter Systeme

Wissensbasierte Systeme (WBS) stellen einen Forschungsgegenstand dar, mit dem sich die Künstliche Intelligenz (KI) als Wissenschaftsdisziplin auseinandersetzt. Es sind Computerprogramme, die neben Faktenwissen auch mit Unsicherheiten behaftetes heuristisches und subjektives Wissen beinhalten (LÖSCHNER/MENZEL [12]). KURBEL [13] hebt sie von anderen KI- und konventionellen Programmen durch die ihnen eigene Trennung und explizite Darstellung von Wissen über ein bestimmtes Anwendungsgebiet vom allgemeinen Problemlösungswissen ab. Es wird darauf hingewiesen, daß Expertensysteme (XPS) nicht auf eine Ebene mit WBS zu stellen sind, sondern eine Teilmenge derer verkörpern (Abb. 2.1). LUNZE [14] definiert sie als WBS, durch die Fachleute auf einem speziellen Gebiet bei Entscheidungen unterstützt oder sogar ersetzt werden können.

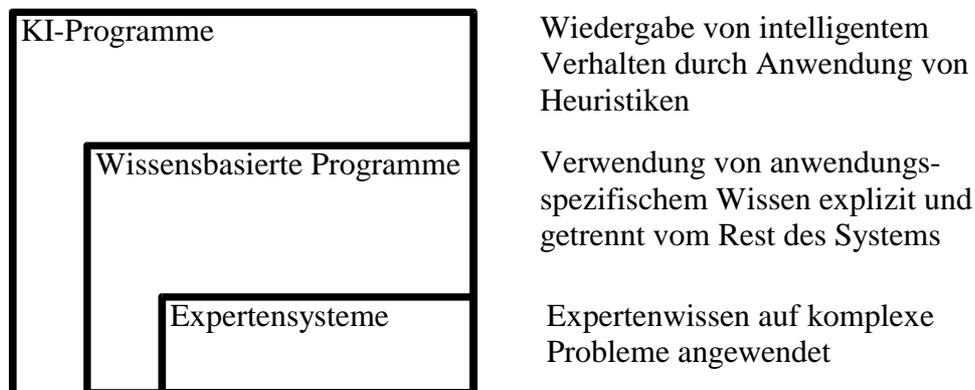


Abb: 2.1: Wissensverarbeitende Anwendungen der Künstlichen Intelligenz (nach KURBEL [13]).

Wesentliche Nutzeffekte, die mit dem Einsatz wissensbasierter Techniken verknüpft sind, werden von BLUMBERG [15] benannt. Das sind unter anderem:

- Verfügbarkeit / Verfügbarmachung von Wissen
- Transformation und Vervielfältigung von Wissen
- Sicherung von Wissen
- systematische Bestandsaufnahme von Fachwissen bzw. unternehmensspezifischem Know-how

Besonders die systematische Bestandsaufnahme von Fachwissen bedingt zunächst die Aufarbeitung schlecht strukturierter Wissensgebiete. Dabei erfolgt eine Schematisierung und Abstrahierung des Fachwissens und kann so zum Erkennen von Wissenslücken, zur Bildung neuer Modelle und Theorien beitragen. Damit eng verbunden ist die Erarbeitung von Strukturen, um in einem nächsten Schritt eine Formalisierung und Programmierung des gesammelten Wissens durchführen zu können. Der Wert wissensbasierter Systeme folgt also nicht allein aus ihrem Verwendungszweck, sondern aus der Tatsache, daß mit ihnen eine Technologie zur Verfügung steht, die Methoden für die systematische Aufarbeitung von Wissensgebieten bereitstellt. Damit sind wissensbasierte Systeme nicht nur für den vermeintlichen Nicht-Exper-

ten als Endbenutzer von Bedeutung, sondern gerade auch für den Experten zur systematischen Untersuchung und Aufarbeitung seines Wissensgebietes.

Während konventionelle Programme Daten in einer Datenbank von den Algorithmen für ihre Bearbeitung trennen, zeichnen sich WBS durch eine Trennung des in der Wissensbasis abgelegten Wissens von den Methoden der Wissensverarbeitung aus. Sie besitzen einen, in den Grundbestandteilen in der Literatur einheitlich beschriebenen Aufbau aus fünf Komponenten (Abb. 2.2).

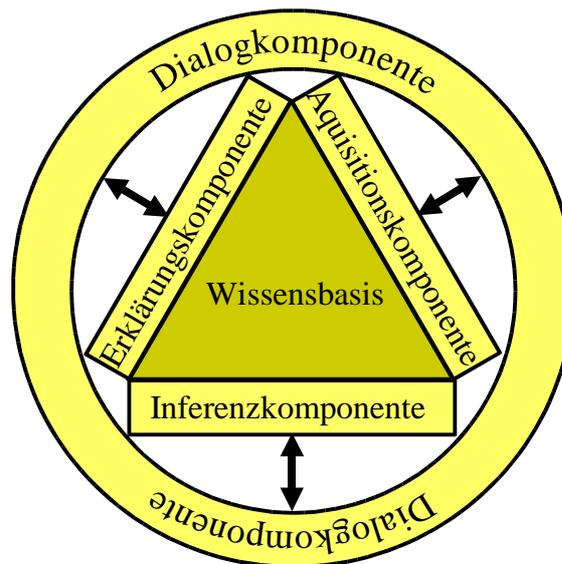


Abb. 2.2: Klassischer Aufbau wissensbasierter Systeme.

2.1 Klassischer Aufbau wissensbasierter Systeme

Die *Wissensakquisitionskomponente* erlaubt den Aufbau und die Modifizierung der Wissensbasis durch das Hinzufügen, Ändern oder Löschen von Wissensstrukturen entsprechend der für das System gewählten Darstellungsweise des Wissens. Die dazu bereitgestellten Werkzeuge können vom einfachen Texteditor zum Schreiben von Quelltext, bis zu kompliziert aufgebauten Eingabewerkzeugen reichen. Diese konvertieren beispielsweise tabellenförmig aufgezeichnetes Wissen in Strukturen, die durch das Programm verarbeitet werden können. Viele Systeme besitzen keine integrierte Aquisitions Komponente, um eine Änderung des Wissens durch den weniger qualifizierten Benutzer zu vermeiden.

Die *Wissensbasis* enthält das Wissen, mit dem eine Problembearbeitung erfolgen kann. Das Wissen kann dazu mittels unterschiedlicher Strukturen repräsentiert werden. Sehr häufig kommen hier sogenannte Produktionsregeln und Fakten zur Anwendung, deren Programmierung und Verarbeitung durch entsprechende Programmiersprachen, z. B. PROLOG, speziell unterstützt wird. Ist das Wissen in Form einheitlicher Strukturen in der Wissensbasis abgelegt, wird sie als homogen, anderenfalls als heterogen bezeichnet.

Das gespeicherte Wissen wird durch die *Inferenzkomponente* verarbeitet. Sie enthält bestimmte Strategien (Inferenzmechanismen), mit deren Hilfe eine Lösung für ein vom Benutzer behandeltes Problem generiert wird. Dabei werden Fakten die während des Lösungsprozesses

gefolgert werden, ebenfalls in der Wissensbasis - stationär oder temporär - abgelegt. HARTMANN und LEHNER [16] bezeichnen Inferenz als eine Verarbeitungsstrategie, die Fähigkeiten elementaren Denkens besitzt, aber selbst über kein Wissen verfügt. Die Inferenzkomponente bildet gemeinsam mit der Wissensbasis den Kern eines WBS.

Die *Dialogkomponente* steuert den Dialog zwischen System und Benutzer. Ihre Hauptaufgabe besteht in der Aufarbeitung der systeminternen Darstellungen des Wissens für den Benutzer, so daß es verständlich erscheint und eine Kommunikation in benutzeradäquater Form erfolgen kann. Neben Anfragen des Systems an den Benutzer ist die Dialogkomponente für eine eindeutige Benutzerführung und die Aufarbeitung der Ergebnisse des Lösungsprozesses zuständig. Um die Transparenz von Eingabeaufforderungen für den Benutzer zu sichern, ist die Kopplung der Dialogkomponente mit einer Erklärungskomponente sinnvoll.

Die Aufgaben der *Erklärungskomponente* beschränken sich nicht nur auf eine Darstellung von Hilfetexten zur Benutzerführung. Durch spezielle Protokollfunktionen ist sie in der Lage, Fragestellungen und Ergebnisse zu begründen. Benutzeranfragen werden z. B. transparenter, wenn erklärt wird, warum sie gestellt wurden. Ergebnisse sind zu verstehen, wenn aufgezeigt werden kann, wie sie gefolgert wurden. Letzterer Aspekt besitzt eine nicht zu unterschätzende Bedeutung für den Einsatz und die Akzeptanz eines Systems, z. B. als Lernprogramm. Die Notwendigkeit einer detaillierter Erklärung der Lösungsfindung sinkt mit zunehmenden Kenntnissen des Anwenders. Entsprechend sollte eine Erklärungskomponente in der Beratungsintensität variabel gestaltet sein.

2.2 Wissensrepräsentation mit Produktionsregeln

Um Wissen in Form einer Wissensbasis programmieren zu können, muß es zunächst in definierte Strukturen gebracht werden. Beispielsweise muß der Erfahrungssatz »Gleiches löst sich in Gleichem« in einen programmierbaren Ausdruck übersetzt werden. Anhand der Struktur solcher Ausdrücke wird entschieden, welche Form der Wissensrepräsentation favorisiert wird. Eine große Verbreitung haben die sogenannten Produktionsregeln erlangt. Daneben kommen weitere Darstellungsformen wie Semantische Netze, Frames oder Neuronale Netze zur Anwendung, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen wird.

Regeln besitzen den folgenden Aufbau:

WENN Bedingung **DANN** Aktion

Dabei gilt der Bedingungsteil (Prämisse) als die Voraussetzung für die Ausführung des Aktionsteils (Konklusion). Die Bedingung wird durch Tatsachen (Fakten) wiedergegeben, die durch logische Operatoren miteinander verknüpft werden können.

Beispiel 2.1:

Fakt 1: *Die Mischung ist binär.*

Fakt 2: *Die Systemtemperatur beträgt 298 K.*

Fakt 3: *Der Grenzaktivitätskoeffizient einer Komponente ist größer als 7,39¹.*

Regel 1:

WENN *die Mischung binär ist*

1 Der Wert wird in Abschn. 5 abgeleitet und erklärt.

*UND die Systemtemperatur 298 K beträgt
UND die obere kritische Mischungstemperatur 306 K beträgt.
DANN sind die Komponenten partiell mischbar.*

Regel 2:

*WENN die Mischung binär ist
UND der Grenzaktivitätskoeffizient einer Komponente größer als 7,39 ist.
DANN sind die Komponenten partiell mischbar.*

2.3 Verarbeitung von Wissen

Die Verarbeitung von Wissen erfolgt durch die Inferenzkomponente. Mit Inferenz wird hier der Prozeß der Schlußfolgerung aus Vorgaben bezeichnet. Im weiteren Sinn ist Inferenz ein rechnergestützter Algorithmus, bei dem gespeichertes Wissen auf Datenstrukturen angewendet werden kann, um plausible Ziele zu erreichen. Bei den dabei ablaufenden Schlußfolgerungsprozessen haben sich als grundlegende Kontrollmechanismen das wechselseitige Suchen durch Mustervergleich (»Patternmatching«) und Belegen (»Instantiieren«) von Variablen bewährt. Nach Vorgabe von Daten bzw. des Zieles des Schlußfolgerungsprozesses werden durch »Patternmatching«, dem Vergleich der Regeln der Wissensbasis mit den Elementen des Arbeitsspeichers, zutreffende Regeln identifiziert, freie Variablen instantiiert und als Daten in einer virtuellen dynamischen Datenbank abgelegt. Jetzt werden die Regeln der Wissensbasis mit dem aktualisierten Inhalt der dynamischen Datenbank verglichen. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis er zur Erfüllung einer Regel führt oder kein Mustervergleich mehr möglich ist.

Entsprechend erfolgt die Verarbeitung der im Beispiel 2.1 gegebenen Regeln 1 und 2 durch Vergleich der Bedingungssteile mit den Fakten 1 bis 3. Danach kann Regel 1 nicht erfüllt werden, da keine Angabe über die kritische Mischungstemperatur vorliegt. Dagegen kann Regel 2 erfüllt werden, weshalb der neue Fakt »Die Komponenten sind partiell mischbar.« der dynamischen Datenbank hinzugefügt wird und weiteren Operationen zur Verfügung steht.

2.4 Behandlung von Unsicherheiten

Ein besonderes Merkmal wissensbasierter Systeme, stellt die Möglichkeit zur Verarbeitung von mit Unsicherheiten gegebenen Wissens dar. Das Erscheinungsbild dieser Unsicherheiten ist vielschichtig. Sie treten gemäß SIMMROCK [17] z. B. auf:

- bei Beobachtung von Zufallsereignissen »meistens fiel die Zahl 5«,
- bei Experimenten und dort auftretenden Fehlern »fast immer ist das Ergebnis reproduzierbar«,
- in ungewissen Entscheidungssituationen »wenn das Ventil laut zischt, dann Druckregulierung«,
- bei unscharf zu beschreibenden Phänomenen »die Substanz ist sehr porös«,
- bei Beschreibung menschlicher Empfindungen »es ist sehr heiß«,
- in Konfliktsituationen »wenn Signal rot, dann stoppen, wenn Signal grün dann fahren (Konflikt bei gelb!)«.

In der Wissensverarbeitung in Form von Regeln kann der Umgang mit Unsicherheiten wie folgt gegliedert werden.

- **Keine Unsicherheit:**
*Die obere kritische Mischungstemperatur ist **größer als** die Systemtemperatur.*
- **Unsicherheit in den Fakten:**
*Die kritische Mischungstemperatur beträgt **ungefähr** 300 K.*
- **Unsicherheit in den Regeln:**
 - in der Prämisse
*WENN die obere kritische Mischungstemperatur **ungefähr** 300 K beträgt,
UND die Systemtemperatur 400 K beträgt,
DANN sind die Komponenten miteinander mischbar.*
 - in der Konklusion
*WENN die Differenz der Löslichkeitsparameter größer als $220 \text{ kPa}^{1/2}$ ist,
DANN sind die Komponenten **meistens** partiell mischbar.*
 - in Prämisse und Konklusion
*WENN die obere kritische Mischungstemperatur **ungefähr** 300 K beträgt,
UND die Systemtemperatur größer 300 K ist,
DANN sind die Komponenten **wahrscheinlich** miteinander mischbar.*

Eine Bewertung der mit Unsicherheiten belasteten Fakten und Regeln kann über das Konzept der Sicherheits- oder Bestimmtheitsfaktoren (CF - Certainty Factor) erfolgen. Es legt fest, in welcher Weise resultierende Sicherheiten aus der logischen Verknüpfung von Fakten oder der Verknüpfung mehrerer Regeln miteinander berechnet werden.

Dazu wird ein resultierender Sicherheitsfaktor CF_r eingeführt, der aus der Differenz eines resultierenden Vertrauensfaktors MB_r (Measure of Believe) und eines resultierenden Mißtrauensfaktors MD_r (Measure of Disbelief) nach Gl. (2.1) berechnet werden kann (vgl. [16]).

$$CF_r = MB_r - MD_r \quad (2.1)$$

Unter Annahme der Mischbarkeit zweier Substanzen müssen alle Methoden, die als Ergebnis mischbar liefern, den Vertrauensfaktor MB_r erhöhen. Alle Methoden die als Ergebnis partiell mischbar liefern, erhöhen entsprechend den Mißtrauensfaktor MD_r . Dieses Verhalten wird mit Hilfe der Gleichungen

$$MB_{r, i-j} = MB_i + MB_j (1 - MB_i) \quad (2.2)$$

$$MD_{r, i-j} = MD_i + MD_j (1 - MD_i) \quad (2.3)$$

realisiert. Positive CF_r -Werte kennzeichnen Mischbarkeit - negative partielle Mischbarkeit. Je weniger sich der resultierende Wert für CF_r von Null unterscheidet, desto unsicherer ist die erhaltene Vorhersage. Für Null selbst kann keine Aussage getroffen werden.

Durch Verwendung der Gln. (2.1) bis (2.3) kann die zunächst hypothetisch angenommene Mischbarkeit bestätigt werden; der CF_r -Faktor wird durch gleiche Vorhersageergebnisse vergrößert. Andererseits ist ein »Überstimmen« einer qualitativ höher eingestuften Methode durch mehrere niedriger eingestufte Methoden möglich.

Beispiel 2.2 verdeutlicht die Anwendung und Wirkungsweise der Gleichungen. Das Ergebnis von Methode drei wird durch den resultierenden Wert aus den Methoden eins und zwei um-

gekehrt. Der CF_r -Faktor ist entsprechend klein und drückt dadurch die vergrößerte Unsicherheit der Vorhersage aus.

Beispiel 2.2:

Für die Abschätzung der Mischbarkeit zweier Substanzen miteinander, konnten drei Methoden angewendet werden. Sie führten zu widersprüchlichen Aussagen. Die Methoden besitzen folgende Vertrauensfaktoren:

$$MB_1 = 0,66 \text{ (mischbar)}$$

$$MB_2 = 0,62 \text{ (mischbar)}$$

$$MD_3 = 0,71 \text{ (partiell mischbar)}$$

$$MB_{r, 1/2} = MB_1 + MB_2 (1 - MB_1)$$

$$MB_{r, 1/2} = 0,66 + 0,62 (1 - 0,66) = 0,87$$

$$MD_3 = 0,71$$

$$CF_r = MB_{r, 1/2} - MD_3 = 0,87 - 0,71 = 0,16$$

Die zwei Substanzen sind demnach mischbar. Die Sicherheit dieser Vorhersage fällt mit einem Wert von 0,16 jedoch niedrig aus.

3. Konzeption eines wissensbasierten Systems für die Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten

Die Entwicklung eines umfassenden Konzepts für ein wissensbasiertes System zur Modellierung von Phasengleichgewichten verlangt zunächst die Charakterisierung ihrer erforderlichen Inhalte. Allgemeiner Anhaltspunkt ist eine naturwissenschaftlich-philosophische Definition von HÖRZ et al. [18]. Bezugnehmend auf den Modellbegriff verstehen die Autoren unter Modellierung die Gesamtheit der jeweiligen spezifischen Prozesse der Modellbildung und Modellnutzung. Sie wird durch mehrere Ebenen charakterisiert, die gleichzeitig oder gar nicht auftreten bzw. die mehrfach durchlaufen werden können (Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Ebenen der Modellierung.

<i>Ebene</i>	<i>Charakterisierung</i>
1. Heuristische Stufe	Modellsuche bzw. Herausbildung einer Modellvorstellung; Suche kann auf bestehenden Modellen aufbauen; Intention des Wissenschaftlers von Bedeutung
2. Kognitive Stufe	Modellprüfung entsprechend logischer, mathematisch-einzelwissenschaftlicher Konsequenzen, daß heißt es wird mit dem Modell gearbeitet
3. Pragmatische Stufe	Modellbewertung durch Rückschluß vom Modellverhalten auf den untersuchten Gegenstand, während der Arbeit mit dem Modell; Ergebnis des Experiments ist Kriterium für Beibehaltung, Änderung oder Aufgabe des Modells
4. Einordnung	Modelleinordnung in allgemeine Vorstellungen wie Theorien, »Weltbild« der Einzelwissenschaft

Entsprechend wird im klassischen Sinn unter der Modellierung von Phasengleichgewichten die Suche nach einem Modell verstanden, mit dessen Hilfe Phasengleichgewichtsdaten reproduziert und vorhergesagt werden können. Das Modell wird dabei während eines komplexen Prozesses auf Grundlage experimenteller Daten entwickelt, und zeichnet sich letztlich durch definierte Modellparameter aus. Auf erster Ebene erfolgt die Prüfung und Bewertung dieser Parameter auf Basis der Berechnungsergebnisse für Modellsysteme und zugehörigen experimentellen Daten. Auf zweiter Ebene werden die Parameter anhand von Sensitivitätsuntersuchungen unter prozeßnahen Bedingungen eingeschätzt. Der Gesamtprozeß zur Ermittlung der Modellparameter wird als *Parameteranpassung* oder *Parametermodellierung* bezeichnet.

Die Parameteranpassung ist in einem globalen Prozeß einzuordnen, der als modellmäßige Behandlung von Phasengleichgewichten bezeichnet werden kann. Er ist gekennzeichnet durch verschiedenartige Zielstellungen, der Nutzung unterschiedlicher Modellformen und -typen und der Lösung wiederkehrender Aufgabenstellungen. Dabei wird auch auf andere logisch abgrenzbare Bereiche, die zur Durchführung notwendig sind, zurückgegriffen.

Im Interesse einer umfassenden computerbasierten Behandlung von Phasengleichgewichten ist es daher sinnvoll und notwendig, neben der im Mittelpunkt stehenden Parameteranpassung auch Schnittstellen für alternative Behandlungsmethoden zu berücksichtigen. Für die Anwendung notwendige Informationen sind in geschlossener Weise bereitzustellen. Aus praktischen Überlegungen heraus wird deshalb die in Abb. 3.1 dargestellte logische Struktur für das geplante wissensbasierte System mit sechs Schwerpunkten vorgeschlagen.

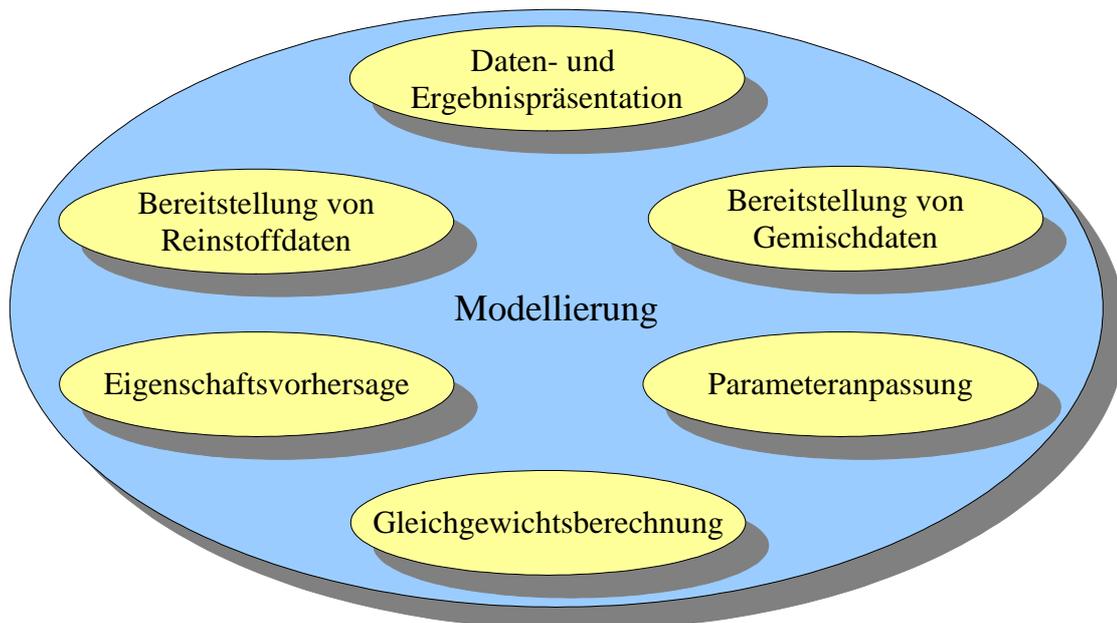


Abb. 3.1: Konzeption eines Beratungs- und Berechnungssystems für die Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten

- **Bereitstellung von Reinstoff- und Gemischdaten**

Die Verfügbarkeit von Reinstoff- und Gemischeigenschaften als Funktionen von Temperatur, Druck und Zusammensetzung ist für die Modellierung von grundsätzlicher Bedeutung. Deshalb ist es notwendig, eine Vielzahl Methoden zur Absicherung der Verfügbarkeit innerhalb des Systems zu berücksichtigen. Unterschieden werden empirische, physikalisch begründete und halbempirische Modelle (Tab. 3.2).

Tab. 3.2: Klassifizierung und Charakterisierung von Modellen zur Berechnung physikalischer Eigenschaften.

<i>Modelltyp</i>	<i>Anwendungsbereich</i>	<i>Charakter und Eignung</i>
empirisch	Nachbildung physikalischer Eigenschaften mit mathematisch geeigneten Strukturen	sehr flexibel; sehr viele Stützdaten erforderlich; geeignet zur Datenreduktion; ungeeignet für Extrapolationen
durchgehend physikalisch begründet	Vorhersage physikalischer Eigenschaften auf Basis von Reinstoffdaten	auf günstige Fälle eng begrenzte Anwendbarkeit; Grundlage für empirische Erweiterungen
halb-empirisch	Nachbildung physikalischer Eigenschaften mit physikalisch motivierten Ansätzen	Flexibilität ist abhängig von Anzahl der Parameter; sinnvolle Beschreibung thermodynamischer Zusammenhänge; geeignet für Extrapolationen

Aufgrund der zahlreich entwickelten Modelle und ihrer prinzipiellen Eignung zur Datenkorrelation gestaltet sich ihre Auswahl und Anwendung oft sehr schwierig. Ursachen können z. B. begrenzte Anwendungsbereiche von Berechnungsmodellen aufgrund des Modellcharakters, aufgrund thermodynamischer Randbedingungen, chemischer Struktur oder physikalischer Eigenschaften eines Stoffes oder Stoffgemisches sein. Methoden der wissensbasierten Datenverarbeitung lassen sich vorteilhaft für die Bereitstellung notwendiger Eingangsdaten nach dem »trial and error«-Prinzip nutzen (vgl. [10]). Dabei spielt es keine Rolle, ob sich hinter einem Parameter ein diskreter Wert oder ein weiteres Berechnungs-

modell verbirgt. Der resultierende Berechnungsweg für einen Stoffwert kann abschließend durch Verknüpfung einzelner Vertrauenswerte für die Eingangsdaten oder in seiner Gesamtheit bewertet werden.

- **Eigenschaftsvorhersage - Abschätzung der Mischbarkeit binärer Systeme**

Mit der Eigenschaftsvorhersage wird die Bereitstellung qualitativer Informationen über Stoffströme, wie azeotropes Verhalten oder Mischungsverhalten angestrebt.

Aussagen über qualitative Eigenschaften werden häufig zu einem Zeitpunkt benötigt, wo unzureichende experimentelle Informationen über einen Stoffstrom vorliegen. Daher leiten sich bekannte Abschätzmethode vorwiegend von empirischen oder theoretischen Modellen ab, die mit einem Minimum an experimentellen Informationen auskommen. Ihre Ergebnisse sind naturgemäß mit einem besonderen Maß an Unsicherheit belastet, weshalb eine parallele Ausführung unterschiedlicher Methoden empfehlenswert erscheint. Eine Gesamtbewertung erfolgt anschließend durch Verknüpfung, der für jede Abschätzmethode erhaltenen Vertrauensfaktoren.

- **Parameteranpassung**

Die Parameteranpassung betrifft sowohl Modelle zur Berechnung von Reinstoff²- als auch von Gemisch- bzw. Gleichgewichtsdaten. Sie umfaßt

1. die Auswahl und Zusammenstellung der Datenart(en), an die die Modellparameter angepaßt werden;
2. die Einschätzung der Datensätze bezüglich Ausreißer und Konsistenz von Daten unterschiedlicher Quellen;
3. die mathematische Optimierung mit Wahl der Zielfunktion, des Optimierungsverfahrens, der Startwerte;
4. die kritische Bewertung der Parameter anhand der Abweichung zwischen Berechnungsergebnissen und experimentellen Werten.

Vordergründig wird der Anpassung von Modellen zur Beschreibung von Gleichgewichtsdaten auf Basis binärer Wechselwirkungsparameter und der damit verbundenen Vorgehensweise Beachtung geschenkt. Im Gegensatz zur Anwendung von Modellen mit ternären Wechselwirkungsparametern, deren Bestimmung einen extrem hohen experimentellen Aufwand bedeutet, erscheint diese Methode als handhabbarer Kompromiß. Diskutabel sind zwei Problemstellungen, zu deren Lösung wissenbasierte Techniken vorteilhaft eingesetzt werden können:

- **Suche nach einer optimalen Modellierungsstrategie**

Bei der Suche nach geeigneten Lösungsmitteln/Lösungsmittelgemischen für die Stofftrennung ist die Verfügbarkeit experimenteller Daten oftmals stark eingeschränkt. Für den Verfahreningenieur stellt sich die Frage nach einer optimalen Modellierung auf Grundlage der vorhandenen Daten.

2 Zustandsgleichungen finden zunehmend für Reinstoff- **und** Gemischdatenberechnung Anwendung, wobei eine zunehmende Anwendung auch auf entmischende Systeme erfolgt. Eine sinnvolle Beschreibung der Mehrstoffsysteme wird nur dann erreicht, wenn die zugehörigen Randpunkte der reinen Stoffe ausreichend gut erfaßt werden können.

- **Suche nach notwendigen bzw. fehlenden Datenarten**

Bestimmte Datenarten sind je nach Typ des Gleichgewichts bzw. nach Typ der Aufgabenstellung besser zur Parameteranpassung und Parameterreadjustierung geeignet (z. B. Dampfdruck- und Löslichkeitsdaten zur simultanen Beschreibung von VLE und LLE). Aufgrund der Ausgangssituation bezüglich der verfügbaren Daten, werden die zur optimalen Durchführung der Modellierung fehlenden Datenarten ermittelt, gegebenenfalls experimentelle Bestimmungsmethoden vorgeschlagen.

Die größere Bedeutung wird hier der Suche nach einer optimalen Modellierungsstrategie eingeräumt. Sie steht im Mittelpunkt der Erarbeitung einer generalisierten Übersicht zur modellmäßigen Behandlung von Phasengleichgewichten. In Form von Flußdiagrammen werden Verfahrensweisen für die Parameteranpassung entwickelt, um die Grundlage für eine zuverlässige Handhabung von Modellansätzen bereitzustellen.

- **Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichtsberechnung**

Die Berechnung der koexistierenden Zusammensetzungen in den Gleichgewichtsphasen unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck ist Gegenstand der Gleichgewichtsberechnung. Die Algorithmen sind so auszulegen, daß unabhängig von der Art des Gleichgewichtes und unabhängig von Komponenten- und Phasenanzahl systematische Untersuchungen z. B. des Phasenübergangs möglich sind.

Entsprechend technologischer Erfordernisse muß außerdem speziellen Randbedingungen bezüglich der Vorgabe am Gleichgewicht beteiligter Größen wie Zusammensetzungen, Phasenanteile, Temperatur und Druck Rechnung getragen werden.

Zum Zweck systemanalytischer Betrachtungen entwickelter Modellvorstellungen sind Varianten zur Intervallberechnung von Konnodenfeldern notwendig. Eine hohe Flexibilität wird durch Berücksichtigung von Temperatur, Druck und Stoffmengenanteilen der Phasen als variable Größen des Konnodenfeldes erreicht. Die Konnodenfeldberechnung bildet die Grundlage zur Konstruktion charakteristischer räumlicher Gebilde, die das Zustandsverhalten der Stoffsysteme in Abhängigkeit der Zustandsvariablen Temperatur und Druck darstellen.

- **Daten- und Ergebnispräsentation**

KOHNSTAMM [19] hebt bereits 1927 die Bedeutung grafischer Darstellungen in Form geometrischer Objekte hervor, indem er sie als Mittel bezeichnet, um Gebiete zu beherrschen, die sich anderenfalls der Betrachtung entziehen würden.

Heute wird der grafischen Darstellung komplexer Phasengleichgewichte im Rahmen einer visuell unterstützten Versuchsplanung eine zusätzlich Bedeutung beigemessen. Mit ihrer Hilfe können charakteristische und unzureichend untersuchte Bereiche im Zustandsverhalten der Stoffsysteme erkannt und gezielt Messungen von Stützdaten für die Modellparameteranpassung durchgeführt werden. Besonders bei der Untersuchung von Mehrstoffsystemen stellt dies, wegen des experimentellen Aufwandes, einen wesentlichen Nutzen zur Kostenreduzierung dar.

Die grafische Darstellung muß als aktives Werkzeug zur Modellbildung und der Modellbewertung betrachtet werden. Sie stellt damit einen integralen Bestandteil des Modellierungsprozesses dar.

Es müssen spezielle Koordinatensysteme wie Phasendreieck, Quader und Prisma berücksichtigt werden. In geeigneter Weise ist die grafische Kombination der zahlreichen Berechnungsergebnisse inklusive experimenteller Vergleichsdaten unter Berücksichtigung verschiedenartiger Anschauungsperspektiven oder Auflösungen umzusetzen.

4. Bereitstellung von Gemischdaten

Für die unterschiedlichen Gemischeigenschaften (Exzeßenthalpien, Aktivitätskoeffizienten und besonders ihre Grenzwerte, kritische Mischungstemperaturen, Partialdrücke, etc.) werden, wie schon erwähnt, in der Literatur zahlreiche empirische, halbempirische und physikalisch begründete Modelle gefunden. Um eine generelle Verfügbarkeit von Gemischeigenschaften in einem Computersystem zur Datenbereitstellung sicherzustellen, sollten möglichst viele dieser Modelle in Form von Bereitstellungsmethoden berücksichtigt werden.

Ein wesentlicher und problematischer Punkt ist die dafür notwendige Bewertung und qualitative Einordnung jeder Methode. Übliche Klassifizierungen aufgrund des Modellcharakters beziehungsweise der im Detail ungenügend bekannten theoretischen Grundlagen sind hier nicht ausreichend. Eine Ursache dafür ist die häufig z. B. durch Parametereinführung und -modifikation praktizierte Aufweitung der Anwendungsgrenzen von Modellen. Ein anderer Grund ist im unterschiedlichen Einfluß der zur Anpassung von Modellparametern notwendigen Datenbasis zu finden. Eine zuverlässige Bewertung von Methoden ist in der Regel erst durch aufwendige Berechnungen und Vergleich der Ergebnisse mit einer experimentellen Basis möglich. Dabei können Vor- und Nachteile in der Vorhersagezuverlässigkeit, Vorhersagequalität und eventuell auch in der Handhabung bestimmt werden. Am Beispiel von Methoden für die Bereitstellung kritischer Mischungstemperaturen wird diese Verfahrensweise demonstriert.

Die kritische Mischungstemperatur (KMT) stellt einen ausgezeichneten Punkt in entmischenden Systemen dar. Sie kennzeichnet den Anfang beziehungsweise das Ende des heterogenen Gebiets im Phasendiagramm und kann deshalb in einfacher Weise als Hilfsmittel für die Abschätzung des Mischungsverhaltens binärer Systeme verwendet werden. Bei Kenntnis des Typs der Mischungslücke genügt der Vergleich der Systemtemperatur mit der KMT, um eine Aussage über die Existenz einer zweiten flüssigen Phasen vornehmen zu können.

Vor diesem Hintergrund werden nachfolgend Methoden zur Bereitstellung kritischer Mischungstemperaturen systematisch zusammengestellt, analysiert und diskutiert. Im Vordergrund stehen Methoden, die mit einem Minimum an Zusatzinformationen zurechtkommen müssen. Die hier behandelten Vorhersagemethoden basieren deshalb auf Gruppenbeitragsmethoden und physikalisch begründeten G^E -Modellen. Beispielhaft werden Berechnungsergebnisse für das Modified UNIFAC-Modell und das HILDEBRAND/SCATCHARD/FLORY-Modell vorgestellt und verglichen. Letzteres dient der ausführlichen Diskussion und Bewertung mehrerer Modellmodifikationen.

4.1 Datenbank für experimentelle kritische Mischungspunkte binärer Systeme

Naturgemäß ist die Verwendung experimenteller Daten der KMT die einfachste und zuverlässigste Methode der Bereitstellung. Hier kann auf umfangreiche Datensammlungen von FRANCIS [20, 21] zurückgegriffen werden. Verschiedentlich werden auch Korrelationen zwischen kritischen Mischungstemperaturen und Reinstoffparametern (Kohlenstoffanzahl, Molvolumen) angegeben [22 - 25]. Sie sind aber meist lösungsmittelspezifisch und bleiben auf homologe Reihen beschränkt.

Für die in dieser Arbeit vorgenommenen Vergleiche von Vorhersagemethoden sowie für Untersuchungen zur Entmischung binärer Systeme ist eine computergestützte Bereitstellung ex-

perimenteller KMT unerlässlich. Deshalb wird die Merseburger Datenbank für kritische Mischungspunkte (MDB-KMP) konzipiert und aufgebaut.

Die Datenbank enthält die Werte der kritischen Mischungspunkte von derzeit 944 binären Stoffsystemen. Die gespeicherten Daten werden einerseits aus den Quellen [20, 21] zusammengestellt, andererseits in großer Zahl durch Anpassung der Parameter geeigneter Modelle an Löslichkeitsdaten ergänzt (Abb. 4.1).

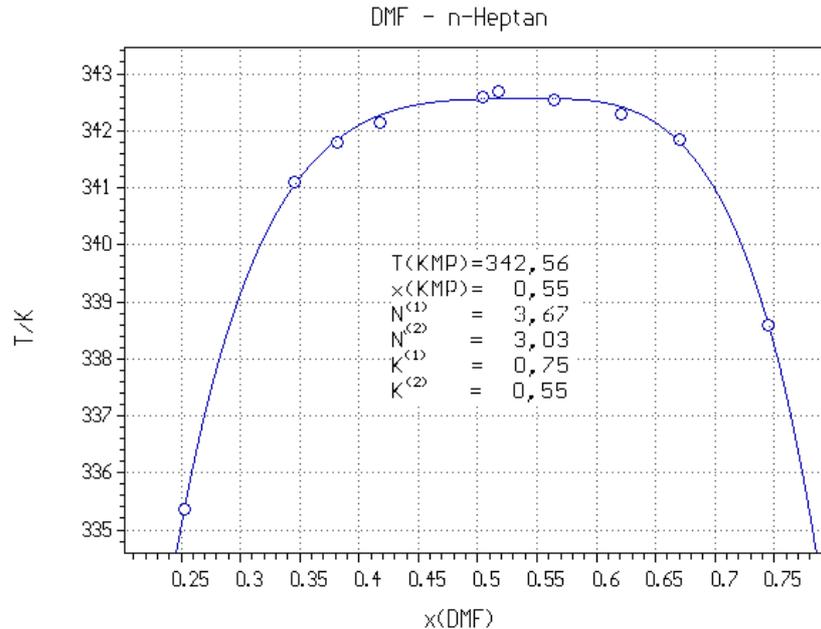


Abb. 4.1: Berechnung der KMT durch Ausgleich von Löslichkeitsdaten unter Verwendung des Ansatzes von COX und HERINGTON [Gl. (4.2)].

Vorteilhaft kommen dabei Modelle zum Einsatz, die direkt die Parameter des kritischen Mischungspunktes ($T_{\text{KMP}}, x_{i, \text{KMP}}$) enthalten. Als gut geeignet werden der IDS-Ansatz [26]

$$T = \sum_{k=0}^N A_k \left(\frac{\frac{x_1}{B} - \frac{x_2}{(1-B)}}{\frac{x_1}{B} + \frac{x_2}{(1-B)}} \right)^{2k} \quad \begin{array}{l} N = 3, \dots, 6 \\ A_0 = T_{\text{KMP}} \\ B = x_{1, \text{KMP}} \end{array} \quad (4.1)$$

sowie der Ansatz von COX und HERINGTON [27]

$$\left[\ln \left(\frac{x_1}{x_2} \right) = K^{(p)} (T_{\text{KMP}} - T)^{\frac{1}{N^{(p)}}} + \ln \left(\frac{x_{1, \text{KMP}}}{x_{2, \text{KMP}}} \right) \right]^{(p)} \quad p = 1, 2 \quad (4.2)$$

eingeschätzt. Für die Berechnung der Zusammensetzung am kritischen Punkt kann bei genauer Kenntnis von T_{KMP} der Ansatz von STRYJEK und LUSZCZYK [28] angewendet werden. Bei Anwendung der beiden zuletzt genannten Modelle bedarf es speziell angepasster Regressionsalgorithmen, wie sie z. B. mit dem Programm MATHELAB [29] bereitgestellt werden.

Die Struktur zur Speicherung der zusammengetragenen KMP-Daten zeigt Tab. 4.1. Die Datensätze werden mit dem dafür entwickelten Managementsystem TKRDBV (s. Anhang) gepflegt.

Tab. 4.1: Struktur der Datensätze der Merseburger-KMP-Datenbank.

<i>Nr.</i>	<i>Feldbeschreibung</i>
1	Namen der Komponenten 1 und 2
2	CAS-Nr. der Komponenten 1 und 2
3	Temperatur des oberen und/oder unteren KMP
4	Stoffmengenanteil des oberen und/oder unteren KMP
5	Systemdruck
6	Quelle
7	Zugriffsschlüssel für zugehörige Löslichkeitsdaten
8	Bemerkung (z. B. Ausgleichsmodell)
9	Erfasser
10	Erfassungsdatum

4.2 Vorhersage auf Basis von Gruppenbeitragsmethoden

Eine weitere Methode zur Vorhersage von KMT beruht auf Verwendung von Gruppenbeitragsmethoden. Diese sind zunehmend besser in der Lage, auch Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte zumindest qualitativ in Phasengleichgewichtsbetrachtungen einzubeziehen. Repräsentativ wird das Modified UNIFAC-Modell [30, 31] im Rahmen von Konnodenfeldberechnungen angewendet. Die KMT wird numerisch durch Berechnung von Konnoden in unmittelbarer Nähe des kritischen Mischungspunktes erhalten.

4.3 Vorhersage auf Basis des HILDEBRAND/SCATCHARD/FLORY-Modells

Liegt für die Parameteranpassung von empirischen oder halbempirischen Modellen eine ausreichende Anzahl an Löslichkeitsdaten in der Nähe des KMP vor, stellt die zuverlässige Vorhersage der KMT mit diesen Modelltypen im allgemeinen kein Problem dar. Eine differenziertere Betrachtung ist notwendig, wenn für die Bestimmung der Modellparameter nur ein Minimum an Daten zur Verfügung steht. Für eine Modellparameteranpassung sind bereits folgende leicht zugängliche Datenarten ausreichend:

- gegenseitige Löslichkeiten bei einer Temperatur T_0 (Konnode)
- einseitige Grenzaktivitätskoeffizienten $f_{\infty i}^{(j)}$ ($p_{0i} \gg p_{0j}$) bei einer Temperatur T_0
- einseitige Grenzaktivitätskoeffizienten $f_{\infty i}^{(j)}$ als Funktion der Temperatur
- Azeotropdaten ($T_{az}, x_{i, az}$)

Dabei stellen a) das Datenminimum für Zweiparametermodelle sowie b) bzw. c) und d) für Einparametermodelle dar.

Erfahrungsgemäß führt die Verwendung gegenseitiger Löslichkeiten (1 Konnode) bei allen bekannten G^E -Modellen häufig zu unbefriedigenden Vorhersageergebnissen. Eine Ursache liegt in der unzureichend implementierten Temperaturabhängigkeit der Modelle. Das Ergebnis hängt stark von der Auswahl der Konnode bezüglich der Lage zum kritischen Mischungspunkt ab.

Werden Grenzaktivitätskoeffizienten als Modellparameter verwendet, muß meist wegen der mangelnden Verfügbarkeit wechselseitiger Grenzaktivitätskoeffizienten auf Einparameter-

modelle zurückgegriffen werden. Dabei ist zu untersuchen, ob die Verwendung der Temperaturfunktion für die Grenzaktivitätskoeffizienten einen positiven Einfluß auf das Vorhersageergebnis hat.

Einparametermodelle können durch Methoden der Parameterreduzierung aus Mehrparametermodellen erhalten werden, die unter Umständen auch bis zu Nullparametermodellen führen. Für VLE-Berechnungen binärer Kohlenwasserstoffsysteme passen z. B. HURON et al. [32] die Parameter der NRTL-Gleichung an Aktivitätskoeffizienten an, die mit dem HILDEBRAND/SCATCHARD/FLORY-Modell berechnet werden. VETERE [33] schlägt auf Basis der NRTL-Gleichung eine Methode zur Vorhersage von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten nichtwässriger Mischungen im subkritischen Bereich vor. Für Mischungen mit ähnlichen Eigenschaften werden Relationen zwischen Wechselwirkungsenergien und Differenzen der Löslichkeitsparameter der Komponenten im Gemisch hergestellt. Damit können die NRTL-Parameter mit Hilfe von Reinstoffdaten berechnet werden. Aufgrund der Ausrichtung dieser Arbeiten auf VLE ist eine erfolgreiche Anwendung zur Vorhersage von KMT zumindest fraglich und wird hier nicht weiter verfolgt.

Eine andere Methode, um Einparametermodelle zu erhalten, basiert auf der Einführung eines Parameters in theoretische Nullparametermodelle. Beispielfhaft soll dies an dem physikalisch begründeten HILDEBRAND/SCATCHARD-Modell demonstriert werden. Besitzt es in seiner Originalform naturgemäß auch keine prediktiven Eigenschaften für Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte, können mit seiner Hilfe die Parameter des kritischen Mischungspunktes recht einfach ausgedrückt werden.

In Fortsetzung eines von BITTRICH et al. [34] gelieferten Beitrags wird das HILDEBRAND/SCATCHARD-Modell [35] hier in einer durch den FUNK/PRAUSNITZ-Parameter l_{12} [36] modifizierten und um den FLORY-Term erweiterten Form angewendet.

$$G_{\text{HSF}}^{\text{E}} = G_{\text{HS}}^{\text{E}} + G_{\text{F}}^{\text{E}} = \Phi_1 \Phi_2 D_{12} V^{\text{id}} + RT \sum_i x_i \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) \quad (4.3)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i V_{0i}^{\text{L}}}{V^{\text{id}}} \quad (4.4)$$

$$V^{\text{id}} = \sum_i x_i V_{0i}^{\text{L}} \quad (4.5)$$

$$D_{12} = (\delta_{01} - \delta_{02})^2 + 2l_{12} \delta_{01} \delta_{02} \quad (4.6)$$

$$\delta_{0i} = \sqrt{\frac{\Delta^{\text{LV}} H_{0i} - RT}{V_{0i}^{\text{L}}}} \quad (4.7)$$

Φ_i stellt den Volumenbruch und V^{id} das molare Volumen des idealen Gemisches dar. δ_{0i} ist der Löslichkeitsparameter, welcher aus dem Molvolumen der flüssigen Komponente V_{0i}^{L} und der molaren Verdampfungsenthalpie $\Delta^{\text{LV}} H_{0i}$ berechenbar ist. Die Differentiation der freien Mischungsenthalpie nach dem Stoffmengenanteil entsprechend den thermodynamischen Bedingungen für den kritischen Mischungspunkt

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_i^2} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial^3 \Delta^M G}{\partial x_i^3} \right)_{T,p} = 0 \quad (4.8)$$

führt zum Ausdruck für die kritische Mischungstemperatur

$$T_{\text{KMP}} = \frac{D_{12}}{R} \frac{2x_{1,\text{KMP}} x_{2,\text{KMP}} V_{01}^2 V_{02}^2}{x_{1,\text{KMP}} x_{2,\text{KMP}} (V_{02} - V_{01}) V^{\text{id}} + (V^{\text{id}})^3} \quad (4.9)$$

und die Zusammensetzung am kritischen Punkt.

$$x_{1,\text{KMP}} = \frac{r_{21}^3}{1 - r_{21}^3} \pm \sqrt{\frac{r_{21}^3}{(1 - r_{21}^3)^2}} \quad r_{21} = \frac{V_{02}}{V_{01}} \quad (4.10)$$

Gleichung (4.6) bildet die Grundlage für Untersuchungen zum Einfluß unterschiedlicher Eigenschaften auf die Vorhersage. Folgende Varianten werden hier unterschieden:

1. $D_{12} = D_{12, \text{orig}}$: $l_{12} = 0$ (original HSF-Modell)
2. $D_{12} = D_{12, \text{korr (a)}}$: l_{12} korreliert mit Reinstoffdaten
3. $D_{12} = D_{12, \text{korr (b)}}$: l_{12} korreliert mit Gemischdaten
4. $D_{12} = D_{12, \text{az}}$: l_{12} berechnet aus Daten des azeotropen Punktes ($T_{\text{az}}, x_{\text{az}}$)
5. $D_{12} = D_{12, \text{GAK}}$: l_{12} berechnet aus Grenzaktivitätskoeffizienten $f_{\infty 2}$
6. $D_{12} = D_{12, \text{WP}}$: modifiziertes WEIMER/PRAUSNITZ-Modell

Die Berechnung der KMT erfolgt wegen Berücksichtigung der temperaturabhängigen Größen V_{0i}^L und δ_{0i} iterativ. Ausgehend von einem Startwert $T_{\text{KMP}}^{(k)}$ werden die Volumina und Löslichkeitsparameter berechnet. Anschließend wird mit Gl. (4.9) ein Schätzwert $T_{\text{KMP}}^{(k+1)}$ erhalten, der als neuer Startwert verwendet wird. Die Iterationen werden beendet, wenn die Bedingung $|T_{\text{KMP}}^{(k+1)} - T_{\text{KMP}}^{(k)}| < 0,01$ erfüllt ist.

4.3.1 Original HSF-Modell

Die erste Vorhersagevariante für KMT basiert auf dem original HSF-Modell. Es wird erhalten, wenn der FUNK/PRAUSNITZ-Parameter l_{12} in Gl. (4.6) gleich Null gesetzt wird. Das hier modifiziert formulierte HSF-Modell [Gl. (4.3)] wird dann auf seine Originalform reduziert.

4.3.2 Parameterkorrelation mit Reinstoffdaten

Verschiedentlich wird versucht, den FUNK/PRAUSNITZ-Parameter aus Reinstoffdaten vorauszuberechnen. FUNK und PRAUSNITZ selbst korrelierten den Parameter mit dem von ihnen definierten Verzweigungsgrad von Kohlenwasserstoffen [36]. RÄTZSCH et al. [37] und auch MESSOW et al. [38] untersuchten mögliche Korrelationen mit dem Molvolumen und dem Löslichkeitsparameter. Die Möglichkeit einer allgemeingültigen Anwendung der empirisch gefundenen Korrelationen auch auf LLE konnte in dieser Arbeit jedoch nicht nachgewiesen werden.

4.3.3 Parameterkorrelation mit Gemischdaten

Bei Kenntnis experimenteller Werte für die KMT kann der FUNK/PRAUSNITZ-Parameter über Gl. (4.9) berechnet werden.

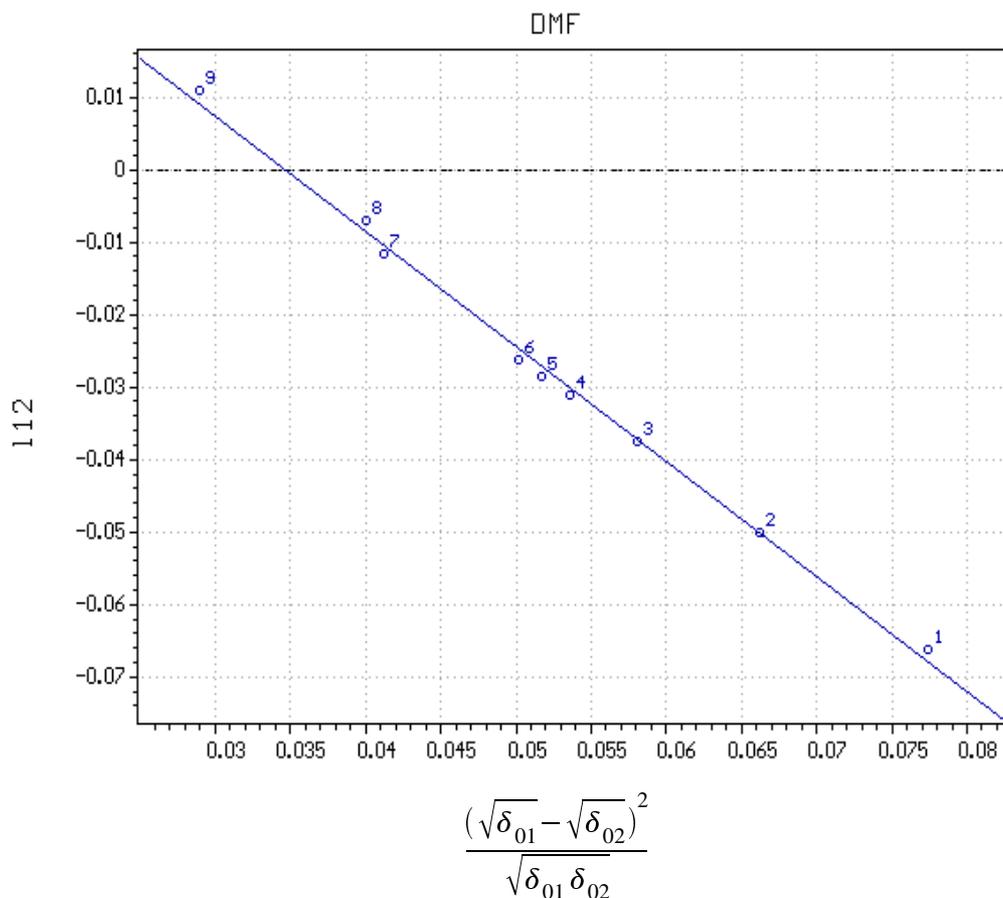


Abb. 4.2: Korrelation des FUNK/PRAUSNITZ-Parameters mit Hilfe eines empirischen Ausdrucks [Gl. (4.11)] am Beispiel von DMF – KWS-Systemen (Referenzkomponenten: C6, ..., C10, C12, cycl-C5, cycl-C7)

Wie Abb. 4.2 zeigt, kann für die so erhaltenen Parameter und einem in der Literatur anderweitig verwendetem, empirisch gefundenen Wurzelausdruck ein linearer Zusammenhang [Gl. (4.11)] hergestellt werden.

$$l_{12, \text{exp}} = A + B \frac{(\sqrt{\delta_{01}} - \sqrt{\delta_{02}})^2}{\sqrt{\delta_{01} \delta_{02}}} \quad (4.11)$$

Weitere Korrelationsergebnisse für unterschiedliche Lösungsmittel – Kohlenwasserstoff-Systeme faßt Tab. 4.2 zusammen. Anhand von Spalte 4 wird deutlich, daß mit nur einem Parametersatz (A , B) anscheinend nicht nur Systeme aus Lösungsmittel und homologer Reihe beschrieben werden können. Offenbar können auch cyclische und verzweigte Verbindungen sowie Alkohole eingeordnet werden. Die Korrelationen sind entsprechend als lösungsmittelspezifisch anzusehen.

Tab. 4.2: Parameter zur Berechnung des FUNK/PRAUSNITZ-Parameters nach Gl. (4.11).

Nr.	Komponente 1	A	B	Komponente 2*
1	DMF	0,055	-1,59	C6, ..., C10, C12, cycl-C5, cycl-C7
2	NMC	0,028	-1,33	C5, ..., C16, MCH, ECH
3	NMP	0,053	-1,59	C6, ..., C8, C10, cycl-C6, MCH
4	Aceton	0,051	-1,30	C3, ..., C8, C10, C12, C16
5	Phenol	0,013	-1,37	C6, ..., C8
6	Acetaldehyd	0,068	-1,69	C6, C7, C10, C12
7	Methanol	0,109	-2,24	C4, ..., C8, C10, C11, cycl-C6
8	Ethanol	0,067	-2,34	C6, C7, C10, C12, C14, C16, i-C8
9	Anilin	0,042	-1,45	C4, C6, ..., C8, C10, ..., C16, cycl-C6, MCH
10	Nitroethan	0,059	-1,73	C6, C7, C10, C12, C14, C16, i-C8, cycl-C6
11	Wasser	0,054	-1,73	Butan-2-ol, Decanol, Phenol
12	Benzylalkohol	0,038	-1,81	C6, ..., C8, C10, ..., C16
13	Essigsäure	0,091	-2,37	C8, ..., C16

* alle Komponenten, mit deren Hilfe die Parameteradjustierung durchgeführt wurde

4.3.4 Verwendung von Azeotropdaten als Modellparameter

Die Verwendung von Azeotropdaten (T_{az} , x_{az}) als Modellparameter wird durch Anwendung der Bedingung für den azeotropen Punkt

$$x_i^L = x_i^V \quad (4.12)$$

möglich. Der azeotrope Punkt kann mit Gl. (4.13) auch durch den Trennfaktor α_{ij} charakterisiert werden, der unter Annahme einer idealen Gasphase wie folgt geschrieben wird

$$\alpha_{ij} = \frac{p_{0i} f_i^L}{p_{0j} f_j^L} = 1 \quad (4.13)$$

Daraus ergibt sich nach Umformung und Verwendung der aus dem HSF-Modell abgeleiteten Ausdrücke für die Aktivitätskoeffizienten die KMT durch Substitution von Gl. (4.6) durch Gl. (4.14).

$$D_{12,az} = \frac{RT \left[\ln \left(\frac{p_{02}}{p_{01}} \right) - \ln \left(\frac{V_{01}^L}{V_{02}^L} \right) - \frac{V_{02}^L - V_{01}^L}{V^{id}} \right]}{V_{01}^L \Phi_2^2 - V_{02}^L \Phi_1^2} \quad (4.14)$$

Die Berechnung der KMT erfolgt dann ohne die Verwendung von Löslichkeitsparametern. Alle temperatur-, bzw. konzentrationsabhängigen Größen sind auf die Parameter des azeotropen Punktes zu beziehen.

4.3.5 Grenzaktivitätskoeffizienten als Modellparameter

Die Verwendung von Grenzaktivitätskoeffizienten als Modellparameter bietet sich wegen ihrer leichten Zugänglichkeit z. B. über gaschromatografische oder Dampfdruck-Messungen bzw. wegen der Verfügbarkeit großer Datensammlungen an. Die Anwendung der thermody-

namischen Zusammenhänge auf Gl. (4.3) ergibt für den Grenzaktivitätskoeffizienten des gelösten Stoffes (2) im Lösungsmittel (1)

$$\ln f_{\infty 2} = \frac{V_{02}^L}{RT} \left[(\delta_{01} - \delta_{02})^2 + l_{12} \delta_{01} \delta_{02} \right] + \ln \left(\frac{V_{02}^L}{V_{01}^L} \right) + 1 - \frac{V_{02}^L}{V_{01}^L} \quad (4.15)$$

Damit kann Gl. (4.6) durch den neuen Ausdruck Gl. (4.16) ersetzt werden.

$$D_{12, \text{GAK}} = \frac{RT}{V_{02}^L} \left[\ln f_{\infty 2} - \ln \left(\frac{V_{02}^L}{V_{01}^L} \right) - 1 + \frac{V_{02}^L}{V_{01}^L} \right] \quad (4.16)$$

Die Berechnung der KMT erfolgt auch hier frei von Löslichkeitsparametern. Die $\ln f_{\infty 2}$ werden als temperaturabhängige Größen verwendet. Die Temperaturfunktion ergibt sich durch Integration von

$$\left(\frac{\partial \ln f_{\infty i}}{\partial T} \right)_p = \frac{-H_{\infty i}^E}{RT^2} \quad (4.17)$$

zu

$$\ln f_{\infty i} = \frac{H_{\infty i}^E}{RT} - \frac{S_{\infty i}^E}{R} = B \frac{1}{T} + A \quad (4.18)$$

Die Parameter (A , B) für die Grenzaktivitätskoeffizienten von unterschiedlichen Stoffen in zahlreichen Lösungsmitteln wurden aus Literaturdaten berechnet. Für DMF und NMC können sie den Tabn. A8 und A9 entnommen werden.³

4.3.6 Vorhersage kritischer Mischungstemperaturen mit dem WEIMER/PRAUSNITZ-modifizierten-HSF-Modell

TREJO et al. [22, 23] zeigen anhand von Lösungsmittel-KWS-Systemen die Möglichkeit der Vorausberechnung kritischer Mischungstemperaturen mit Hilfe des WEIMER/PRAUSNITZ-Modells (WP-Modell). WEIMER und PRAUSNITZ [39] modifizierten das HSF-Modell, um Grenzaktivitätskoeffizienten für Mischungen zwischen unpolaren und polaren Stoffen vorhersagen zu können. Sie separierten dazu den Löslichkeitsparameter der polaren Komponente in einen unpolaren Wechselwirkungsanteil λ_{0i} und einen polaren Anteil τ_{0i} . Den Zusammenhang zwischen dem Löslichkeitsparameter und seinen Anteilen stellt Gl. (4.19) her.

$$\delta_{0i}^2 = \lambda_{0i}^2 + \tau_{0i}^2 \quad (4.19)$$

HELPMSTILL und VAN WINKLE [40] erweiterten dieses Modell später auch auf Mischungen mit polar-polaren Wechselwirkungen. Für die Anwendung des WEIMER/PRAUSNITZ-Modells wird Gl. (4.6) durch Gl. (4.20) substituiert.

3 Weitere 92 Parametersätze (A , B) wurden hier für Gemische mit folgenden Lösungsmitteln berechnet: N-Methylpyrrolidon, Ethanol, Anilin, Methanol, Ethylenglycol, Aceton, Diethylenglycol, Benzen, Dimethylsulfid, Sulfolan, Wasser. Grundlage waren Daten aus [145].

$$D_{12,WP} = (\lambda_{01} - \lambda_{02})^2 + (\tau_{01} - \tau_{02})^2 - 2\psi_{12} \quad (4.20)$$

ψ_{12} wird als Induktionsparameter bezeichnet. Der Parameter ist stoffgruppenspezifisch und wird entsprechend HELPINSTILL/VAN WINKLE angewendet:

- für Mischungen mit gesättigter KWS-Komponente (z. B. DMF - Hexan)

$$\psi_{12, \text{gesättigt}} = 0,396 (\tau_1^2 - \tau_2^2)$$

- für Mischungen mit ungesättigter KWS-Komponente (z. B. DMF - Hept-1-en)

$$\psi_{12, \text{ungesättigt}} = 0,415 (\tau_1^2 - \tau_2^2)$$

- für Mischungen mit aromatischer KWS-Komponente (z. B. DMF - Benzen)

$$\psi_{12, \text{aromatisch}} = 0,450 (\tau_1^2 - \tau_2^2).$$

Die Berechnung der unpolaren Anteile der Löslichkeitsparameter erfolgt nach dem Homomorph-Konzept [41]. Danach ist der unpolare Anteil des Löslichkeitsparameters eines polaren Stoffes gleich dem Löslichkeitsparameter des zugehörigen Homomorphs⁴ bei der gleichen reduzierten Temperatur. Da nach ANDERSON [42] das Homomorph bei gleicher reduzierter Temperatur das gleiche Molvolumen wie die polare Substanz besitzt, kann daraus ein funktioneller Zusammenhang zwischen dem unpolaren Anteil des Löslichkeitsparameters einer polaren Substanz, der reduzierten Temperatur und dem Molvolumen formuliert werden. Dieser Zusammenhang läßt sich vorteilhaft in Form von Nomogrammen, sogenannten »Homomorph Plots«, umsetzen (Abb. 4.3).

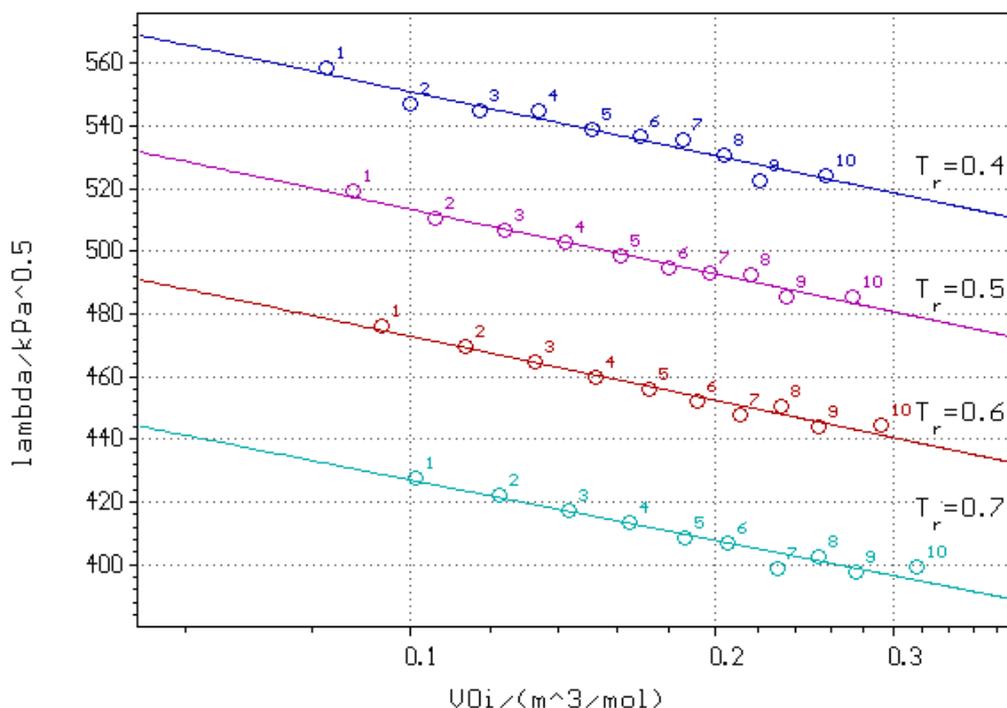


Abb. 4.3: Nomogramm zur Vorhersage des unpolaren Anteils des Löslichkeitsparameters. Referenzkomponenten: C4, ..., C12, C14, C16; logarithmische Auftragung

4 Das Homomorph eines polaren Stoffes ergibt sich formal durch Substitution aller Heteroatome durch CH_n -Gruppen (z. B. DMF: $\text{HCO-N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$ 2-Methylbutan $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$).

Für eine rechentechnische Nutzung werden aus den Daten für aliphatische, aromatische und cyclische Referenzkomponenten, Berechnungsgleichungen für die unpolaren Anteile der Löslichkeitsparameter abgeleitet [Gln. (4.21) bis (4.23)]. Die Vorgehensweise wird am Beispiel aliphatischer Referenzkomponenten im Anhang erklärt.

$$\lambda_{0i,\text{aliph}} = (644 - 401T_{\text{red}}) - 29 \ln(V_{0i}^L) \quad (4.21)$$

$$\lambda_{0i,\text{cycl}} = (662 - 527T_{\text{red}}) - (46 + 42T_{\text{red}}) \ln(V_{0i}^L) \quad (4.22)$$

$$\lambda_{0i,\text{arom}} = 323 - (200 - 174T_{\text{red}}) \ln(V_{0i}^L) \quad (4.23)$$

4.4 Methodenbewertung

Kriterium für eine Bewertung der behandelten Vorhersagemethoden ist die Reproduzierbarkeit experimenteller Mischungstemperaturen. Ist diese nicht gegeben, wird im Hinblick auf eine Abschätzung von Mischungseffekten untersucht, ob die Modelle in der Lage sind, zumindest qualitative Effekte richtig wiederzugeben. Zum einen müssen sich die Ergebnisse für bekanntermaßen heterogene Systeme von den Ergebnissen für homogene Systeme abheben. Zum anderen sollen qualitative Effekte, wie der Anstieg der KMT bei Systemen aus Lösungsmittelkomponente und n-Alkan-Homologen mit zunehmender Kohlenstoffanzahl im Molekül deutlich werden.

Tab. 4.3: Übersicht zu bewertender Methoden für die Abschätzung der Mischbarkeit binärer Systeme.

<i>Bezeichnung</i>	<i>Beschreibung</i>
Meth 1	Phasengleichgewichtsberechnung mit Modified UNIFAC
Meth 2	Original HSF-Modell [Gln. (4.6), (4.9) mit $l_{12} = 0$]
Meth 3	HSF-Modell mit Parameterkorrelation [Gln. (4.9), (4.11)]
Meth 4	HSF-Modell mit Modellparameter aus Azeotropdaten [Gln. (4.9), (4.14)]
Meth 5	HSF-Modell mit Modellparameter aus Grenzaktivitätskoeffizienten [Gln. (4.9), (4.16)]
Meth 6	Modifiziertes HSF-Modell nach WEIMER/PRAUSNITZ [Gln. (4.9), (4.20)]

Die Berechnung der KMT wird mit den in Tab. 4.3 zusammengefaßten Methoden, die in den vorherigen Abschnitten beschrieben wurden, durchgeführt. Notwendige Reinstoffdaten werden unter Verwendung der Korrelationsmodelle und Parameter der Merseburger Reinstoffdatenbank MDB [43] berechnet. Im Fall von Methode 2 wird auf eine iterative Lösung von Gl. (4.9) verzichtet, da die berechneten Zwischenwerte der Temperatur meist außerhalb gültiger Anwendungsgrenzen der Modelle zur Reinstoffdatenberechnung liegen. Stattdessen werden die eigentlich temperaturabhängigen Größen V_{0i}^L und δ_{0i} bei 298 K berechnet und die Werte in Gl. (4.9) eingesetzt.

Tabelle 4.4 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für mehrere partiell mischbare sowie mischbare DMF-Systeme.

Methode 1: Die im Rahmen von LLE-Berechnungen mit dem Modified UNIFAC-Modell erhaltenen KMT werden tendenziell um bis zu 50 K zu groß berechnet. Die physikalischen Effekte innerhalb homologer Reihen werden richtig wiedergegeben. Das Ausbleiben der

Konvergenz bei der Untersuchung mischbarer Systeme kann als Indiz für Homogenität gewertet werden.

Tab. 4.4: Vergleich vorausberechneter mit experimentellen KMT am Beispiel binärer DMF-Systeme.

Nr.	DMF -	$T_{\text{KMP, exp}} / \text{K}$	Meth 1	Meth 2	Meth 3	Meth 5	Meth 6
	1	2	3	4	5	6	7
1	Butan	unbekannt	390	587	329	401	k. K.
2	Hexan	337,9 ⁽¹⁾	386	494	336	332	372
3	Oktan	346,8 ⁽¹⁾	391	474	349	357	374
4	Dekan	358,0 ⁽¹⁾	398	464	361	372	382
5	Dodekan	367,2 ⁽¹⁾	405	482	370	380	391
6	c-Pentan	306,4 ⁽¹⁾	345	280	302	k. G.	306
7	c-Hexan	319,7	353	285	313	310	321
8	c-Heptan	323,4 ⁽¹⁾	360	263	320	k. G.	332
9	MCP	316,4	345	348	317	310	329
10	MCH	336,6	353	373	327	314	341
11	ECH	331,6	357	357	334	334	348
12	Hept-1-en	291,7	324	448	339	k. G.	312
13	Benzen	mischbar	k. K.	138	296	67	188
14	Toluen	mischbar	k. K.	178	309	181	190
15	Ethylbenzen	mischbar	k. K.	208	320	k. K.	194
16	c-Penten	mischbar	k. I.	231	297	195	256
17	c-Hexen	mischbar	k. I.	226	306	229	271
18	Chlorethan	mischbar	k. P.	202	280	24	26
19	Standardabweichung	Zeile (2-12)	34	90	14	10	18

⁽¹⁾ - zur Parameteradjustierung der Methode 3 verwendete KMT

- k. K. - keine Konvergenz
- k. G. - keine Grenzaktivitätskoeffizienten
- k. I. - keine Inkrementierung
- k. P. - keine Wechselwirkungsparameter

Methode 2: Das verwendete HSF-Modell ($I_{12} = 0$) ist nicht in der Lage, weder die KMT noch den physikalischen Sachverhalt innerhalb homologer Reihen richtig wiederzugeben. Ursache dafür ist die mit steigender Kohlenstoffanzahl zu kleine Änderung des Löslichkeitsparameters, verglichen mit der Änderung der Molvolumina. Die Ergebnisse können hier nur zur prinzipiellen Darstellung der mit Einführung des FUNK/PRAUSNITZ-Parameters erwarteten Verbesserungen dienen. Wegen der physikalisch nicht sinnvollen Werte der KMT für die mischbaren Systeme, kann die Methode jedoch zur Unterscheidung zwischen Homogenität und Heterogenität beitragen.

Methode 3: Wird der FUNK/PRAUSNITZ-Parameter anhand experimenteller KMT adjustiert, ergeben sich bei entsprechender Auftragung lineare Abhängigkeiten. Die Rückrechnung der für die Adjustierung verwendeten KMT ergibt innerhalb einer geringen Fehlertoleranz die eingegangenen Temperaturen. Berechnungen für weitere zwölf heterogene Systeme (Tab. 4.2) zeigen ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Dagegen führt die Berechnung bei bekanntermaßen homogenen Systemen (z. B. DMF – Benzen) zu falschen Ergebnissen. Kontrollrechnungen für andere mischbare Systeme wie Wasser - Ethanol oder Wasser - Essigsäure ergaben mit $T_{\text{KMP, ber.}} / \text{K} = 358$ bzw. $T_{\text{KMP, ber.}} / \text{K} = 355$ ebenfalls keine physikalisch sinnvollen Werte.

Methode 4: Die Verwendung von Azeotropdaten als Modellparameter wird anhand der in Tab. 4.5 aufgeführten Systeme getestet. Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Werten erscheinen zufällig. Qualitative Effekte innerhalb homologer Reihen werden ebenfalls nicht richtig wiedergegeben. Die Methode ist somit für eine Vorausberechnung der KMT ungeeignet. Jedoch heben sich auch hier mischbare Systeme von partiell mischbaren Systemen durch physikalisch nicht sinnvolle KMT ab. Damit kann auch Methode 4 zumindest für eine Unterscheidung zwischen Homogenität und Heterogenität herangezogen werden.

Tab. 4.5: Vorhersage von KMT unter Verwendung azeotroper Daten.

Nr.	System	$T_{\text{az, exp}} / \text{K}$ [44]	$x_{2, \text{az, exp}}$ [44]	$T_{\text{KMP, exp}} / \text{K}$ [20, 21]	$T_{\text{KMP, ber}} / \text{K}$
1	Aceton - Pentan	305,65	0,76303	230,45	233
2	Aceton - Hexan	322,95	0,31896	238,65	303
3	Aceton - Heptan	329,00	0,06367	245,55	247
4	Nitroethan - Hexan	332,55	0,88019	300,15	432
5	Ethanol - Pentan	307,45	0,92385	204,15	491
6	Ethanol - Hexan	331,83	0,66789	208,15	253
7	Methanol - Heptan	332,25	0,23144	324,15	743
8	Methanol - Oktan	335,90	0,11899	339,85	555
9	Methanol - Nonan	337,25	0,04737	351,88	473
10	Methanol - Aceton	328,65	0,83608	mischbar	126
11	Methanol - Methylacetat	326,65	0,64838	mischbar	176
12	Ethanol - Benzen	341,05	0,55961	mischbar	39
13	Aceton - Methylacetat	328,95	0,45629	mischbar	72
14	Standardabweichung	Zeile (1-9)			195

Methode 5: Bei Einbeziehung experimenteller Informationen in Form von Grenzaktivitätskoeffizienten werden die KMT innerhalb eines Fehlerintervalls $\Delta T = \pm 30$ K richtig wiedergegeben. Größere Fehler werden bei Systemen mit besonders niedrigen (z. B. Ethanol - KWS) bzw. sehr hohen KMT (z. B. Wasser - KWS) beobachtet. Es wird angenommen, daß sich hier die notwendige Extrapolation der $f_{\infty 2}$ -Werte und auch der V_{0i}^L -Werte auf diese Temperaturbereiche auswirkt. Die Methode zeigt ebenfalls ein richtiges Trendverhalten innerhalb homologer Reihen. Mischbare Systeme sind durch niedrige KMT klassifizierbar.

Methode 6: Die Anwendung des WP-Modells liefert mit Methode 5 vergleichbare Ergebnisse. Die KMT werden mit bis zu ca. 30 K Differenz zu groß erhalten. Das Trendverhalten innerhalb homologer Reihen wird richtig wiedergegeben. Homogene und heterogene Systeme können unterschieden werden.

Aus dem Methodenvergleich folgt, daß unter dem Gesichtspunkt der Vorhersage von KMT die Methoden 1, 3, 5 und 6 als brauchbar angesehen werden können. Methode 6 ist als echte Vorhersagemethode einzuordnen, während die anderen Methoden als Korrelationen unter Verwendung eines Datenminimums gelten. Der maximale Fehler bewegt sich im Intervall $\Delta T = \pm 50$ K. Methode 3 ist zur Vorausberechnung nur dann anwendbar, wenn es sich be-

kanntermaßen um ein partiell mischbares System handelt. Beispielsweise um bei Kenntnis der Parameter A , B (Tab. 4.2) die KMT von DMF mit längerkettigen Homologen zu berechnen.

Steht die Vorhersage der Mischbarkeit eines Stoffsystems bzw. die Vorhersage eines möglichen Phasenzufalls im Vordergrund der Betrachtung, können neben den Methoden 1, 5 und 6 auch die Methoden 2 und 4 Anhaltspunkte liefern. Werte größer 250 K (Methode 2) bzw. größer 200 K (Methode 4) stellen Indikatoren für partielle Mischbarkeit dar. Für Werte kleiner 250 K bzw. 200 K werden die Systeme als mischbar angenommen.

5. Eigenschaftsvorhersage – Abschätzung des Mischungsverhaltens binärer Systeme

Mit der Eigenschaftsvorhersage werden Abschätzmethoden für qualitative Daten betrachteter Stoffströme zusammengefaßt. Von besonderem Interesse im Rahmen der Entwicklung von Trennprozessen sind Vorhersagen der Azeotropie und Mischbarkeit. Die Kenntnis dieser Eigenschaften ist hier besonders für die Auswahl von geeigneten Hilfsstoffen von Bedeutung. Azeotropes oder mischbares Verhalten der Hilfsstoffe kann dabei erwünscht oder unerwünscht sein.

Eine umfangreiche Datensammlung zu azeotropen Punkten stellen GMEHLING et al. [47] zur Verfügung. Methoden zur reinen Vorausberechnung azeotroper Punkte binärer und ternärer Systeme werden z. B. bei LIDE [44] aufgeführt. Erste Konzepte und Ansätze für eine wissensbasierte Behandlung azeotroper und Mischungseigenschaften liefert FRIED [7] mit dem Beratungssystem SOLPERT I. Er faßt Methoden zur Auswahl von Hilfsstoffen für die Extraktiv- und Azeotropdestillation zusammen. In Fortsetzung dieser Arbeiten und der Arbeiten von KIM [8] erweitert und verbessert BIEKER [9] die Methoden zur Azeotropieabschätzung (SOLPERT II, AZEOPERT) vor dem Hintergrund der Entwicklung destillativer Trenntechniken.

In der vorliegenden Arbeit steht die Untersuchung von Abschätzmethoden zur Mischbarkeit binärer Systeme mit dem Ziel der Umsetzung in einem wissensbasierten Modul im Vordergrund.

Die Mischbarkeit von Stoffströmen ist erforderlich, wenn die Homogenität des betrachteten Systems über den gesamten Bereich der Prozeßvariablen T und p erhalten werden soll. Andererseits ist aber die Heterogenität des Stoffsystems, insbesondere für die Durchführung extraktiver Trennprozesse eine notwendige Bedingung.

Selektivlösungsmittel für Extraktionsprozesse zeichnen sich deshalb zuerst durch partielle Mischbarkeit mit dem Primärlösungsmittel aus. Eine Vorauswahl des Lösungsmittels wird deshalb anhand des Mischungsverhaltens mit Primärlösungsmittel und Übergangskomponente, als ein wichtiges Kriterium zu treffen sein.

Bei sich anschließenden Phasengleichgewichtsbetrachtungen ist die Kenntnis des Mischungsverhaltens zur Durchführung der Berechnungen und Bewertung der Ergebnisse ebenfalls notwendig. Mit ihr können ausbleibende Lösungen bei der Berechnung von Gleichgewichten mit zwei flüssigen Phasen der Homogenität des Systems oder einem mathematischen Versagen zugeordnet werden.

Untersuchungen des Mischungsverhaltens im Vorfeld der Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten liefern dagegen Anhaltspunkte für das mögliche Auftreten einer zweiten Flüssigkeitsphase, die dann notwendigerweise zu einer Dreiphasenbetrachtung führt.

Für die computerunterstützte Bereitstellung von Informationen über das Mischungsverhalten stellt der Zugriff auf Online-Datenbanken natürlich die sicherste und schnellste Methode dar. Wie bereits erwähnt, muß darüber hinaus auch auf Vorhersage- und Abschätzmethoden zurückgegriffen werden können. Der vorherige Abschnitt hat gezeigt, daß diese jedoch wegen ihres empirischen und heuristischen Charakters oft nicht quantifizierbar sind und mit erheblichen Unsicherheiten belastet sein können.

Deshalb sind in einem System zur Abschätzung des Mischungsverhaltens möglichst viele verschiedenartige Methoden bereitzustellen. Für ihre sichere Anwendung wird eine Rangfolge der Methoden erarbeitet. Dazu werden die in [10] dargestellten Arbeiten zur Stoffdatenbereitstellung mit Hilfe des heuristisch-numerischen Beratungssystems SEMPERT bezüglich Vorhersage und Abschätzung der Mischbarkeit binärer Lösungsmittelgemische weiter verfolgt.

Die Bewertung der Vorhersagemethoden erfolgt auf Basis statistischer Untersuchungen anhand der im letzten Abschnitt vorgestellten MDB-KMP-Datenbank. Die Ergebnisse dieser Bewertung gehen in die Festlegung von Vertrauensfaktoren ein, die Auskunft über die Sicherheit der getroffenen Vorhersage geben.

Eine Vorhersage des Mischungsverhaltens kann dabei prinzipiell unter Verwendung von

- experimentellen Informationen über das Mischungsverhalten,
- kritischen Mischungstemperaturen (KMT),
- empirischen und halbempirischen Zusammenhängen und
- Strukturinformationen der chemischen Verbindungen erfolgen.

5.1 Auswertung experimenteller Informationen über das Mischungsverhalten

Als unmittelbar zugängliche experimentelle Informationen werden hier Löslichkeitsdaten und sogenannte Mischbarkeitstabellen eingeordnet. Die kritische Mischungstemperatur besitzt wegen der Möglichkeit ihrer Vorhersage eine besondere Rolle und wird deshalb als eigenständige Kategorie angesehen.

5.1.1 Löslichkeitsdaten

Löslichkeitsdaten sind primär zu bevorzugende experimentelle Informationen. Einzelne Binodalkurvenpunkte oder wenige vorhandene Konnodenwerte sind für eine erste Abschätzung des Mischungsverhaltens bereits ausreichend. Ihre Existenz für die im Blickpunkt stehenden Prozeßvariablen Temperatur und Druck zeigt Heterogenität an.

Befindet sich die Temperatur, bei der die Konnoden gemessen wurden, außerhalb des Temperaturbereiches der Prozeßvariablen, kann gegebenenfalls aus der Breite der Mischungslücke auf das Verhalten bei einer bestimmten Temperatur geschlossen werden. Für sehr kleine gegenseitige Löslichkeiten kann die Extrapolation im allgemeinen zuverlässig über einen Bereich von ca. 50 bis 100 K durchgeführt werden.

Liegt eine ausreichende Anzahl experimenteller gegenseitiger Löslichkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen vor, kann mit Hilfe geeigneter Korrelationsmodelle inter- bzw. extrapoliert werden. Die zuverlässige Berechnung der realen Mischungslücke auf Basis nur einer Konnode ist wegen der in den Modellen nur ungenügend berücksichtigten Temperaturabhängigkeit kaum möglich und wird daher nicht empfohlen.

5.1.2 Mischbarkeitstabellen

Unter Mischbarkeitstabellen sind tabellarische Übersichten zu verstehen, die für eine Vielzahl von Mischungen deren visuelles Erscheinungsbild dokumentieren. DRURY [45] bzw. JACKSON und DRURY [46] untersuchten ca. 3500 binäre Systeme, indem sie bei einer Temperatur von 293 K 5 ml jeder Substanz miteinander schüttelten. Zeigte sich Phasentrennung, galt das Lö-

sungsmittelpaar als »nicht mischbar« (partiell mischbar) - anderenfalls wurde es als unbegrenzt mischbar angesehen. Soweit optisch erkennbar oder anhand der chemischen Struktur zu erwarten, wurden auch reaktive Systeme als solche gekennzeichnet.

Weitere Mischbarkeitstabellen werden durch FRANCIS [20, 21] zusammengefaßt. Tabellen über das Mischungsverhalten von Polymerisaten und Polykondensaten werden durch DUVE et al. [48] aufgeführt. Hier können jedoch Schwierigkeiten in der Anwendung im Zusammenhang mit unterschiedlichen Polymerisations- und Polykondensationsgraden, sowie anderen Modifikationen der Polymere auftreten.

5.2 Auswertung kritischer Mischungstemperaturen

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung des Mischungsverhaltens besteht im Vergleich der Systemtemperatur mit der kritischen Mischungstemperatur. Der Typ der Mischungslücke (*geschlossen, unten offen, oben offen, durchgängig offen*) muß dabei bekannt sein.

Sind keine experimentellen KMT zugänglich, besteht die Möglichkeit der Vorhersage mit Hilfe geeigneter Berechnungsmethoden (vgl. Abschn. 4.1). Dann muß jedoch der durch die Vorhersagemethode bedingte Fehler bei der Bewertung des Endergebnisses abschätzbar sein und berücksichtigt werden.

5.3 Auswertung mit Hilfe empirischer und halbempirischer Zusammenhänge

5.3.1 »Miscibility Numbers«

Die »*Miscibility Numbers*« (M-Zahlen) stellen ein Zahlensystem dar, das von GODFREY [49] auf Basis experimenteller Untersuchungen zur Abschätzung der Mischbarkeit von Lösungsmitteln entwickelt wurde. Er bestimmte zunächst das Mischungsverhalten zahlreicher Lösungsmittelpaare, indem er sie in unterschiedlichen Verhältnissen bei Raumtemperatur mischte. Zeigte sich Trübung, Schiller oder Phasentrennung, galt das System als nicht mischbar anderenfalls als mischbar. In Grenzfällen bestimmte er die kritische Mischungstemperatur mit einer Genauigkeit von ± 1 K. Lag diese in einem Bereich zwischen 25 °C und 75 °C, wurde das Lösungsmittelpaar als Grenzfall charakterisiert. Anschließend ordnete er die Ergebnisse der Untersuchungen so in eine Tabelle, daß die Diagonale durch die als Grenzfall charakterisierten Gemische gebildet wird. Oberhalb der Diagonalen wurden nicht mischbare, unterhalb mischbare Lösungsmittelpaare angeordnet. Die hypothetische Eigenschaft die diese Ordnung bestimmt, nannte er »Lipophilizität«. In einem nächsten Schritt teilte er den Bereich zwischen geringer und hoher Lipophilizität in 31 Klassen entsprechend 31 ausgewählten Standardlösungsmitteln ein. Die Klassen nannte er »Miscibility Numbers«. Jede Klasse besteht aus Lösungsmitteln, die ähnliches Mischungsverhalten mit Lösungsmitteln einer anderen Klasse zeigen.

Insgesamt ordnete er 400 ausgewählte Lösungsmittel entsprechend ihrer Lipophilizität, eine oder zwei M-Zahlen von 1 bis 31 zu. Substanzen mit geringen lipophilen Eigenschaften, z. B. Glycerol, erhalten dabei kleinere Werte. Substanzen mit hohen lipophilen Eigenschaften, z. B. Hexadecan, erhalten größere Werte.

Durch Differenzbildung der M-Zahlen eines Lösungsmittelpaares kann eine relativ zuverlässige Abschätzung des Mischungsverhaltens erfolgen. Die Anwendung der Methode ist auf

Raumtemperatur beschränkt. Eine Nutzung im Bereich von 278 K bis 318 K hat sich jedoch als zuverlässig erwiesen.

Trotz einiger Ausnahmen, die im allgemeinen auf die spezifische Struktur mancher Lösungsmittel zurückzuführen sind, führt die Vorhersage mit hoher Wahrscheinlichkeit zu richtigen Ergebnissen. Zahlreiche Beispiele und Erläuterungen werden durch GODFREY [49] und VAVRUCH [50] gegeben. VAVRUCH zeigt unter anderem wie fehlende M -Zahlen - z. B. für Wasser - ermittelt werden können.

5.3.2 Vorhersage auf Basis von Löslichkeitsparametern

Erfahrungen im Umgang mit Lösungsmitteln zeigen, daß zwei Stoffe i und j dann miteinander mischbar sind, wenn die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen $i - i$ in der gleichen Größenordnung wie die zwischen $j - j$ liegen. Die Wechselwirkung ungleichartiger Teilchen in der Lösung unterscheidet sich damit kaum von der Wechselwirkung zwischen gleichartigen Teilchen. Bei partiell mischbaren Lösungsmitteln sind dagegen die Wechselwirkungskräfte zwischen den Teilchen $i - i$ schwach (z. B. n -Hexan) und zwischen $j - j$ stark (z. B. N , N -Dimethylformamid), was zu einer relativ geringen Wechselwirkung zwischen den ungleichartigen Teilchen führt.

Mit diesem Sachverhalt ist eine Möglichkeit gegeben, von den Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Teilchen (reines Lösungsmittel) auf die Wechselwirkungsverhältnisse in einer Mischung zu schließen. Als geeignete Maßzahl für die Wechselwirkungen innerhalb eines reinen Stoffes gilt der im letzten Abschnitt eingeführte HILDEBRANDSche Löslichkeitsparameter.

Zwei Substanzen sind nach HILDEBRAND [35] miteinander mischbar, wenn sich deren Löslichkeitsparameter um weniger als $220 \text{ kPa}^{1/2}$ voneinander unterscheiden. Partielle Mischbarkeit müßte dann vorliegen, wenn die Differenz größer als $220 \text{ kPa}^{1/2}$ ist. Untersuchungen zeigen jedoch, daß die Negation der Mischbarkeitsannahme nicht denselben Vorhersagecharakter besitzt. Die Ursache liegt darin, daß nicht klar definiert werden kann, wie stark sich die Wechselwirkungskräfte zwischen ungleichartigen Teilchen in Mischung voneinander unterscheiden müssen, um zur Phasentrennung zu führen. Hier spielen neben verschiedenartigen energetischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auch sterische Effekte bzw. Volumeneffekte eine Rolle.

In dieser Arbeit wird zur Unterscheidung von heterogenen und homogenen Systemen ein Grenzwert $\Delta\delta_{ij}/\text{kPa}^{1/2} = 250$ verwendet, der Ergebnis von statistischen Untersuchungen auf Basis der in dieser Arbeit vorgestellten Merseburger Datenbank für kritische Mischungspunkte ist.

5.3.3 Vorhersage auf Basis von Grenzaktivitätskoeffizienten

Grenzaktivitätskoeffizienten sind relativ leicht zugängliche Daten, die vorteilhaft über die Grenzwertbetrachtung

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} f_i = f_{\infty i} \quad (5.1)$$

als Parameter geeigneter Aktivitätskoeffizientenmodelle Anwendung finden. Anhand des MARGULES-Ansatzes zeigt GODFREY [51], wie durch Verwendung gegenseitiger Grenzaktivitätskoeffizienten charakteristische Nomogramme berechenbar sind, die u. a. zur Abschätzung des Mischungsverhaltens verwendet werden können.

Er verwendet sukzessive Kombinationen von Grenzaktivitätskoeffizienten als Parameter der MARGULES-Gleichung. Sofern durch die Parameter ein Phasengleichgewicht beschrieben werden kann, liefert jeder Parametersatz die koexistierenden Zusammensetzungen der Phasen. Auf diese Weise werden alle Kombinationen der Parameter (Grenzaktivitätskoeffizienten) ermittelt, für die eine rechnerische Lösung existiert.

Die logarithmische Auftragung der Ergebnisse jeder Parameterkombination führt zu charakteristischen Nomogrammen, ähnlich dem in Abb. 5.1 hier für die NRTL-Gleichung ($\alpha = 0,2$; $T/K = 298$) dargestellten.

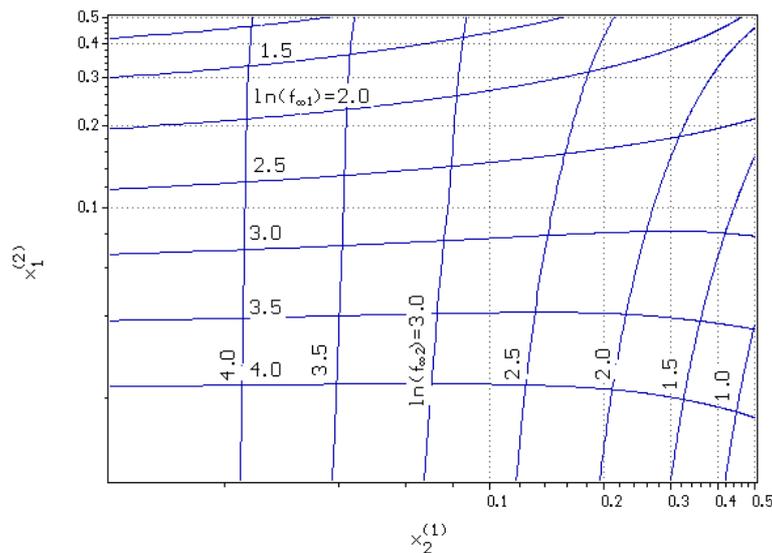


Abb. 5.1: Gegenseitige Löslichkeiten eines binären Systems in Abhängigkeit von den Grenzaktivitätskoeffizienten der NRTL-Gleichung (logarithmische Auftragung).

Für nahezu beliebige Parameterkombinationen können hier die Phasenzusammensetzungen abgelesen werden. Ausnahmen bilden Kombinationen für die $\ln f_{\infty i}$ und $\ln f_{\infty j}$ (LNF) kleiner als oder gleich einem Grenzwert $LNF = 2$ ($e^2 = 7,39$). Entsprechend kann für diese Parameterbereiche kein Phasengleichgewicht beschrieben werden; es liegt theoretisch ein homogenes System vor. Für nur einen Grenzaktivitätskoeffizienten größer als e^2 muß dagegen mit Entmischung gerechnet werden.

Der Abb. 5.1 entsprechende Nomogramme hat WALAS [52] im Kontext der Ermittlung von Phasengleichgewichtskonzentrationen für mehrere Modellgleichungen zusammengefaßt. Daraus können die in Tab. 5.1 angegebenen, modellabhängigen Grenzwerte für die Annahme von Mischbarkeit näherungsweise ermittelt werden.

Tab. 5.1: Aus Nomogrammen [52] abgeleitete Grenzwerte zur Vorhersage von Mischbarkeit.

Modell	LNF
MARGULES	2,0
NRTL ($\alpha = 0,2$)	2,1
NRTL ($\alpha = -1$)	2,8
VAN LAAR	2,0
HILDEBRAND/SCATCHARD	2,0

Gegenseitig gemessene Grenzaktivitätskoeffizienten ($f_{\infty_i}^{(j)}$ und $f_{\infty_j}^{(i)}$) stehen erfahrungsgemäß nur sehr begrenzt zur Verfügung. Es kann dann auf Vorausberechnungsmethoden zur Datenbereitstellung zurückgegriffen werden. Hier wird das Modified UNIFAC Gruppenbeitragsmodell angewendet.

5.3.4 Vorhersage auf Basis von Strukturinformationen

Das Mischungsverhalten zweier Stoffe hängt von ihren zwischenmolekularen Kräften ab, die Resultat des chemischen Aufbaus und der Struktur der Verbindungen sind. Diese Wechselwirkungskräfte lassen sich in ihrer Art und ihrem Vorkommen nach klassifizieren.

Tab. 5.2: Zwischenmolekulare Kräfte nach FUCHS [53].

<i>Kräfte</i>	<i>Wechselwirkung zwischen</i>	<i>Vorkommen bei</i>
Dispersionskräfte	atomaren Dipolen	allen unpolaren und polaren Substanzen und Ionen
Induktionskräfte	primären und induzierten Dipolen	allen polaren Substanzen; zwischen unpolaren und polaren Substanzen
Richtkräfte	permanenten Dipolen	allen polaren Substanzen
Wasserstoffbrücken	OH- und NH-Gruppen einerseits und elektronegativen Atomen (O, N, F) andererseits	Alkoholen, Säuren, Amiden, Aminen, u. a.
Elektronen-Donor-Akzeptor-(EDA)-Komplexe	π -Elektronensystemen, freien Elektronenpaaren und Verbindungen mit Elektronenlücke	Säuren, Aminen, Aromaten
COULOMBSche Kräfte	Ionen	allen ionenhaltigen Systemen
Ionen-Dipol-Kräfte	Ionen und Dipolen	allen ionenhaltigen Systemen
Ionen-Induktionskräfte	Ionen und polarisierbaren Atomen	allen ionenhaltigen Systemen

Damit ist eine Möglichkeit gegeben, chemische Verbindungen je nach Art der zwischen ihren Molekülen auftretenden Kräfte in unterschiedliche Klassen einzuordnen.

5.3.4.1 Klassifikation nach EWELL, HARRISON und BERG

EWELL, HARRISON und BERG [54] (EHB) nehmen eine Einteilung von Lösungsmitteln in fünf Klassen, basierend auf ihrer Eigenschaft zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu tendieren, vor (Tab. 5.3).

Ausgangspunkt für diese Klassifikation ist die Annahme, daß die Abweichungen von der Idealität einer Mischung, ausgedrückt durch das RAOULTSche Gesetz, durch Wasserstoffbrücken-Effekte erklärt werden können. Dabei wird gezeigt, daß das Löslichkeitsverhalten in erster Linie durch die Tendenz H-Brücken zu bilden oder zu brechen, bestimmt wird und daß deren Einfluß gegenüber der Polarität einer Substanz stark überwiegt.

Somit ist die Tendenz einer Verbindung mit sich oder mit einer anderen Komponente H-Brücken zu bilden, maßgeblich für ihr Verhalten in einer Mischung. Anhand der EHB-Klassifikation können qualitative Voraussagen über die Größe der zwischenmolekularen Wechselwirkungen und damit über ihr Mischungsverhalten getroffen werden. Ist eine Verbindung in der Lage, H-Brücken mit Vertretern aus anderen Klassen zu bilden, wird erwartet, daß sie mit diesen Lösungsmitteln mischbar ist, da dann die Wechselwirkungen zwischen ungleichartigen Molekülen ähnlich denen zwischen gleichartigen sind.

Tab. 5.3: Klassifikation von Stoffen nach ihrer Fähigkeit über Wasserstoffatome in Wechselwirkung zu treten.

<i>Klasse</i>	<i>Moleküleigenschaften</i>	<i>Wechselwirkungen</i>	<i>Beispiele</i>
I	Enthält mehrere elektronegative Atome und positivierete H-Atome	Ausbildung dreidimensionaler Netzwerke aus H-Brücken	Wasser, Glykol, Glycerol, Aminoalkohole, Hydroxylamin, Hydroxysäuren, Polyphenole, Amide
II	Enthält elektronegative Atome und positivierete H-Atome	Ausbildung von H-Brücken	Nitromethan, Acetonitril, Alkohole, Säuren, Phenole, primäre/sekundäre Amine, Oxime, Ammoniak, Hydrazin, Flußsäure, Cyanwasserstoff
III	Enthält nur elektronegative Atome	keine H-Brückenbildung; Ladungsverschiebung im Molekül	Ether, Ketone, Aldehyde, Ester, tertiäre Amine
IV	Enthält nur positivierete H-Atome	keine Ausbildung von H-Brücken; kaum Ladungsverschiebung im Molekül	Chloroform, Methylenchlorid, 1,1-Dichlorethan, 1,2-Dichlorethan, 1,2,3-Trichlorpropan, 1,1,2-Trichlorethan
V	Enthält weder elektronegative Atome noch positivierete H-Atome	keine Ausbildung von H-Brücken; keine Ladungsverschiebung im Molekül	Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffdisulfid, Sulfide, Mercaptane, Tetrachlormethan, Iod, Phosphor, Schwefel

Aus der Kombination der spezifischen Wechselwirkungen der Klassen I bis V lassen sich Regeln formulieren, die Auskunft über das Mischungsverhalten zweier Stoffe geben, die anhand ihrer chemischen Struktur in eine der fünf Klassen eingeordnet wurden. Im allgemeinen gilt, daß die gegenseitige Löslichkeit umso geringer ist, je größer die Differenz der Klassennummer ist. Tabelle 5.4 zeigt die in dieser Arbeit ermittelten Klassenkombinationen, wie sie für die Voraussage der Mischbarkeit verwendet werden.

Tab. 5.4: Mischbarkeit unterschiedlicher Substanzgruppen auf Basis der EHB-Klassenzugehörigkeit

<i>EHB-Klassen</i>	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
<i>1</i>	m	m	pm	pm	pm
<i>2</i>		m	m	m	pm
<i>3</i>			m	m	m
<i>4</i>				m	m
<i>5</i>					m

m - mischbar; pm - partiell mischbar

Die Einordnung von Stoffen in die EHB-Klassifikation kann mit Problemen verbunden sein. Beispielsweise muß beachtet werden, daß die Kettenlänge (Anzahl CH₂-Gruppen im Molekül) der Wirkung polarer Molekülbestandteile (z. B. -OH, =O, -NH₂) zur Bildung von H-Brücken entgegenwirkt. Dieser Effekt wird z. B. bei Betrachtung der Mischbarkeit der Alkohole mit Wasser deutlich. Während Methanol und Ethanol unbeschränkt mit Wasser mischbar sind, nimmt die Löslichkeit ab n-Butanol stark ab.

Hinweise auf die Stärke der H-Brückenwechselwirkung können hier bei der Einordnung hilfreich sein. BARTON [55] gibt z. B. eine Tabelle mit 440 Lösungsmitteln an, die deren Fähigkeit zur Ausbildung von H-Brücken verbal (stark, mittelstark, schwach) charakterisiert. Die ersten Glieder der homologen Reihe der Alkohole können demnach differenzierter den EHB-Klassen zugeordnet werden. Die strenge Einteilung nach den Moleküleigenschaften muß dann jedoch aufgegeben werden.

5.3.4.2 Klassifikation nach SNYDER

Die EHB-Klassifizierung nimmt anhand der Tendenz einer Verbindung H-Brücken zu bilden bzw. zu brechen, eine Abschätzung der zu erwartenden Wechselwirkungen zwischen ungleichartigen Teilchen vor. Einflußfaktoren, wie Polarisierbarkeit, Dipolmoment oder Verzweigungsgrad werden nicht berücksichtigt. Hexan und Methanol sind z. B. bei Raumtemperatur wenig ineinander löslich, da die zwischen den Methanolkülen ausgebildeten H-Brücken viel stärker als die Dispersionswechselwirkungen zwischen den Hexanmolekülen bzw. Hexan- und Methanolkülen sind. Andererseits sind Methanol und Benzen ineinander löslich, da hier Induktionskräfte zwischen dem π -System mit hoher Polarisierbarkeit und dem O-H-Dipol die Wechselwirkungen zwischen ungleichartigen Teilchen vergrößern. Beide Verbindungen - Hexan und Benzen - werden jedoch der EHB-Klasse V zugeordnet.

Eine Lösung dieses Problems wird in einer weiteren Spezifizierung der Klassen und damit der Wechselwirkungsanteile gesucht. SNYDER [56] transformierte Löslichkeitsdaten von ROHR-SCHNEIDER [57] für 82 Lösungsmittel mit zahlreichen Testsubstanzen in einen Parametersatz (x_D , x_E , x_N), der die Lösungsmittel entsprechend ihrer Fähigkeit als Protonenakzeptor (x_E), -donor (x_D) oder als Dipol (x_N) zu wirken, einteilt. Die Parameterindizes E, D und N stehen für die Stoffe Ethanol, Dioxan und Nitromethan, die repräsentativ für die genannten Fähigkeiten sind und von denen angenommen wird, daß keine anderen Wechselwirkungsanteile auftreten. Die Parameter stellen ein relatives Maß für die benannten zwischenmolekularen Wechselwirkungsanteile dar, die durch die Existenz von funktionellen Gruppen im Lösungsmittelmolekül bestimmt werden. Substanzen mit ähnlichen Werten für die Parameter weisen ähnliche Strukturen bzw. gleiche funktionelle Gruppen auf. Damit scheint eine Einteilung in mehrere Strukturklassen gerechtfertigt.

Tab. 5.5: Lösungsmittelklassifikation nach SNYDER [56] erweitert um die Klasse 0 (BIEKER [9]).

<i>Klassen</i>	<i>Substanzgruppen</i>
0	aliphatische Kohlenwasserstoffe (KWS)
1	aliphatische Ether, Trialkylamine, Tetramethylguanidin
2	aliphatische Alkohole
3	Pyridine, Tetrahydrofuran, Amide (außer Formamid)
4	Glycole, Glycoether, Benzylalkohol, Formamid, Essigsäure
5	Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Tricresylphosphat
6	Alkylhalogenide, Ketone, Ester, Nitrile, Sulfoxide, Sulfone, Anilin, Dioxan
7	Nitroverbindungen, Propylencarbonat, Phenylalkylether, aromatische KWS
8	Halogenbenzene, Diphenylether
9	Fluoralkanole, m-Kresol, Chloroform, Wasser

Da diese Klassifikation nur eine Zuordnung polarer und polarisierbarer Stoffe erlaubt, erweiterte BIEKER [9] die Klassifikation nach SNYDER um eine Klasse 0, so daß auch aliphatische Kohlenwasserstoffe in das Schema eingeordnet werden können.

Aussagen über die hier bestimmte Mischbarkeit der Lösungsmittel der einzelnen Klassen untereinander gibt Tab. 5.6.

Es wird erwartet, daß die Methode nach SNYDER bessere Ergebnisse liefert, als die EHB-Methode. Für das angeführte Beispiel Methanol - Hexan ergibt die Anwendung von Tab. 5.6 die

Kombination der Klassen 2 und 0, daß heißt das System ist nicht mischbar. Das System Methanol - Benzen (Klasse 2 + Klasse 7) wird dagegen als mischbar klassifiziert.

Tab. 5.6: Löslichkeit unterschiedlicher Substanzgruppen auf Basis der SNYDER-Klassenzugehörigkeit .

<i>SNYDER-Klassen</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	m	k.A.	pm	m	pm	k.A.	k. A.	k. A.	pm	pm
1		m	k.A.	m	k.A.	m	m	m	m	m
2			m	m	m	m	m	m	k.A.	m
3				m	m	m	m	m	m	m
4					m	k.A.	pm	pm	pm	m
5						m	m	m	k.A.	m
6							m	m	m	m
7								m	k.A.	pm
8									m	m
9										m

m - mischbar; pm - partiell mischbar; k. A. - keine Aussage

Da die Parametersätze (x_D , x_E , x_N) im allgemeinen unbekannt sind, können Stoffe, die nicht Gegenstand der Untersuchungen von SNYDER waren, nicht exakt zugeordnet werden. Die Einordnung kann ähnlich wie bei der EHB-Methode auf Basis der chemischen Struktur und durch Betrachtung analoger Strukturmerkmale der 82-Verbindungen erfolgen. Damit geht jedoch der ursprüngliche Vorteil der SNYDER-Methode gegenüber der EHB-Methode zum Teil wieder verloren, da die ursprünglich experimentelle Grundlage der Einteilung mißachtet wird.

5.4 Methodenbewertung

Eine zusammenfassende Übersicht über alle hier vorgestellten Methoden gibt Tab. 5.7. Mit ihrer Bewertung werden Vertrauensfaktoren abgeleitet, die die generelle Eignung einer Methode reflektieren. Die Festlegung dieser Faktoren erfolgt aufgrund fehlender Genauigkeitsangaben der Methoden empirisch. Um jedoch eine völlig willkürliche Festlegung zu vermeiden, werden die Methoden anhand der Merseburger KMP-Datenbank (vgl. Abschn. 4.1.1) getestet.

Tab. 5.7: Übersicht zu bewertender Methoden für die Abschätzung der Mischbarkeit binärer Systeme.

<i>Bezeichnung</i>	<i>Beschreibung</i>
Meth 1	Auswertung von Löslichkeitsdaten*
Meth 2	Mischbarkeitstabellen
Meth 3	Auswertung kritischer Mischungstemperaturen (KMP-Datenbank)
Meth 4	Auswertung der »Miscibility Number«
Meth 5	Auswertung der Differenz der Löslichkeitsparameter ($\Delta D_{ij} / \text{kPa}^{1/2} = 250$)
Meth 6	Auswertung gegenseitiger Grenzaktivitätskoeffizienten ($LNF = 3,2$)
Meth 7	EHB-Klassifikation (entsprechend Tab. 5.4)
Meth 8	SNYDER-Klassifikation (entsprechend Tab. 5.6)

* Methode 1 wird hier aus Übersichtsgründen mit aufgeführt. Sie bleibt bei der Bewertung jedoch unberücksichtigt, da es sich um keine Vorhersage handelt.

Zunächst wird die Anzahl der Systeme der Datenbank ermittelt, die bei den Temperaturen 253 K, 298 K, 333 K und 353 K jeweils homogen bzw. heterogen vorliegen. Sie wird in den Tabn. 5.8 bis 5.11 unter der Spalte »Meth 3« aufgeführt. Anschließend wird für alle mischbaren (partiell mischbaren) Systeme die Durchführbarkeit der Vorhersagemethoden untersucht. Sie ergibt sich aus der Verfügbarkeit notwendiger Stoffdaten und speziellen Anwendungsbeschränkungen für die Methoden. Im dritten Schritt wird von den durchführbaren Methoden die Anzahl Systeme ermittelt, die zum Ergebnis Mischbarkeit bzw. partielle Mischbarkeit haben. Es folgt z. B. für $T/K = 298$ (Tab. 5.9), daß von 543 partiell mischbaren Systemen der Datenbank die Methode 5 für 331 Systeme durchführbar ist und davon für 211 (64 %) Systeme als Ergebnis partielle Mischbarkeit vorhersagt wird.

Tab. 5.8: Vorhersage des Mischungsverhaltens für Systeme der Merseburger KMP-Datenbank für 253 K.

<i>Status</i>	<i>Meth 2</i>	<i>Meth 3</i>	<i>Meth 4</i>	<i>Meth 5</i>	<i>Meth 6</i>	<i>Meth 7</i>	<i>Meth 8</i>
durchführbar (mischbar)	0	-	0	32	22	37	25
davon mischbar	0 (0 %)	54	0 (0 %)	18 (56 %)	16 (73 %)	24 (65 %)	20 (80 %)
durchführbar (p. mischbar)	6	-	112	458	370	524	314
davon p. mischbar	6 (100 %)	737	112 (100 %)	262 (57 %)	304 (82 %)	272 (52 %)	156 (50 %)

Tab. 5.9: Vorhersage des Mischungsverhaltens für Systeme der Merseburger KMP-Datenbank für 298 K.

<i>Status</i>	<i>Meth 2</i>	<i>Meth 3</i>	<i>Meth 4</i>	<i>Meth 5</i>	<i>Meth 6</i>	<i>Meth 7</i>	<i>Meth 8</i>
durchführbar (mischbar)	2	-	60	158	120	188	101
davon mischbar	2 (100 %)	248	56 (93 %)	107 (68 %)	91 (76 %)	122 (65 %)	68 (67 %)
durchführbar (p. mischbar)	6	-	109	331	303	373	238
davon p. mischbar	6 (100 %)	543	108 (99 %)	211 (64 %)	233 (77 %)	219 (59 %)	128 (54 %)

Tab. 5.10: Vorhersage des Mischungsverhaltens für Systeme der Merseburger KMP-Datenbank für 333 K.

<i>Status</i>	<i>Meth 2</i>	<i>Meth 3</i>	<i>Meth 4</i>	<i>Meth 5</i>	<i>Meth 6</i>	<i>Meth 7</i>	<i>Meth 8</i>
durchführbar (mischbar)	2	-	57	275	208	326	183
davon mischbar	2 (100 %)	441	57 (100 %)	184 (67 %)	172 (83 %)	194 (60 %)	103 (56 %)
durchführbar (p. mischbar)	0	-	0	213	192	235	156
davon p. mischbar	0 (0 %)	350	0 (0 %)	145 (68 %)	122 (64 %)	153 (65 %)	81 (52 %)

Tab. 5.11: Vorhersage des Mischungsverhaltens für Systeme der Merseburger KMP-Datenbank für 353 K.

<i>Status</i>	<i>Meth 2</i>	<i>Meth 3</i>	<i>Meth 4</i>	<i>Meth 5</i>	<i>Meth 6</i>	<i>Meth 7</i>	<i>Meth 8</i>
durchführbar (mischbar)	2	-	57	334	263	398	228
davon mischbar	2 (100 %)	553	57 (100 %)	200 (60 %)	242 (92 %)	220 (55 %)	126 (55 %)
durchführbar (p. mischbar)	0	-	0	154	137	163	111
davon p. mischbar	0 (0 %)	238	0 (0 %)	93 (60 %)	84 (61 %)	107 (66 %)	59 (53 %)

Die Festsetzung der Vertrauensfaktoren erfolgt nun anhand der Ergebnisse in den Tabn. 5.8 bis 5.11. Sie werden hier entsprechend der mittleren Fehler für 298 K gesetzt und geben den zu erwartenden qualitativen Unterschied der Methoden an (Tab. 5.12). Es wird deutlich, daß die Methoden basierend auf experimentellen Informationen über das Gemisch (Methoden 2, 4 und 6), den Methoden basierend auf Reinstoffdaten (Methode 5) beziehungsweise auf Klasseinteilungen (Methoden 7 und 8) überlegen sind.

Tab. 5.12: Festlegung der Vertrauensfaktoren für die untersuchten Vorhersagemethoden.

	<i>Meth 2</i>	<i>Meth 3</i>	<i>Meth 4</i>	<i>Meth 5</i>	<i>Meth 6</i>	<i>Meth 7</i>	<i>Meth 8</i>
Konfidenz	1,00	1,00	0,96	0,66	0,77	0,62	0,61

Die angegebenen Werte stellen keine echten Wahrscheinlichkeiten dar, da durchgängig homogene Systeme in der KMP-Datenbank fehlen. Die nach der oben beschriebenen Methodik ermittelte Reihenfolge der Methoden wird jedoch prinzipiell durch Erfahrungen im Umgang mit dem Vorhersagesystem bestätigt. Mit den gefundenen Grenzwerten und Klassenkombinationen wird hier eine erste Grundlage geschaffen, von der ausgehend eine weitere Überprüfung und Präzisierung der gegebenen Vertrauensfaktoren erfolgen kann.

Streng betrachtet, kann die gezeigte Vorgehensweise zur Methodenbewertung nur für temperaturabhängige Vorhersagemethoden durchgeführt werden, da nur diese in der Lage sind, auch über den gesamten Temperaturbereich homogene Systeme zu ermitteln. Temperaturunabhängige Methoden können stattdessen nur die Information liefern, ob ein System mischbar oder partiell mischbar ist. Daraus folgt, daß durch diese Methoden alle Systeme der Datenbank als partiell mischbar erkannt werden sollten. Nicht in der Datenbank enthaltene homogene Systeme, wie z. B. Wasser - Ethanol müßten dann als mischbare Systeme bestimmt werden.

Da Datensammlungen, die vollständig mischbare Systeme explizit ausweisen, nicht vorliegen, wird davon ausgegangen, daß bei einer äquivalenten Vorhersage sowohl mischbarer als auch partiell mischbarer Systeme der Datenbank auch über den gesamten Temperaturbereich mischbare Systeme größtenteils richtig vorhergesagt werden. Um dies zu erreichen, werden die Parameter $\Delta\delta_{ij}$ und LNF der Methoden 5 und 6 sowie die Klassenkombinationen (Tabn. 5.4, 5.6) der Methoden 7 und 8 für die untersuchten Temperaturen systematisch modifiziert.

Dabei wird für die Methode 6 - im Unterschied zu den Methoden 5, 7 und 8 - eine Temperaturabhängigkeit des Grenzwertes LNF festgestellt. Während die Vorhersageergebnisse für die Methoden 5, 7 und 8 bei den untersuchten Temperaturen ungefähr gleich bleiben, sinkt der optimale LNF -Wert mit zunehmender Temperatur.

Tab. 5.13: Optimierte Vorhersageergebnisse der Methode 6 als Funktion der Temperatur und des Grenzwertes *LNF*.

<i>Status</i>	<i>T/K = 253</i> <i>LNF = 3,4</i>	<i>T/K = 298</i> <i>LNF = 3,2</i>	<i>T/K = 333</i> <i>LNF = 3,0</i>	<i>T/K = 353</i> <i>LNF = 2,8</i>
durchführbar (mischbar)	22	120	208	263
davon mischbar	18 (82 %)	91 (76 %)	159 (76 %)	201 (76 %)
durchführbar (p. mischbar)	370	303	192	137
davon p. mischbar	285 (77 %)	233 (77 %)	144 (75 %)	105 (77 %)

Neben der gezeigten Optimierung des Grenzwertes für *LNF* bestehen weitere Anpassungsmöglichkeiten der Vorhersagemethoden im Ausschluß von Parameterbereichen oder Klassenkombinationen, für die keine eindeutige Aussage getroffen werden kann. Alternativ dazu können Ausnahmenlisten generiert werden, die Sonderfälle berücksichtigen und entsprechend vor Anwendung einer Methode geprüft werden.

Stehen ausreichend Stoffdaten für die Methoden 5 bis 8 zur Verfügung, empfiehlt sich deren parallele Durchführung, um nach Möglichkeit einander bestätigende Aussagen zu erhalten und dadurch die Zuverlässigkeit der Vorhersage zu erhöhen. Wegen der unterschiedlichen Vorhersagesicherheiten werden die Vertrauensfaktoren nach den im Abschn. 2.4 »Behandlung von Unsicherheiten« erläuterten Richtlinien zu einem resultierenden Wert miteinander verknüpft.

Die oben erläuterten Methoden sind zur Abschätzung der Mischbarkeit/Nichtmischbarkeit zweier Stoffe in Form von Regeln formuliert worden. Dabei sind die gezogenen Schlußfolgerungen für eine verbesserte Vorhersage eingearbeitet. Die Regeln sind im Anhang zusammengefaßt. Ihre Anwendung auf Stoffsysteme, die Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit sind, führt zu den in Tab. 5.14 aufgeführten Ergebnissen.

Die letzte Spalte gibt den resultierenden Vertrauensfaktor an, der sich aus der Kombination der Ergebnisse aller durchführbaren Methoden ableitet. Während für die meisten Systeme relativ eindeutige Ergebnisse erhalten werden, zeigen die grau unterlegten Gemische mit betragsmäßig sehr kleinen CF_r -Werten die Unsicherheit der Vorhersage an. Im Fall von THF – Wasser erscheint dies sinnvoll, da eine Mischungslücke oberhalb der untersuchten Temperatur existiert. In den anderen Fällen ist das Ergebnis Folge der zahlenmäßigen Überlegenheit der qualitativ schlechteren Methoden beziehungsweise der Besonderheiten der Gemischpartner (Keto-Enol-Tautomerie; langkettiger Alkohol) im Zusammenspiel mit Wasser.

Tab. 5.14: Vorhersage des Mischungsverhaltens für unterschiedliche Stoffsysteme bei 300 K.

<i>System</i>	<i>M 2</i>	<i>M 3a</i>	<i>M 3b</i>	<i>M 3c</i>	<i>M 3d</i>	<i>M 4</i>	<i>M 5</i>	<i>M 6</i>	<i>M 7</i>	<i>M 8</i>	<i>CF_r</i>
Cyclohexan - NMP	-	m	-	-	m	-	m	-	pm	m	38
Methanol - Hexan	-	pm	pm	pm	-	pm	pm	pm	pm	m	-39
Methanol - Cyclohexan	-	pm	pm	pm	-	-	pm	pm	pm	m	-39
Hexan - Cyclohexan	-	-	m	-	m	m	m	m	m	m	100
Phenol - Tetrahydrofuran	-	-	m	-	m	-	m	-	m	-	98
Phenol - Wasser	-	pm	pm	pm	pm	-	pm	pm	m	-	-38
Tetrahydrofuran - Wasser	-	m	pm	m	-	-	pm	m	pm	m	5
Aceton - Ethanol	m	-	m	-	m	m	m	m	m	m	100
Aceton - n-Butanol	m	-	m	m	m	m	m	m	m	m	100
Aceton 2-Ethylhexanol	m	-	m	-	m	m	m	m	m	m	100
Aceton - Wasser	-	-	pm	-	-	-	pm	m	pm	m	0
Ethanol - Butanol	m	-	m	m	m	m	m	m	m	m	100
Ethanol - 2-Ethylhexanol	m	-	m	m	m	m	m	m	m	m	100
Ethanol - Wasser	-	-	pm	-	m	-	pm	m	m	m	23
n-Butanol - 2-Ethylhexanol	m	-	m	m	m	m	m	m	m	m	100
n-Butanol - Wasser	-	-	pm	pm	pm	-	pm	pm	m	m	-15
2-Ethylhexanol - Wasser	-	-	pm	-	-	-	pm	pm	m	m	-9

m - mischbar; pm - partiell mischbar

M 2 – Mischbarkeitstabellen

M 3 – Auswertung kritischer Mischungstemperaturen der Merseburger KMP-Datenbank

M 3a – Vergleich mit experimentellen KMT

M 3b – Vergleich mit berechneten KMT (original HSF-Modell)

M 3c – Vergleich mit berechneten KMT (HSF-Modell in Kombination mit Grenzaktivitätskoeffizienten)

M 3d – Vergleich mit berechneten KMT (HSF-WP-Modell)

M 4 – Auswertung der »Miscibility Number«

M 5 – Auswertung der Differenz der Löslichkeitsparameter

M 6 – Auswertung gegenseitiger Grenzaktivitätskoeffizienten

M 7 – EHB-Klassifikation (entsprechend Tab. 5.4)

M 8 – SNYDER-Klassifikation (entsprechend Tab. 5.6)

CF_r – Certainty-Factor [%] (CF_r > 0 – mischbar; CF_r < 0 – partiell mischbar; CF_r = 0 – unbestimmt)

6. Modellmäßige Behandlung der Phasengleichgewichte binärer, ternärer und höherer Systeme

Während für die modellmäßige Behandlung von Flüssigkeits-Dampf-Gleichgewichten zahlreiche brauchbare Methoden existieren und auch die Vorausberechnungsmethoden relativ weit entwickelt sind (Modified UNIFAC, PSRK), ist bei auftretender Entmischung in der Flüssigkeitsphase der Entwicklungsstand standardisierter und automatisierter Methoden weniger fortgeschritten. Die Berücksichtigung von mehr als einer Flüssigkeitsphase – insbesondere in Kombination mit einer Dampfphase – in praktisch interessierenden Systemen erfordert immer noch besondere Aufmerksamkeit und bedeutet einen erhöhten Aufwand. Die zur Verfügung stehenden Modelle sind für dieses Anwendungsfeld oft nicht flexibel genug, um eine komplexe Modellierung unterschiedlicher Datenarten unter Einbeziehung des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichtes zu gewährleisten. Ausreichende Flexibilität kann nur unter Zuhilfenahme weiterer Modellparameter erzielt werden, wobei dann wiederum mit einem schlechteren Stabilitätsverhalten zu rechnen ist.

Die Handhabung der entwickelten Modellierungsansätze erfordert spezielle Kenntnisse, um das Potential der meist sehr komplexen Modelle optimal ausschöpfen zu können. Aus diesem Grund ist die Entwicklung generalisierter Methoden zur Strukturierung und sicheren Handhabung der bestehenden Modelle und Methoden notwendig. Angestrebt wird ein standardisiertes Vorgehen in der modellmäßigen Behandlung von Stoffströmen.

Einen Ansatzpunkt dafür bildet die systematische Untersuchung bekannter Vorgehensweisen bei der Modellparameteranpassung. Die Auswertung der zahlreich vorliegenden Quellen [58 – 78] zeigt, daß die Modellierungsstrategie nicht nur durch den Modelltyp und seinen spezifischen Eigenschaften bestimmt wird, sondern im wesentlichen von der Verfügbarkeit geeigneter Daten für die Parameteranpassung abhängt.

Davon ausgehend werden nachfolgend zusammengefaßte Verfahrenskomplexe abgeleitet. Sie bilden die grundlegende hierarchische Struktur für eine praktisch motivierte Herangehensweise an die modellmäßige Behandlung von Phasengleichgewichten:

1. Bereitstellung geeigneter Daten für die modellmäßige Behandlung von LLE
2. Empirische Behandlung ternärer Systeme
3. Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes
4. Entmischungstests und Anwendung von Gruppenbeitragsmethoden auf vollständige Mischungslücken
5. Kombination gegenseitiger Löslichkeiten mit anderen Datenarten
6. Thermodynamisch konsistente Behandlung der Phasengleichgewichte binärer Systeme
7. Thermodynamische modellmäßige Berechnung der Phasengleichgewichte der ternären und höheren Systeme

Der Zusammenhang zwischen diesen Komplexen wird durch die Klärung der verfügbaren und nutzbaren Daten hergestellt, auf deren Grundlage eine Modellanwendung überhaupt erst möglich ist. Die daraus folgende prinzipielle Vorgehensweise zeigt Abb. 6.1. Die Mittelachse

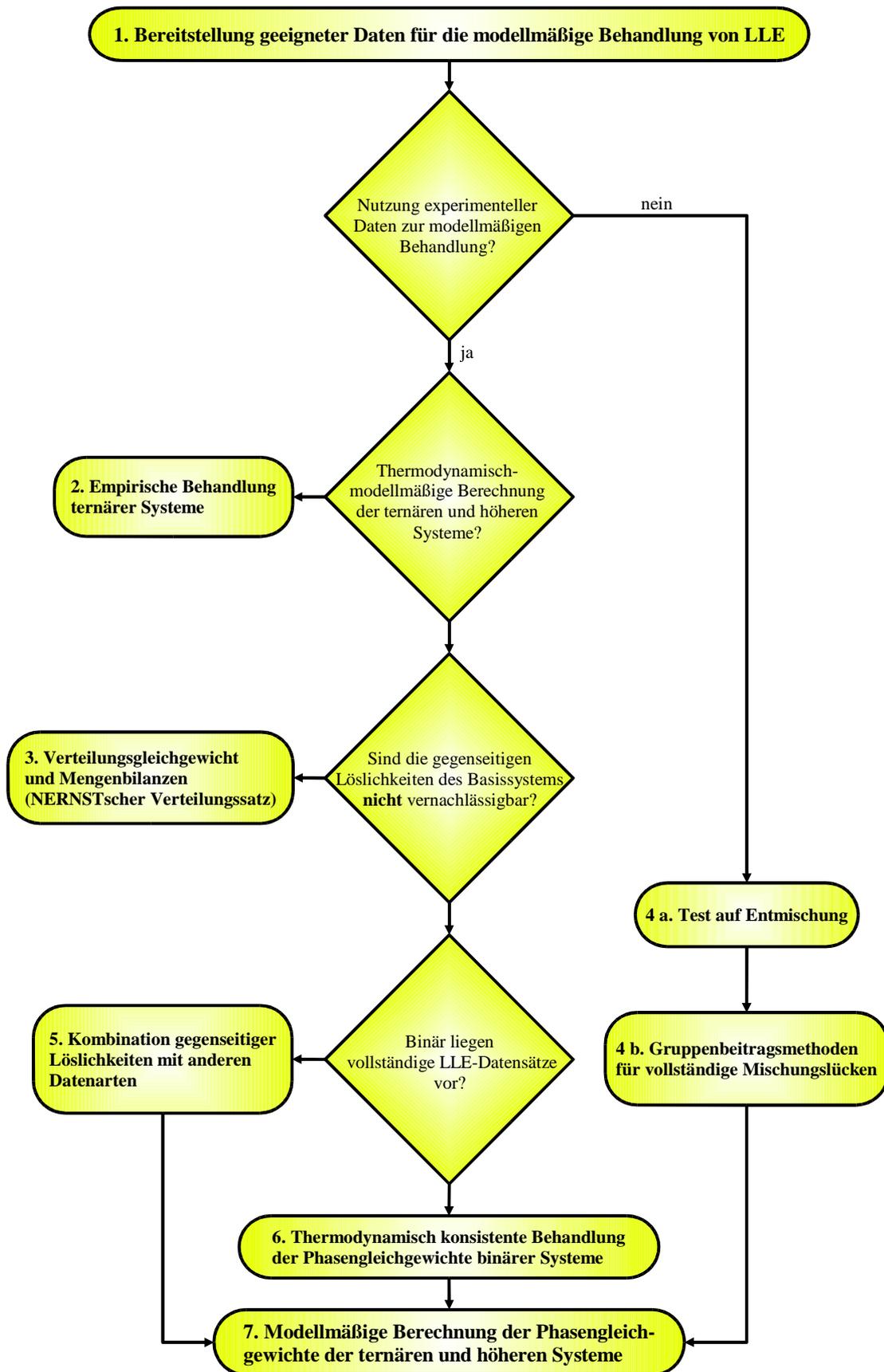


Abb. 6.1: Allgemeine Vorgehensweise bei der modellmäßigen Behandlung von LLE.

des Flußdiagramms wird durch Frage-Antwort-Sequenzen gebildet, die die notwendigen Voraussetzungen für die Wahl eines bestimmten Verfahrenskomplexes klären.

Wie aus Abb. 6.1 hervorgeht, ist das Ziel der modellmäßigen Behandlung schließlich die Vorhersage komplexer Phasengleichgewichte auf der Basis binärer Wechselwirkungsparameter. Deshalb steht hier schwerpunktmäßig die »thermodynamische Behandlung« der Phasengleichgewichte im Mittelpunkt der Betrachtungen. Dabei kommen G^E -Modelle oder Zustandsgleichungen innerhalb der Modellierungskomplexe vier bis sechs zur Anwendung, deren Modellparameter an geeignete Daten angepaßt werden müssen.

6.1 Bereitstellung von Löslichkeitsdaten für die Parameteranpassung

Formal können die in Tab. 6.1 aufgeführten Datenarten für die Parameterberechnung bekannter G^E -Modelle (Tab. A4) und Zustandsgleichungen (Tab. A6) Verwendung finden. Sie werden deshalb zunächst unabhängig von ihrer Eignung für die Vorhersage von Phasengleichgewichten berücksichtigt.

Tab. 6.1: Datenarten für die Parametermodellierung fluider Systeme

<i>Kategorie</i>		<i>Datenart</i>	<i>Bezeichnung</i>
Gleichgewichtsdaten	VLE	$p - x_i - y_i$	VLE-Daten ($T = \text{const.}$)
		$T - x_i - y_i$	VLE-Daten ($p = \text{const.}$)
		$T - p - x_i$	Dampfdruckdaten ($T = \text{const.}$)
		$T - p - y_i$	Dampfdruckdaten ($T = \text{const.}$)
	LLE	$T - p - x_i$	Verdampfungsdaten (Siedepunkt-) ($p = \text{const.}$)
		$T - p - y_i$	Kondensationsdaten (Taupunkt-) ($p = \text{const.}$)
		$T_{\text{az}} - p_{\text{az}} - x_{\text{az}}$	Azeotropdaten ($T = \text{const.}$ oder $p = \text{const.}$)
		$T - x_1^{(2)} - x_2^{(1)}$	(gegenseitige) Löslichkeiten
		$T_{\text{KMP}} - x_{i,\text{KMP}}$	kritische Mischungstemperaturen
Exzeßgrößen	G^E	$T - G^E - x_i$	freie molare Exzeßenthalpie
	H^E	$T - H^E - x_i$	molare Exzeßenthalpie
	V^E	$T - V^E - x_i$	molare Exzeßvolumen
	c_p^E	$T - c_p^E - x_i$	Exzeßwärmekapazität
Partielle molare Größen	f_i	$T - f_i - x_i$	Aktivitätskoeffizienten
	$f_{\infty i}$	$T - f_{\infty i} - f_{\infty j}$	Grenzaktivitätskoeffizienten

Unterschieden wird in reine Meßdatensätze als direktes Ergebnis aus dem Experiment und in berechnete Datensätze als Ergebnis der Anwendung von Berechnungsmethoden (vgl. Abb. 6.2).

Auf erster Bereitstellungsebene kann die Verfügbarkeit der Daten durch die Suche und Zusammenstellung mit Hilfe angeschlossener Datenbanken erfolgen. Fehlen derartige Zugriffsmöglichkeiten, bleiben Recherchen unvollständig oder ergebnislos, muß auf ergänzende oder alternative Wege der Datenbereitstellung zurückgegriffen werden. Auf zweiter Ebene werden

daher Berechnungsmethoden diskutiert. Führt auch dieses Vorgehen nicht zum gewünschten Ziel, sind auf dritter Ebene Empfehlungen für die Auswahl einer experimentellen Methode zur Bestimmung der fehlenden Gleichgewichtsdaten sinnvoll.

An Hand von Löslichkeitsdaten – der für LLE-Betrachtungen wichtigsten Datenart – werden die drei Bereitstellungsebenen beispielhaft diskutiert. Es werden dabei Wertungen vorgenommen und Empfehlungen für die Anwendung gegeben.

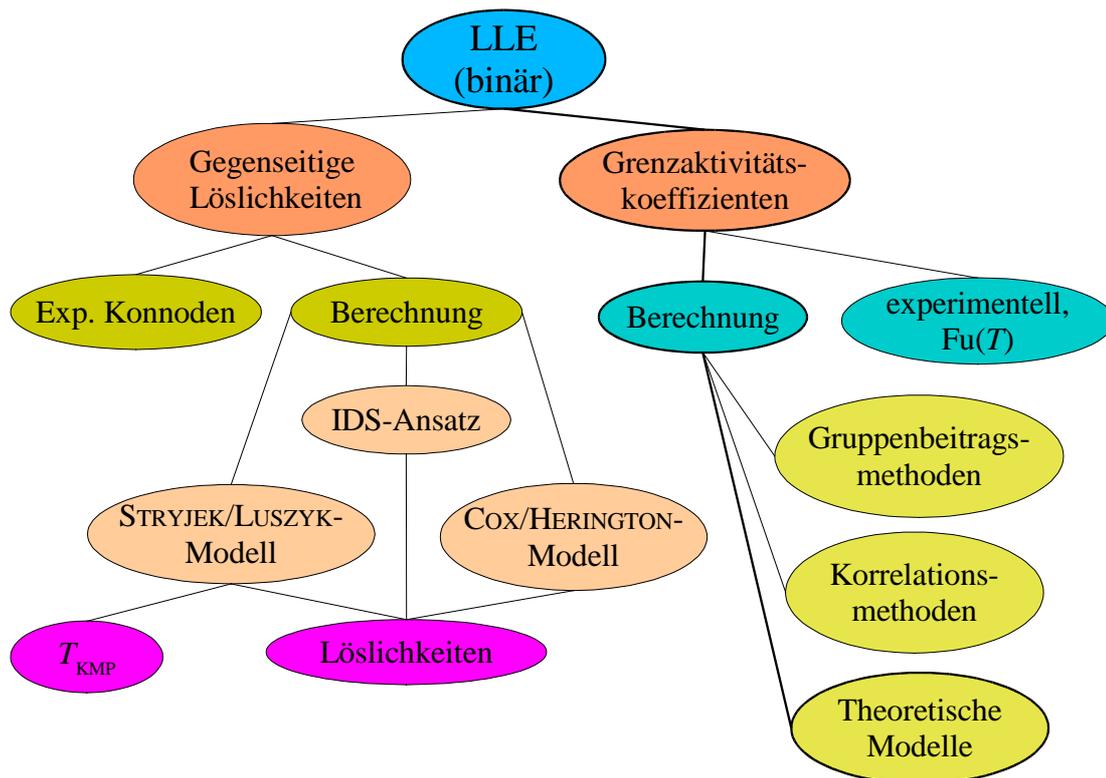


Abb. 6.2: Bereitstellung binärer Datenarten für die Berechnung von LL-Gleichgewichten (schematisch).

Löslichkeitsdaten binärer Systeme sind für die Modellparameteranpassung prinzipiell notwendig. Löslichkeitsdaten ternärer und höherer Systeme sind für die Bestätigung berechneter Modellparameter und gegebenenfalls für ihre Readjustierung von Bedeutung. Aufgrund unterschiedlicher experimenteller Bestimmungsmethoden wird in Datensätze aus Binodalkurvenpunkten beziehungsweise aus gegenseitigen Löslichkeiten unterschieden. Für die Modellparameteranpassung sind nur letztere direkt nutzbar.

6.1.1 Datenbankrecherche

Umfangreiche Datenbanken stellen die wichtigste Grundlage für eine erfolgreiche Modellentwicklung und -anwendung dar. Für die Parameteranpassung zur Beschreibung von LLE werden folgende Datenbanken empfohlen [58].

- MACZYNSKI (kritisch bewertete binäre LLE-Daten)
- IUPAC Solubility Data Project (kritisch bewertete binäre und höhere Daten)
- DDB (Gemischdaten der Dortmunder Datenbank (DECHEMA LLE-Datenbände))

d) DETHERM (DECHEMA Thermophysical Database)

Werden mehrere Datensätze (z. B. unterschiedlicher Autoren) gefunden, ist ihre Übereinstimmung zu überprüfen. Die gefundenen Daten müssen derart zueinander passen, daß beispielsweise keine sprunghaften Änderungen im funktionellen Verlauf mit den Variablen T oder p zu beobachten sind. Im Zweifelsfall sollten sie entsprechend ihrer Herkunft bewertet werden: a) und b) vor [c) vor d)].

Für die Bewertung können auch andere Gleichgewichtsdaten, wie VLE- bzw. VLLE-Daten oder LLE-Daten höherer Systeme herangezogen werden. Sie müssen mit den binären LLE-Daten widerspruchsfrei kombinierbar sein.

6.1.2 Berechnungsmethoden

Die für die Parameteranpassung notwendigen gegenseitigen Löslichkeitsdaten folgen nicht immer unmittelbar aus dem Experiment. Trübungstitration oder Ampullenmethode liefern zum Beispiel nur Binodalkurvenpunkte. Für diesen Fall können jedoch mehrere gut geeignete Berechnungsmethoden zur Vervollständigung der koexistierenden Zusammensetzungen bereitgestellt werden.

Empfohlen werden die Modellansätze IDS [26], COX/HERINGTON [27] oder STRYJEK/LUSZYK [28]. Die beiden zuletzt genannten Methoden erfordern wegen einer getrennten Beschreibung der Binodalkurvenäste spezielle Anpassungsalgorithmen, wie sie beispielsweise durch das Regressions- und Interpolationsprogramm MATHELAB [29] bereitgestellt werden. Nach Anpassung der Modellparameter können mit MATHELAB für gegebene Temperaturen die fehlenden Konzentrationsangaben bzw. die Parameter des kritischen Mischungspunktes (vgl. Abschn. 4) durch iterative Nullstellensuche erhalten werden.

Der aus der Anpassung folgende funktionelle Zusammenhang für die Binodalkurve bietet den Vorteil, daß mit verhältnismäßig wenig Daten die gesamte Kurve zufriedenstellend erfaßt wird. Die genannten Modellansätze sind daher linearen Interpolationen, wie zum Beispiel bei MEYER und GMEHLING [82] verwendet, überlegen.

6.1.3 Hinweise zur Auswahl und Anwendung experimenteller Bestimmungsmethoden

Für den Fall, daß keine durch das Berechnungs- und Beratungssystem verwertbaren Informationen über ein Stoffsystem verfügbar sind, ist eine Hilfestellung zur Auswahl und Durchführung experimenteller Methoden für die Untersuchung von Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten hilfreich. Die bekannten Meßmethoden beruhen dabei auf zwei grundlegenden Prinzipien:

1. Vorlage einer Komponente und Aufzeichnung einer Eigenschaftsänderung mit Zugabe der zweiten Komponente
2. Herstellung einer Mischung und Analyse der Zusammensetzung aller beteiligten Phasen anhand charakteristischer Eigenschaften

Auf Basis von Erfahrungen im Umgang mit der experimentellen Methodik (HRADETZKY [83]) werden im Anhang neben Flußdiagrammen zur Methodenauswahl für Zwei-, Drei- und Vielstoffgemische (Abb. A2 bis A4) speziell Hinweise zur experimentellen Durchführung gegeben.

6.2 Empirische Behandlung ternärer Systeme

Der zweite Verfahrenskomplex im Rahmen der modellmäßigen Behandlung von LLE (Abb. 6.1) umfaßt empirische Methoden für die Beschreibung ternärer Systeme. Sie basieren auf einer analytischen und grafischen Aufbereitung und Auswertung der Daten ternärer LLE. Die empirischen Methoden dienen

- der Darstellung der gesamten Binodalkurve,
- der primären Datenprüfung experimenteller Konnodenwerte durch Überprüfung der Geometrie der Datendarstellung,
- der Interpolation/Konstruktion von Konnoden aus einer Schar experimenteller Konnoden (Beurteilung von Verteilungskoeffizienten) und
- der Bestimmung des KMP in ternären Systemen.

Nach BENDER und BLOCK [60] ist es vorteilhaft, die Binodalkurven und die Verteilungsgleichgewichte mit getrennten empirischen Ansätzen darzustellen. Rechnerisch kann die Darstellung der Binodalkurve in Systemen mit offener Mischungslücke gut mit einem Parabelansatz, in Systemen mit geschlossener Mischungslücke mit der empirischen Gleichung nach HLAVATY [84] erfolgen.

Für die empirische Behandlung der Gleichgewichtskonzentrationen werden in der Literatur vor allem Potenzansätze, wie die bekannten Beziehungen nach HAND, OTHMER oder BACHMANN [85] vorgeschlagen. Weitere Ansätze, u. a. für offene Mischungslücken und quaternäre Systeme werden von ARLT, GRENZHEUSER und SØRENSEN [71] zusammengefaßt. Bei Anwendung der Potenzansätze ist die mangelnde Genauigkeit bei kleinen Konzentrationen der Übergangskomponente zu beachten. Für diese technisch wichtigen Konzentrationen, schlagen BENDER und BLOCK [60] deshalb ein Polynom dritten Grades zur Korrelation des Verteilungskoeffizienten der Übergangskomponente vor.

Grafisch-rechnerisch steht zusätzlich die Konstruktion der Mischungslücke inklusive des KMP mit Hilfe der Konjugationslinienmethode zur Verfügung. Gegenüber den hier genannten rechnerischen Methoden, kann die Konjugationslinie auch bei offenen Mischungslücken zur Inter- und Extrapolation von Konnoden benutzt werden.

6.3 Anwendung des NERNSTSchen Verteilungssatzes

Der NERNSTSche Verteilungssatz ist im ternären System anwendbar, wenn die gegenseitigen Löslichkeiten des heterogenen Basissystems vernachlässigt werden können und die Konzentration der sich zwischen den Phasen verteilenden Komponente hinreichend klein ist. Bei Kenntnis des NERNSTSchen Verteilungskoeffizienten sind dann die gegenseitigen Löslichkeiten über Verteilungsgleichgewicht und Mengenbilanzen berechenbar.

Das hier zur Anwendung kommende Prinzip der ideal verdünnten Lösung dient als Grenzbeurteilung zur sinnvollen Kontrolle sich anschließender umfassenderer Berechnungen.

6.4 Anwendung von Gruppenbeitragsmethoden zur kompletten Darstellung von Mischungslücken

Stehen für das zu behandelnde System keine geeigneten Daten für eine Parameteranpassung zur Verfügung, wird zunächst eine Überprüfung der Mischbarkeit der Systemkomponenten

mit den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden empfohlen. Bei Vorliegen partieller Mischbarkeit, kann dann eine Vorhersage des Phasengleichgewichtes mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden versucht werden. Eine Übersicht in dieser Arbeit verwendeter Methoden gibt Tab. A5. Befriedigende Ergebnisse können zum Beispiel mit der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC [30, 31] erhalten werden, die sich den anderen Methoden meist überlegen zeigt. Aus Gründen der Flexibilität und der Vergleichbarkeit kann es erforderlich sein, eine Transformation in Parameter herkömmlicher G^E -Modelle (NRTL, UNIQUAC) vorzunehmen. Dies ist über die Generierung von G^E - x -Datensätzen, mit anschließender regressiver Berechnung der G^E -Modellparameter möglich. Dabei muß beachtet werden, daß im Vergleich zur direkten Anwendung der Gruppenbeitragsmethode mit Abweichungen bei der Kombination der Parameter in komplexen Systemen gerechnet werden muß.

6.5 Kombination gegenseitiger Löslichkeiten mit unterschiedlichen Datenarten

Nicht immer steht für binäre Teilsysteme des untersuchten Mehrstoffsystems eine ausreichende Datenbasis zur Verfügung. In diesem Fall können Kombinationsmethoden zur Beschreibung des Gesamtsystems verwendet werden. Dabei werden die binären Teilsysteme jeweils auf Basis unterschiedlicher Datenarten beschrieben und die erhaltenen Modellparameter zur Vorhersage der ternären und höheren Systeme genutzt. Um sicherzustellen, daß im Fall von LLE sinnvolle Ergebnisse erhalten werden, wird empfohlen, daß für die heterogenen Teilsysteme mindestens gegenseitige Löslichkeiten bei gegebener Temperatur für die Parameteranpassung verwendet werden.

SØRENSEN [65 - 68] hat für unterschiedliche Typen quaternärer Systeme mit Mischungslücke (Abb. 6.3) die Kombinationsmöglichkeiten von Löslichkeitsdaten mit VLE-Daten systematisch untersucht. In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel des Fünfstoffsystems Aceton – Ethanol – Butanol – 2-Ethylhexanol – Wasser gezeigt, daß eine Vorhersage des LLE unter Zuhilfenahme von Gruppenbeitragsmethoden brauchbare Ergebnisse liefert.

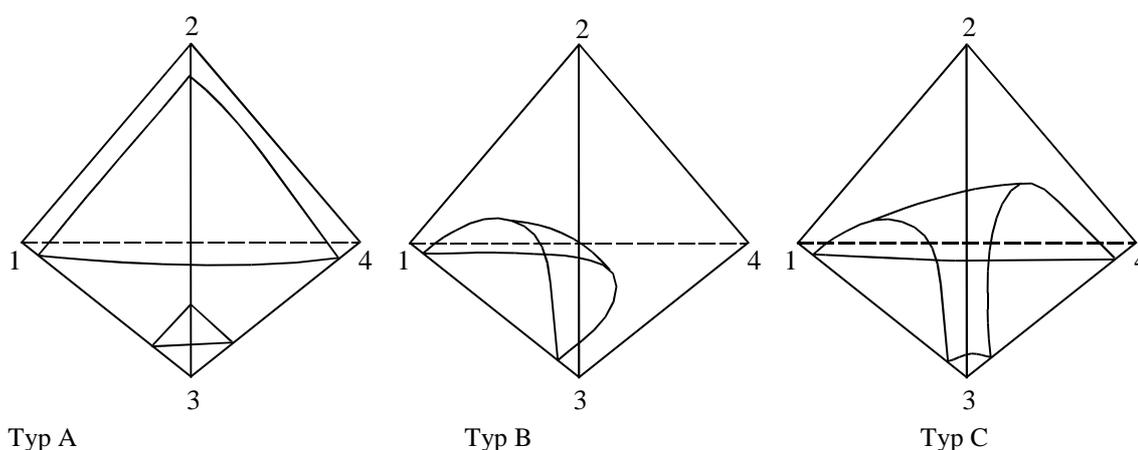


Abb. 6.3: Klassifizierung quaternärer Systeme mit Mischungslücke.

Auf Grundlage derartiger Untersuchungen wird hier festgestellt, daß für erste Abschätzungen der Trennbarkeit eine ausreichende Berücksichtigung der homogenen Teilsysteme mit Hilfe von

- Dampfdruckdaten (p - x - y -Datensätze)
- mit Gruppenbeitragsmethoden generierte G^E - x -Daten
- Grenzaktivitätskoeffizienten

gegeben ist.

6.6 Thermodynamisch konsistente Behandlung von Phasengleichgewichten

Die bisher behandelten Verfahrenskomplexe der modellmäßigen Behandlung von LLE entsprechend Abb. 6.1 stellen Vorstufen der thermodynamisch konsistenten Behandlung von Phasengleichgewichten dar. Ziel ist es hier, ein Stoffdatenmodell zu generieren, das folgenden Forderungen genügt [77]:

1. Wiedergabe unterschiedlicher Datenarten im erforderlichen Bereich der Prozeßvariablen
2. Wiedergabe unterschiedlicher Zustandsformen (fluide Aggregatzustände, Mehrphasengleichgewichte: z. B. VLE, LLE, VLLE)
3. Wiedergabe unterschiedlicher thermodynamischer Funktionen und ihrer gegenseitigen Relationen (G^E , H^E , C_p^E)
4. Sinnvolle Beschreibung der Freie-Enthalpie-Flächen und damit des Stabilitätsverhaltens der Stoffsysteme (höhere Ableitungen von $\Delta^M G$)
5. Wiedergabe von Grenzsituationen (polynäres System \rightarrow binäre Randsysteme; Grenzaktivitätskoeffizienten; Grenzenthalpien)
6. Interpretation der physikalischen Zusammenhänge
7. Vorhersage polynärer Systeme auf Basis binärer Parametersätze

Ein Modell, das sich diesbezüglich bei der Anwendung zur Vorhersage von Mehrkomponenten-VLE und -LLE bewährt hat und hier gegenüber anderen Modelltypen in der Flexibilität Vorteile bietet, ist die NRTL-Gleichung. Da es bei bestimmten Parameterkombinationen jedoch zu Problemen bei der Erfüllung der Stabilitätsbedingungen kommen kann, müssen die aus zahlreichen Arbeiten bekannten Erfahrungen für eine sichere Nutzung insbesondere dieses Modells in Form von Anwendungsrichtlinien berücksichtigt werden.

Bei der simultanen Beschreibung von LLE und VLE zeigt auch die NRTL-Gleichung häufig eine unzureichende Anpassungsfähigkeit. Dies wird besonders beim Übergang zu Dreiphasenbetrachtungen im VLLE deutlich. Die NRTL-Gleichung ist hier nur eingeschränkt in der Lage, die Dreiphasendrucke exakt wiederzugeben [77].

Alternativ zur NRTL-Gleichung müssen deshalb auch andere Ansätze diskutiert werden. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wird hier ein ebenfalls dreiparametrischer Ansatz, basierend auf der bekannten WILSON-Gleichung genutzt. Seine charakteristischen Eigenschaften werden mit dem Ziel einer zuverlässigen Handhabung des Modells nachfolgend herausgearbeitet. Das ternäre System Cyclohexan – Hexan – Methanol einschließlich seiner binären Randsysteme dient zur Überprüfung der praktischen Fähigkeiten des Modells und zum Vergleich mit der NRTL-Gleichung.

6.6.1 Modifizierte WILSON-Gleichung

Die WILSON-Gleichung [121] ist in ihrer klassischen Form ursprünglich nicht in der Lage, heterogene Systeme zu beschreiben. Da sie aber im Vergleich mit anderen Modellansätzen bei der Beschreibung von VLE ihre Vorzüge hat, werden mehrfach Versuche unternommen, durch Modifizierung der Gleichung das Einsatzgebiet auch auf LLE auszudehnen. Eine einfache, jedoch sehr wirkungsvolle Variante stellen NOVÁK et al. [87] vor, wobei der Ausdruck für G_W^E additiv um den symmetrischen PORTER-Term erweitert wird.

$$G^E = G_W^E + G_P^E \quad (6.1)$$

Für polynäre Systeme folgt daraus

$$\left. \begin{aligned} G^E &= -\sum_{i=1}^K x_i \ln \sum_{j=1}^K x_j \Lambda_{ij} + \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j A_{P,ij} \\ (\Lambda_{ii} &= 1; A_{P,ii} = 0; A_{P,ij} = A_{P,ji}) \end{aligned} \right\} \quad (6.2)$$

mit

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_{0j}^L}{V_{0i}^L} \exp\left(\frac{-\Delta\lambda_{ij}}{RT}\right) = \frac{V_{0j}^L}{V_{0i}^L} \exp\left(\frac{-A_{ij}}{T}\right) \quad (6.3)$$

A_P stellt dabei den PORTER-Parameter dar, der ebenso wie die WILSON-Energieparameter A_{ij} in dieser Arbeit bis zu einer quadratischen Temperaturabhängigkeit verwendet wird

$$A_{ij}\{A_{P,ij}\} = A^C + A^T(T - T_0) + A^{T^2}(T - T_0)^2 \quad (6.4)$$

Die Molvolumen der reinen flüssigen Stoffe V_{0i}^L , V_{0j}^L können wegen des nahezu gleichbleibenden Quotienten V_{0j}^L/V_{0i}^L bei temperaturabhängiger Betrachtung der Volumen als Konstanten betrachtet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte entsprechen deshalb den von GMEHLING und ONKEN in den DECHEMA Data Series [88] für 25 °C tabellierten Daten.

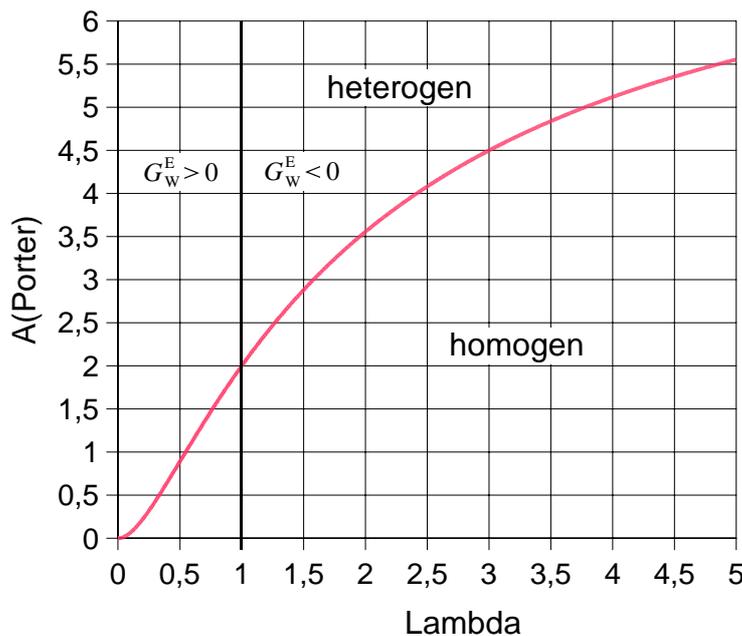


Abb. 6.4: Kritische Linie ($GMII = GMIII = 0$) für $x = 0,5$.

Um die mit Einführung des PORTER-Terms erreichte Flexibilisierung zur Beschreibung entmischender Systeme sinnvoll nutzen zu können, ist eine Abschätzung gültiger Parameterbereiche für die Wechselwirkungsparameter notwendig. Sie kann zweidimensional mit Hilfe von Nomogrammen erfolgen. Für zahlreiche Parameterkombinationen werden hier die charakteristischen Bereiche zur Beschreibung des Phasenverhaltens grafisch dargestellt. Die Stabilitätsgrenze zwischen Homogenität und Heterogenität wird durch die Bedingung

$GMII = GMIII = 0$ ($x = 0,5$) angegeben. Für die modifizierte WILSON-Gleichung führt diese Vorgehensweise unter Berücksichtigung der Bedingung ($\Lambda_{12} = \Lambda_{21}$; symmetrischer Ansatz) zu der in Abb. 6.4 gezeigten kritischen Linie.

Parameterkombinationen oberhalb der kritischen Linie führen zur Wiedergabe heterogenen Verhaltens ($GMII < 0$); unterhalb zur Wiedergabe homogenen Verhaltens ($GMII > 0$). Die geforderte Bedingung $GMIII > 0$ für stabile kritische Mischungspunkte ist für alle Parameterkombinationen erfüllt.

Für sehr große A_P -Werte dominiert der PORTER-Term in Gl. (6.2) über den WILSON-Anteil. Dies bedeutet, daß die Beschreibung homogener Zustände dann nicht mehr gelingt, da der große positive Beitrag zur freien Mischungsenthalpie durch den Idealanteil nicht kompensiert werden kann. Andererseits kann mit $A_P < 0$ kein heterogenes Verhalten erfaßt werden, da vom betragsmäßig kleinen G^E -Wert der original WILSON-Gleichung ein betragsmäßig größerer PORTER-Wert subtrahiert wird. Heterogenität aufgrund negativer G^E -Werte scheidet wegen der hier fehlenden Asymmetrie aus.

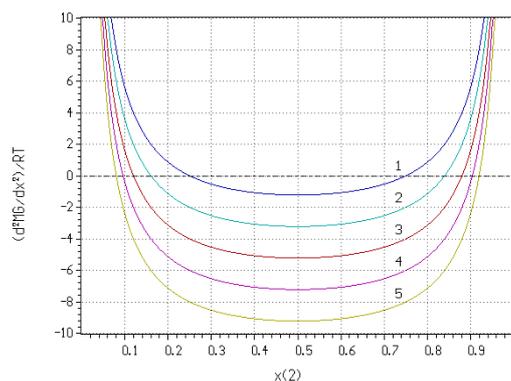


Abb. 6.5: Verhalten von $GMII$ bei aufsteigendem Parameter A_P . ($\Lambda = 0.5$; $A_P \in [1.5, \dots, 4.5]$)

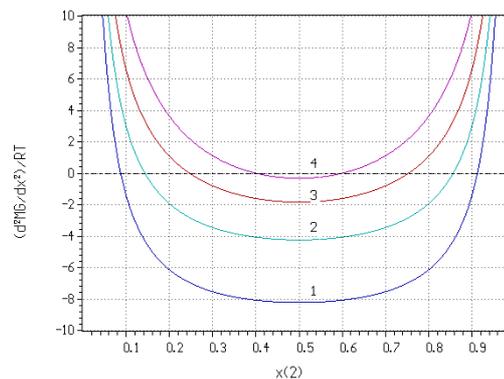


Abb. 6.6: Verhalten von $GMII$ bei aufsteigendem Parameter Λ . ($A_P = 5$; $\Lambda \in [0.5, \dots, 3.5]$)

Wie die Abbn. 6.5 und 6.6 verdeutlichen, beeinflussen die Parameter Λ und A_P die Größe der Mischungslücke in entgegengesetzter Weise. Mit zunehmendem A_P bzw. mit abnehmendem Λ wird die Mischungslücke breiter.

Untersuchungen zur Anwendbarkeit des modifizierten WILSON-Modells für die Berechnung binärer Phasengleichgewichte basieren auf der systematischen Vorgabe von A_P und Anpassung der verbleibenden Modellparameter Λ_{12} und Λ_{21} an gegebene VLE-, LLE- und VLLE-Datensätze unterschiedlicher Stoffsysteme. Auf diese Weise wird der Wert für A_P gesucht, mit dem die Wiedergabe der experimentellen Daten optimal gelingt.

Der Einfluß des PORTER-Terms auf die Berechnung von VLE wird am Beispiel des Systems Methanol – Hexan bei fünf Temperaturen zwischen 298 K und 343 K untersucht. Es zeigt sich, daß die Berücksichtigung von A_P zur Vorhersage von real nicht existierenden Entmischungsbereichen führen kann. Auch im Vergleich zum original WILSON-Ansatz ($A_P = 0$), bringt die Nutzung des PORTER-Terms keine verbesserte Vorhersage. Deshalb ist die Verwendung des PORTER-Terms zur alleinigen Vorhersage von VLE - gerade in der Nähe der Mischungslücke - nicht empfehlenswert.

Zur Vorhersage von LLE wird für vorgegebene Werte von A_p jeweils ein Einzelkonnodenausgleich zur Berechnung der Λ_{ij} durchgeführt und die quadratische Temperaturfunktion [Gl. (6.4)] mit N_{Par} anpassbaren Parametern berechnet. Die Standardabweichung

$$s_{\text{LLE}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 [(x_{\text{ber},ij}^{(1)} - x_{\text{exp},ij}^{(1)})^2 + (x_{\text{ber},ij}^{(2)} - x_{\text{exp},ij}^{(2)})^2]}{(N - N_{\text{Par}})}} \quad (6.5)$$

dient als Vergleichsmaßstab für die unterschiedlichen Stoffsysteme sowie die Änderungen in der Vorhersage mit Variation der A_p (Tab. 6.2).

Tab. 6.2: Vergleich der Standardabweichungen für unterschiedliche LLE in Abhängigkeit vom Parameter A_p zur Ermittlung eines optimalen Wertes für die LLE-Beschreibung.

A_p	s (Methanol - Hexan)	s (Methanol - Cyclohexan)	s (Phenol - Wasser)	s (THF - Wasser)
0,001	9,85E-03	6,06E-03	7,38E-03	-
0,005	9,79E-03	6,01E-03	-	-
0,010	9,69E-03	5,98E-03	6,55E-03	0,207
0,040	9,48E-03	5,79E-03	6,53E-03	-
0,100	9,24E-03	5,63E-03	6,48E-03	0,208
1,000	7,14E-03	4,52E-03	5,86E-03	0,208

Für die hier untersuchten Systeme kann auf diese Weise $A_p \approx 1$ als optimaler Wert gefunden werden. Für das System THF – Wasser wird keine signifikante Änderung der Standardabweichung mit Vergrößerung von A_p festgestellt.

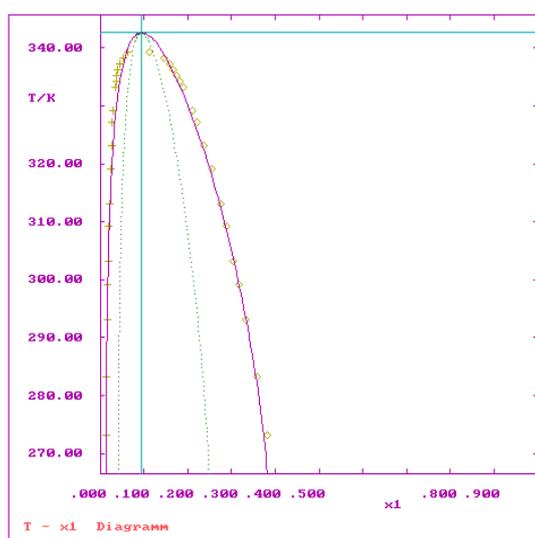


Abb. 6.7: Ergebnis der Parameterreadjustierung zur Beschreibung von LLE im System Phenol – Wasser (NRTL-Gleichung)

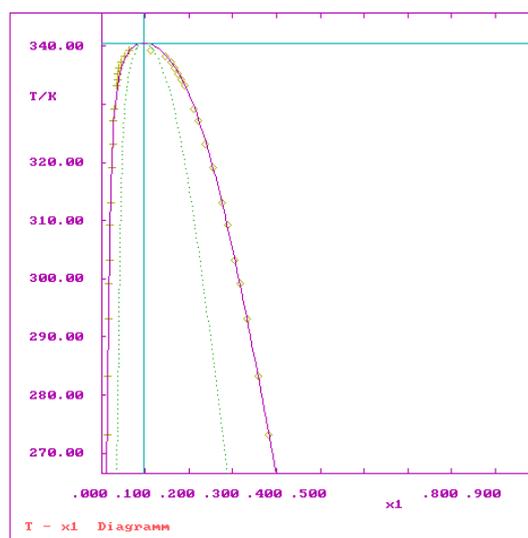


Abb. 6.8: Ergebnis der Parameterreadjustierung zur Beschreibung von LLE im System Phenol – Wasser (modifizierte WILSON-Gleichung)

Das Ergebnis für $A_p \approx 1$ folgt aus einem flacheren Verlauf der Binodale in der Nähe des KMP. Dieser Effekt kann durch Anwendung von Gl. (6.4) auf A_p und Readjustierung aller

Parameter verstärkt werden. Besonders deutlich wird dies am Beispiel des Systems Phenol – Wasser in der Nähe des KMP. Die Abbn. 6.7 und 6.8 zeigen im Vergleich zueinander das Ergebnis der Parameterreadjustierung für die NRTL- und die modifizierte WILSON-Gleichung.

Die Fähigkeiten des modifizierten WILSON-Ansatzes zur Berechnung von VLLE werden ebenfalls in Abhängigkeit vom Parameter A_P untersucht. In Abb. 6.9 werden die Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Dreiphasendrucke unter Berücksichtigung einer jeweils korrekten Beschreibung des LLE im System Methanol – Hexan für zwei Temperaturen dargestellt.

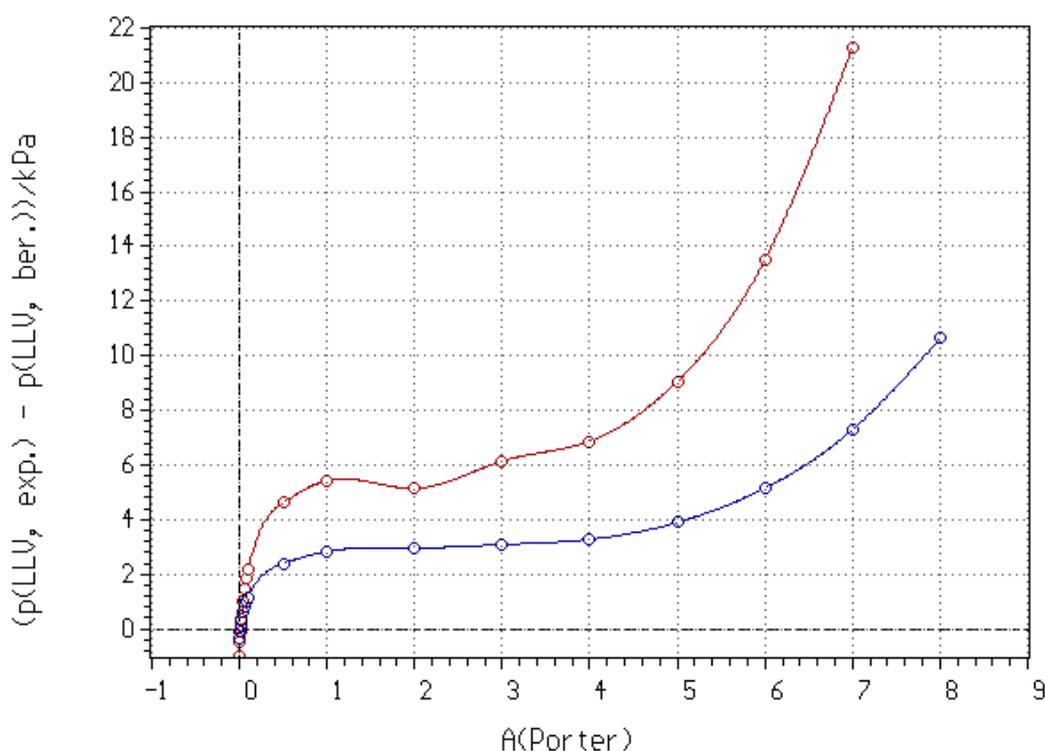


Abb. 6.9: Abhängigkeit berechneter Dreiphasendrucke vom Parameter A_P für das System Methanol – Hexan bei 293 und 303 K.

Für kleine Werte von A_P ($A_P \approx [0.001, \dots, 0.2]$) liegt eine extreme Abhängigkeit des Dreiphasendruckes vor. Die experimentellen Werte ($p_{\text{exp}}^{\text{LLV}}$) werden für $A_{P,293} = 0,007$ und $A_{P,303} = 0,012$ wiedergegeben. Gleiche Ergebnisse mit ähnlichem funktionellem Verhalten werden für das System Methanol – Cyclohexan erhalten. Die interpolierten Werte bei denen der Dreiphasendruck korrekt wiedergegeben wird, können Tab. 6.3 entnommen werden.

Tab. 6.3: Interpolierte PORTER-Parameter zur Wiedergabe experimenteller Dreiphasendrucke für das System Methanol – Cyclohexan einschließlich der experimentellen LL-Gleichgewichtswerte.

T/K	A_P	$x_1^{(1)}$	$x_1^{(2)}$	$p^{\text{LLV}}/\text{kPa}$
293,15	0,030	0,100	0,845	22,2
298,15	0,022	0,125	0,825	28,5
303,15	0,023	0,160	0,800	36,1
313,15	0,022	0,270	0,730	56,6

Im Vergleich zu analogen Untersuchungen mit der NRTL-Gleichung, die unabhängig vom gewählten Parameter α nur eine geringe Abhängigkeit des Dreiphasendruckes zeigt [77], kann die modifizierte WILSON-Gleichung den Dreiphasendruck in den betrachteten Methanol-Systemen exakt wiedergeben. Positiv fällt ebenfalls auf, daß keine Phaseninstabilitäten beobachtet werden können. Damit ist im Gegensatz zum NRTL-Ansatz eine sichere Handhabung der Gleichung für die relevanten Parameterbereiche gewährleistet. Die Betrachtung des Einflusses von A_P auf den Dreiphasendruck bei unterschiedlichen Temperaturen zeigt einen nahezu einheitlichen temperaturunabhängigen Wert, der sinnvoll für die Modellierung des gesamten p - x -Verhaltens Anwendung findet.

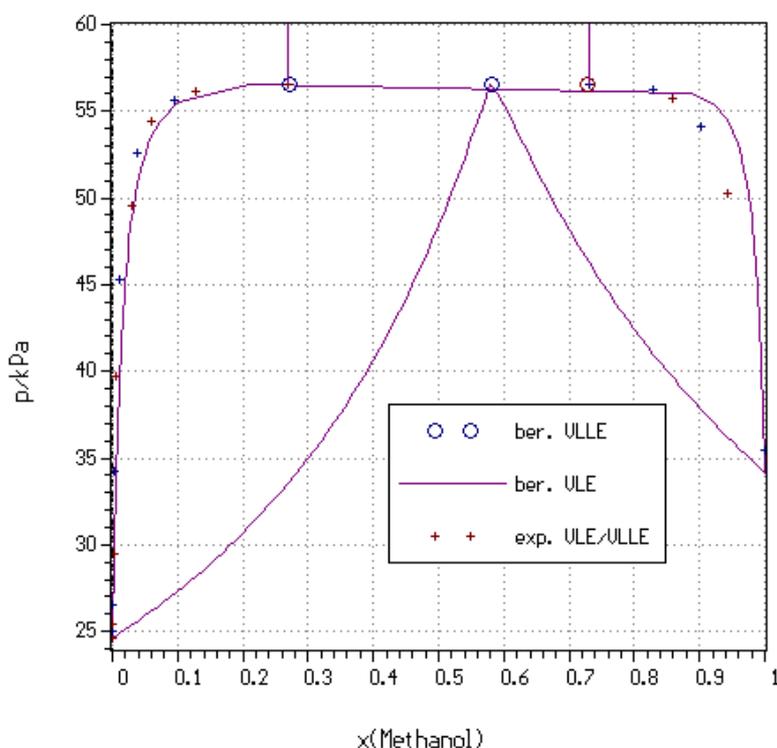


Abb. 6.10: Gemeinsame Darstellung der Berechnungsergebnisse für VLE und VLLE sowie der Vergleich mit experimentellen Daten für das System Methanol – Cyclohexan bei 313 K.

Abbildung 6.10 zeigt das Berechnungsergebnis für das System Methanol – Cyclohexan, das mit den Parametern aus der VLLE-Anpassung erhalten wird. Das Dreiphasengleichgewicht ist zur Überprüfung nachgerechnet und eingezeichnet. Es stimmt mit den experimentellen Werten (Tab. 6.3) überein. Beachtenswert bei der Vorhersage des p - x -Verlaufs ist die besonders breite Wiedergabe für geringe Methanolkonzentrationen; eine Eigenschaft, die andere Exzeßmodelle, aber auch getestete Zustandsgleichungen [78] bisher nicht aufweisen.

Den oben dargestellten positiven Eigenschaften der modifizierten WILSON-Gleichung steht gegenüber, daß sie nicht verallgemeinert werden können. Der Versuch den Dreiphasendruck ebenfalls im System Wasser – tert.-Pentanol exakt zu beschreiben, mißlingt (Abb. 6.11).

Die gesamte Kurve, deren Verlauf ähnlich dem für das Methanol- Hexan-System ist, erscheint in Richtung negativer Werte verschoben. Sie weist ein Optimum bei $A_P \approx 0,7$ auf. Die Dif-

ferenz zwischen berechnetem und experimentellem Druck ist an diesem Punkt vergleichbar mit Ergebnissen, die mit der NRTL-Gleichung erhalten werden.

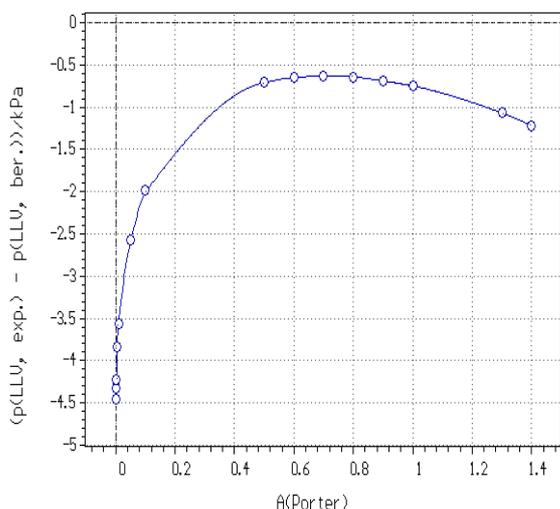


Abb. 6.11: Abhängigkeit berechneter Dreiphasendrucke vom Parameter A_P für das System Wasser – tert.-Pentanol bei 328,29 K.

Auch im System Butan-1-ol – Wasser gelingt die exakte Berechnung des Dreiphasendruckes nur für niedrige Temperaturen von 298 und 308 K. Für höhere Temperaturen müssen in der Vorhersage von VLE aus VLLE-Daten größere Fehler akzeptiert werden (Abbn. A20 bis A23).

Für die Systeme Methanol – Hexan und Methanol – Cyclohexan wird jeweils ein einheitlicher Parametersatz generiert (Tab. 6.4), der die Berechnung sowohl von LLE als auch von VLE über einen großen Temperaturbereich gestattet (Abbn. A24 bis A31 und A32, A34 bis A37). Erst bei höheren Temperaturen treten bei der Berechnung der VLE im System Methanol – Hexan größere Abweichungen im berechneten Dampfdruck auf.

Tab. 6.4: Temperaturabhängige Modellparameter aus der gemeinsamen Regression von LLE und VLE-Daten für die Systeme Cyclohexan – Methanol und Hexan – Methanol.

System	Parameter	A^C	A^T	A^{T2}
Cyclohexan - Methanol	A_{12}	810,476	1,444	-0,113
	A_{21}	1542,652	1,732	-0,167
	A_P	0,013	-3,78E-05	3,48E-06
Hexan - Methanol	A_{12}	668,024	-0,763	0,065
	A_{21}	1311,637	-0,513	-0,007
	A_P	0,026	-9,60E-05	-1,06E-05

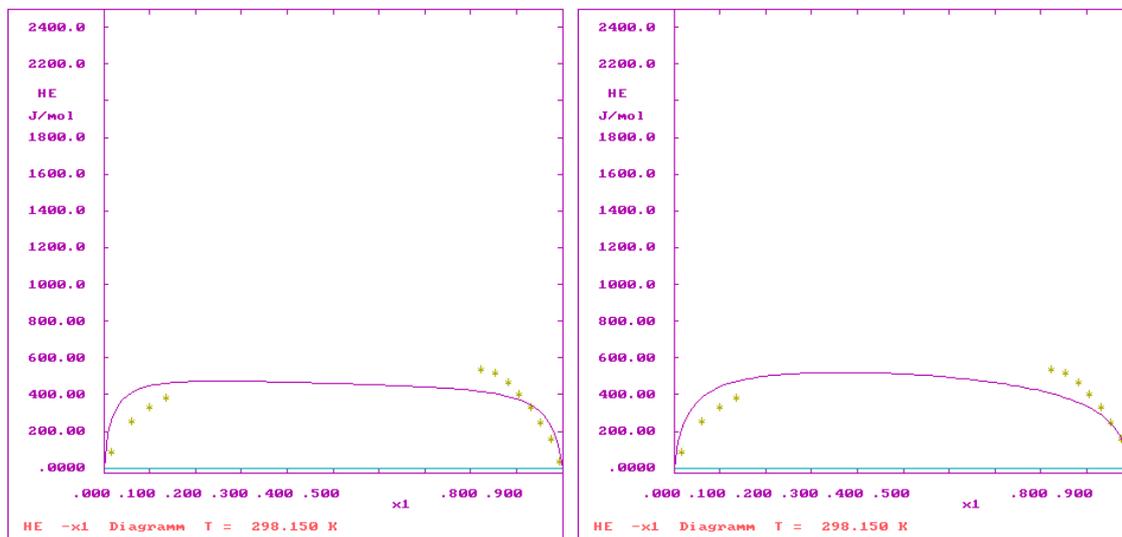
Vergleichbare Ergebnisse werden ebenfalls für das System Cyclohexan - NMP erhalten (Abbn. A38 bis A43). Die Anpassung basiert auf experimentellen Daten von BITTRICH [89] für das LLE, A_{IM} (281, 287 und 291 K) [90] und HRADETZKY et al. (333, 353 K) [91] für die VLE.

Wie eingangs dieses Abschnittes erwähnt, ist eine Forderung der konsistenten Behandlung von Phasengleichgewichten die Wiedergabe unterschiedlicher thermodynamischer Funktionen. Im Zusammenhang mit der Modellierung von VLE und LLE spielt die Exzeßenthalpie H^E eine wichtige Rolle. Abbildung 6.12 zeigt Ergebnisse für die Vorhersage von H^E mit den in Tab. 6.4 aufgeführten Modellparametern beziehungsweise für die Korrelation von H^E -Daten, die in eine erweiterte Parameteranpassung einfließen.

Die Vorhersage von H^E mit den aus der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten erhaltenen Parametern gelingt qualitativ richtig. Eine Optimierung des Gesamtergebnisses durch zusätzliche Berücksichtigung experimenteller H^E -Daten im Rahmen einer gemeinsamen

Regression von VLE-, LLE- und H^E -Daten im Beispielsystem ist möglich, wird aber nur auf Kosten der Wiedergabe von VLE und LLE (Abbn. A32 und A33) erreicht.

$T = 298,15 \text{ K}$



$T = 323,15 \text{ K}$

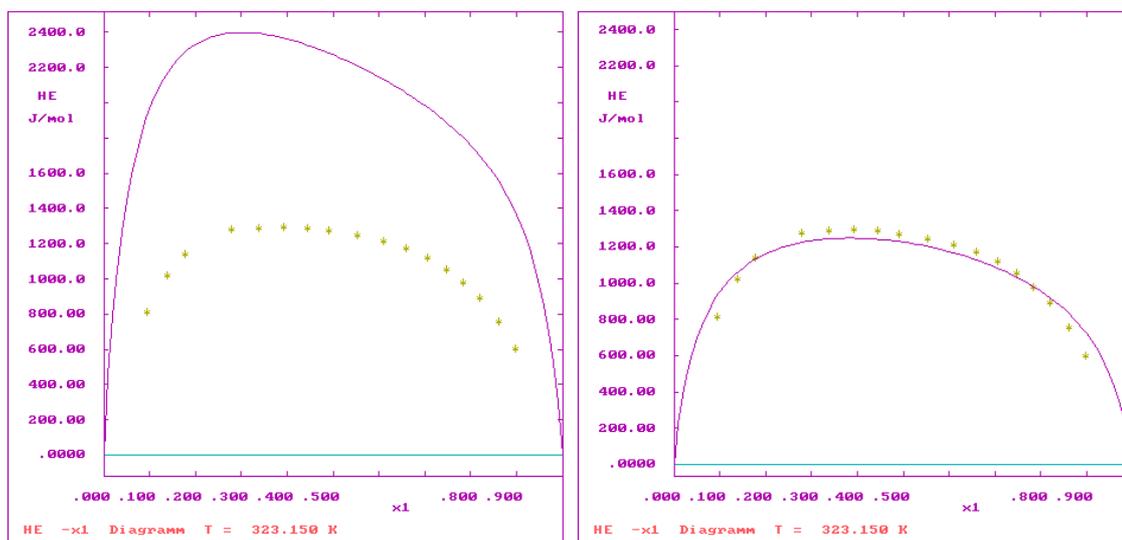


Abb. 6.12: Vorhersage (links) bzw. Korrelation (rechts) von H^E mit Parametern aus der Anpassung an LLE- und VLE-Daten bzw. an LLE-, VLE- und H^E -Daten jeweils für 298 und 323 K im System Methanol – Cyclohexan.

Je nach praktischer Anforderung muß daher ein Kompromiß bei der Wiedergabe mehrerer Eigenschaften eingegangen werden. Trotz dieses Nachteils sind die hier mit dem modifizierten WILSON-Ansatz im Schnitt erzielten Ergebnisse besser als die mit dem NRTL-Ansatz (Tab. 6.5).

Kontrollrechnungen für das System Tetrahydrofuran – Wasser bestätigen die erhaltenen Ergebnisse. Die Exzeßenthalpie zeigt hier einen s-förmigen Verlauf. Bei großer Wichtigkeit von

H^E fallen die Abweichungen in der Berechnung des LLE deutlicher als im System Methanol – Cyclohexan aus (Abbn. A44 bis A48).

Tab. 6.5: Vergleich der Standardabweichungen der Vorhersage von LLE, VLE und H^E mit und ohne Berücksichtigung experimenteller H^E -Werte für das System Methanol – Cyclohexan und Vergleich mit Ergebnissen für die NRTL-Gleichung.

	T/K	p/kPa	$s (LLE+VLE)$	$s (LLE+VLE+H^E)$	$s (LLE+VLE+H^E)$ NRTL-Gleichung [77]
LLE			0,007	0,014	0,009
VLE [kPa]	293		0,54	0,38	-
	298		0,78	0,56	1,24
	303		0,61	1,50	-
	313		1,30	1,50	-
	328		2,64	2,90	4,37
[K]		101	0,88	0,54	3,25
H^E [J/Mol]	298		58	55	97
	308		136	49	-
	323		679	40	65

Für Untersuchungen zur Eignung der modifizierten WILSON-Gleichung für die Vorhersage von Mehrkomponentensystemen wird das System Cyclohexan – Hexan – Methanol herangezogen. Das System gilt aufgrund seiner besonderen Eigenschaften für die Überprüfung der Flexibilität von Modellgleichungen als gut geeignet [75]. Es zeigt eine sehr starke Änderung der Größe der Mischungslücke innerhalb eines relativ kleinen Temperaturintervalls von ungefähr 20 K. Darüber hinaus kontrahiert die Binodalkurve mit steigender Temperatur und bildet einen homogenen Doppelfaltenpunkt.

Die Modellparameter für das homogene Randsystem Cyclohexan – Hexan werden auf Basis experimenteller p - x -Daten [88] für 293, 303 und 313 K temperaturabhängig berechnet. Die temperaturabhängigen Modellparameter der heterogenen Randsysteme werden mit Hilfe experimenteller Löslichkeits- und Dampfdruckdaten bei zusätzlicher Berücksichtigung der Dreiphasendrucke in einer gemeinsamen Regression erhalten (vgl. vorhergehender Abschnitt; Parametersätze in Tab. 6.4).

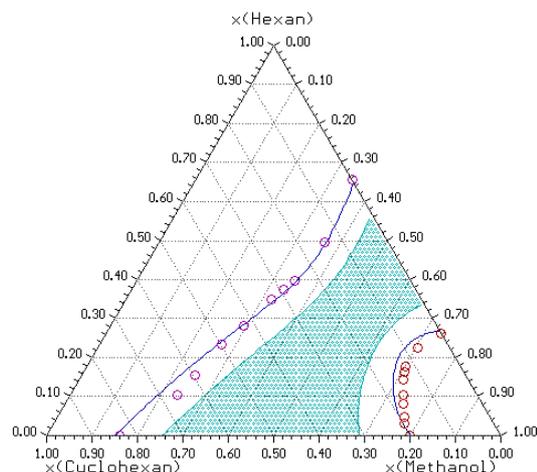
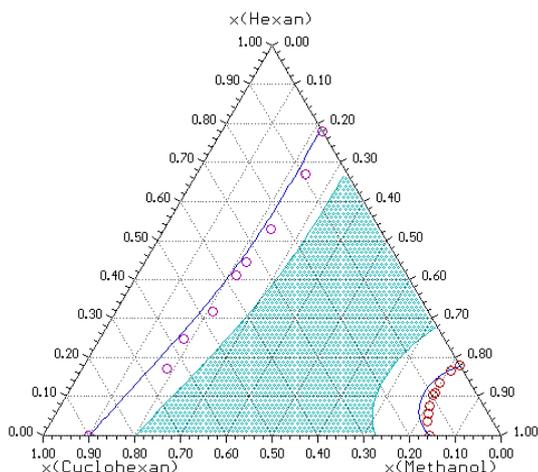
Während der Berechnungen wird beobachtet, daß der Parameter A_P des homogenen Teilsystems einen sehr starken Einfluß auf die Binodalkurve im ternären System ausübt – ein Effekt, der auch bei Nutzung anderer Dreiparametermodelle beobachtet wird. Systematische Untersuchungen zeigen, daß bei Änderung von A_P im Intervall zwischen Null und Eins die Größe der Mischungslücke sehr stark variiert. Als erste Wahl für eine zuverlässige Vorhersage sollte A_P deshalb in der Größenordnung des Parameters der heterogenen Randsysteme bei gegebener Temperatur liegen. Anderenfalls ist eine Readjustierung an ternären Daten unumgänglich.

In dieser Arbeit wird A_P empirisch für $T/K = 303,15$ ermittelt und für alle betrachteten Temperaturen konstant behalten. Dabei gelingt die Beschreibung des ternären Systems recht gut (Abb. 6.13). Der homogene Doppelfaltenpunkt kann mit einer Abweichung von ungefähr

0,7 K vorhergesagt werden. Das Modell ist außerdem flexibel genug, um auch sehr kleine (schmale) Mischungslücken richtig wiederzugeben.

$T = 293,15 \text{ K}$

$T = 303,15 \text{ K}$



$T = 306,15 \text{ K}$

$T = 313,15 \text{ K}$

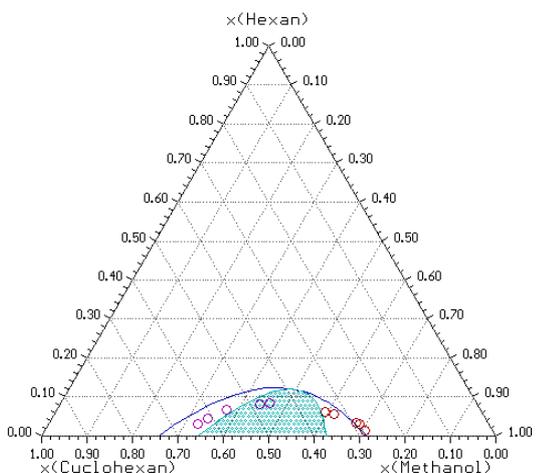
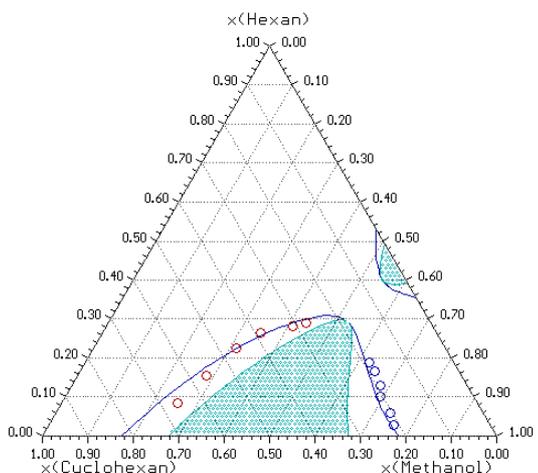


Abb. 6.13: Vorhersage des LLE mit Parametern aus der Anpassung binärer LLE-, VLE- und VLE-Daten und Vergleich mit experimentellen Daten [75] im System Cyclohexan - Hexan – Methanol (modifizierte WILSON-Gleichung). Der eingefärbte Bereich entspricht dem instabilen Gebiet.

Abschließend wird das modifizierte WILSON-Modell dazu genutzt, Dampfdrücke im ternären System zu berechnen. Die Abweichungen den Druck betreffend, werden durch unterschiedliche Symbole in Abb. 6.14 dargestellt. Die Dreiphasendrucke einschließlich der Dampfdrücke im homogenen System Cyclohexan – Hexan werden sehr gut wiedergegeben. Die größten Abweichungen treten wie in den binären Randsystemen bei hohen Methanolkonzentrationen aufgrund von – im Gegensatz zu Zustandsgleichungen [78] - zu groß berechneten Drücken auf.

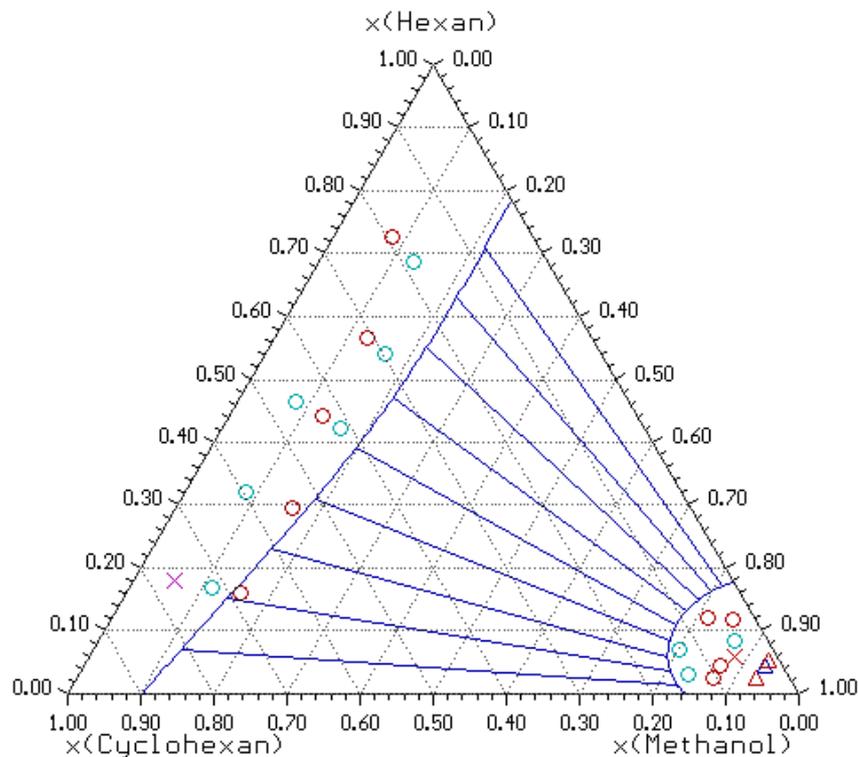


Abb. 6.14: Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Dampfdrücken im System Cyclohexan - Hexan - Methanol bei 293 K, unter Verwendung der aus VLE- und LLE-Daten erhaltenen Parameter.
(○ 0 ... 1 %, × 1 ... 5 %, △ 5 ... 10 %)

6.6.2 Durchführung der Parameteranpassung für binäre Systeme unter besonderer Berücksichtigung von LLE

Die wie am Beispiel des modifizierten WILSON-Ansatzes gewonnenen und aus anderen Quellen bekannten Erkenntnisse über die Eigenschaften von Parametermodellen dienen nachfolgend zur Festlegung allgemeiner Richtlinien für die Parameteranpassung. Ziel ist die sichere Anwendung der Modelle und Ausschöpfung ihrer Fähigkeiten vor dem Hintergrund einer konsistenten Behandlung von Phasengleichgewichten. Die Gemeinsamkeiten der Modellhandhabung, empfohlene und notwendige Arbeitsschritte werden auch hier in generalisierter Weise in Form von Flußdiagrammen dargestellt.

Ist das Ziel der Parameteranpassung die alleinige Beschreibung des LLE, ist das in Abb. 6.15 skizzierte Schema anzuwenden. Die Darstellung berücksichtigt speziell die NRTL-Gleichung, da bei dieser Gleichung ein erhöhter Aufwand zur Sicherstellung und Einhaltung der Stabilitätsbedingungen notwendig ist. Bei Nutzung anderer Modelle sind die Vorgaben für einen dritten Parameter entsprechend zu setzen (z. B. mod. WILSON: $A_{P,i=0} = 1$); der prinzipielle Ablauf bleibt gleich.

Ausgehend von einem vorgegebenen Wert für den Parameter α erfolgt zunächst die Berechnung temperaturunabhängiger Energieparameter für jede Konnode. Mittels linearer Regression wird anschließend die Temperaturfunktion berechnet. Empfohlen wird ein quadratischer Ansatz. Liegt ein unterer kritischer Mischungspunkt vor, ist zum Erreichen zufriedenstellen-

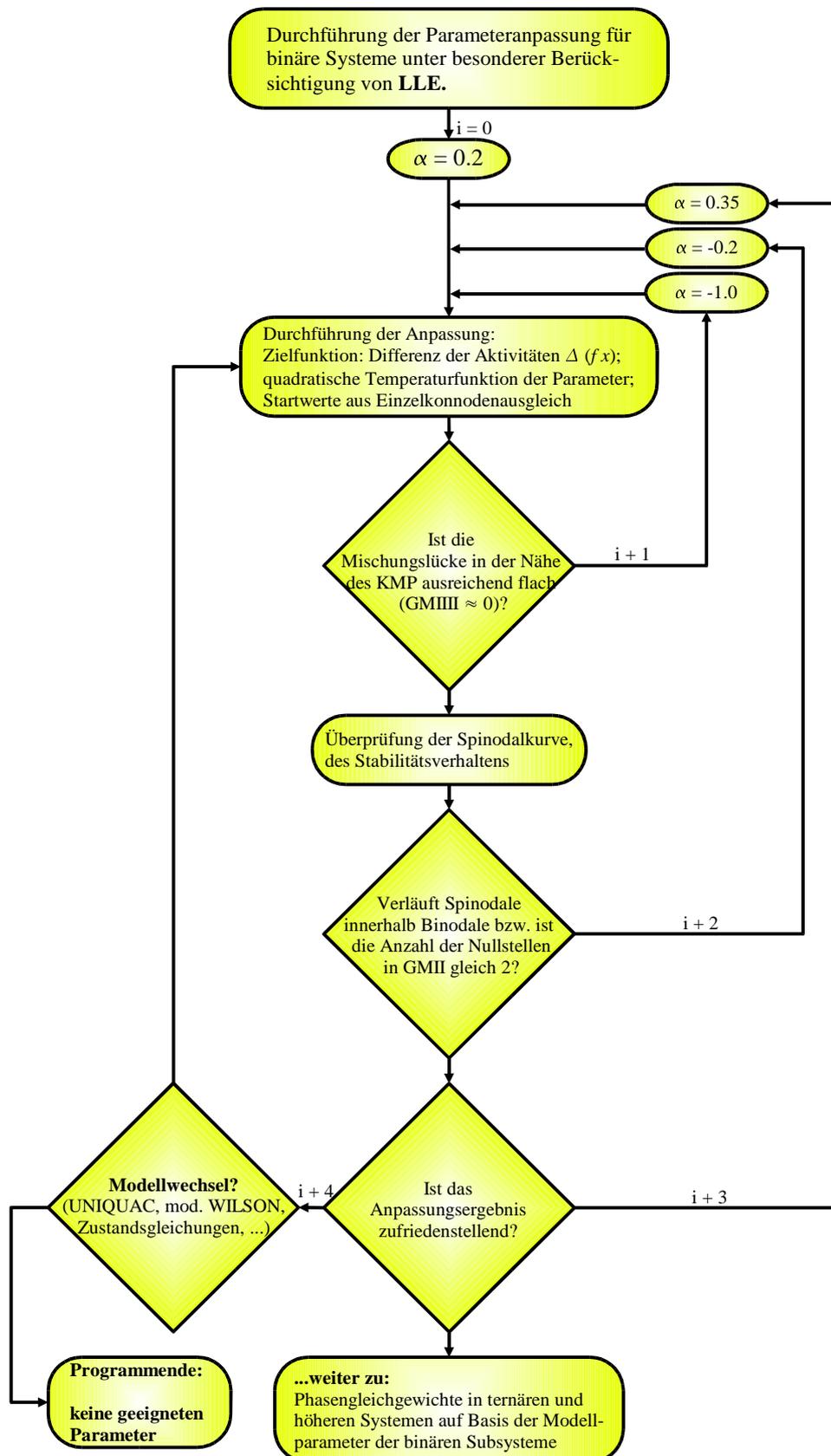


Abb. 6.15: Flußdiagramm für die Durchführung der Parameteranpassung zur Beschreibung von LLE.

der Ergebnisse mindestens ein quadratischer Ansatz notwendig. Die Parameter der Temperaturfunktion dienen im nächsten Schritt als Startwerte für eine Readjustierung an allen LLE-Daten durch nichtlineare Regression.

Wird die berechnete Mischungslücke in der Nähe des KMP nicht ausreichend flach wiedergegeben, ist die Berechnung der Modellparameter mit $\alpha = -1$ zu wiederholen. Als Indikator für eine günstige Beschreibung in der Nähe des KMP dient die 4. Ableitung der freien Mischungsenthalpie nach dem Molenbruch. Es gilt $GMIIII \approx 0$, aber $GMIIII > 0$.

Die bei der Berechnung der Mischungslücke gleichzeitig zu berechnende Spinodalkurve

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_i^2} \right)_{T,p} \equiv GMII = 0 \quad (6.6)$$

muß im Inneren der Binodalen liegen und darf nur einen Berührungspunkt im KMP haben. Ebenfalls über $GMIIII$ ist sicherzustellen, daß die 2. Ableitung der freien Mischungsenthalpie nach dem Molenbruch ($GMII$) nicht mehr als zwei Nullstellen aufweist. Durch dieses Vorgehen werden nicht sinnvolle Beschreibungen der Phasenstabilität, wie am Beispiel Wasser – Tetrachlorethen (Abb. 6.16) gezeigt, ausgeschlossen.

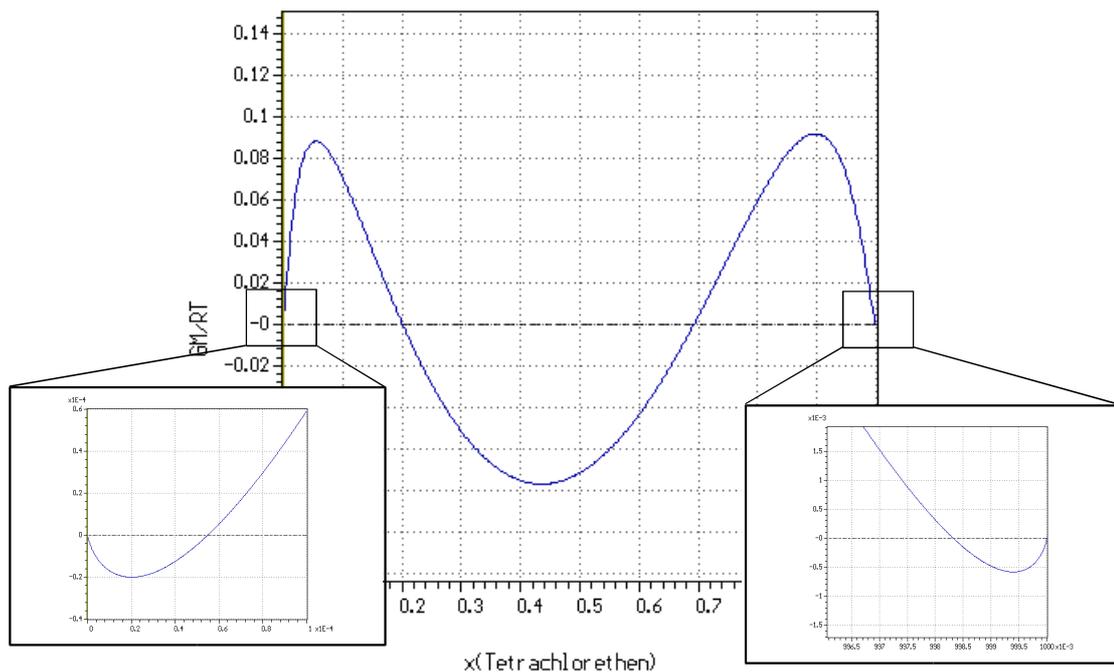


Abb. 6.16: Verlauf der freien Mischungsenthalpie im System Wasser – Tetrachlorethen.

Können im Verlauf der Parameteranpassung die zuvor beschriebenen Bedingungen für $GMII$ und $GMIIII$ nicht erfüllt werden, sind weitere Durchläufe mit den angegebenen Werten für α vorzusehen. Bleiben auch diese ohne Erfolg, ist ein Modellwechsel notwendig.

6.6.3 Durchführung der Parameteranpassung für binäre Systeme unter besonderer Berücksichtigung von LLE und VLE-Daten

Für die simultane Beschreibung von LLE, VLE und anderer Daten werden hier zwei Varianten berücksichtigt: die Kombination von LLE- mit H^E -Daten und Grenzaktivitätskoeffizienten sowie mit H^E - und Dampfdruckdaten.

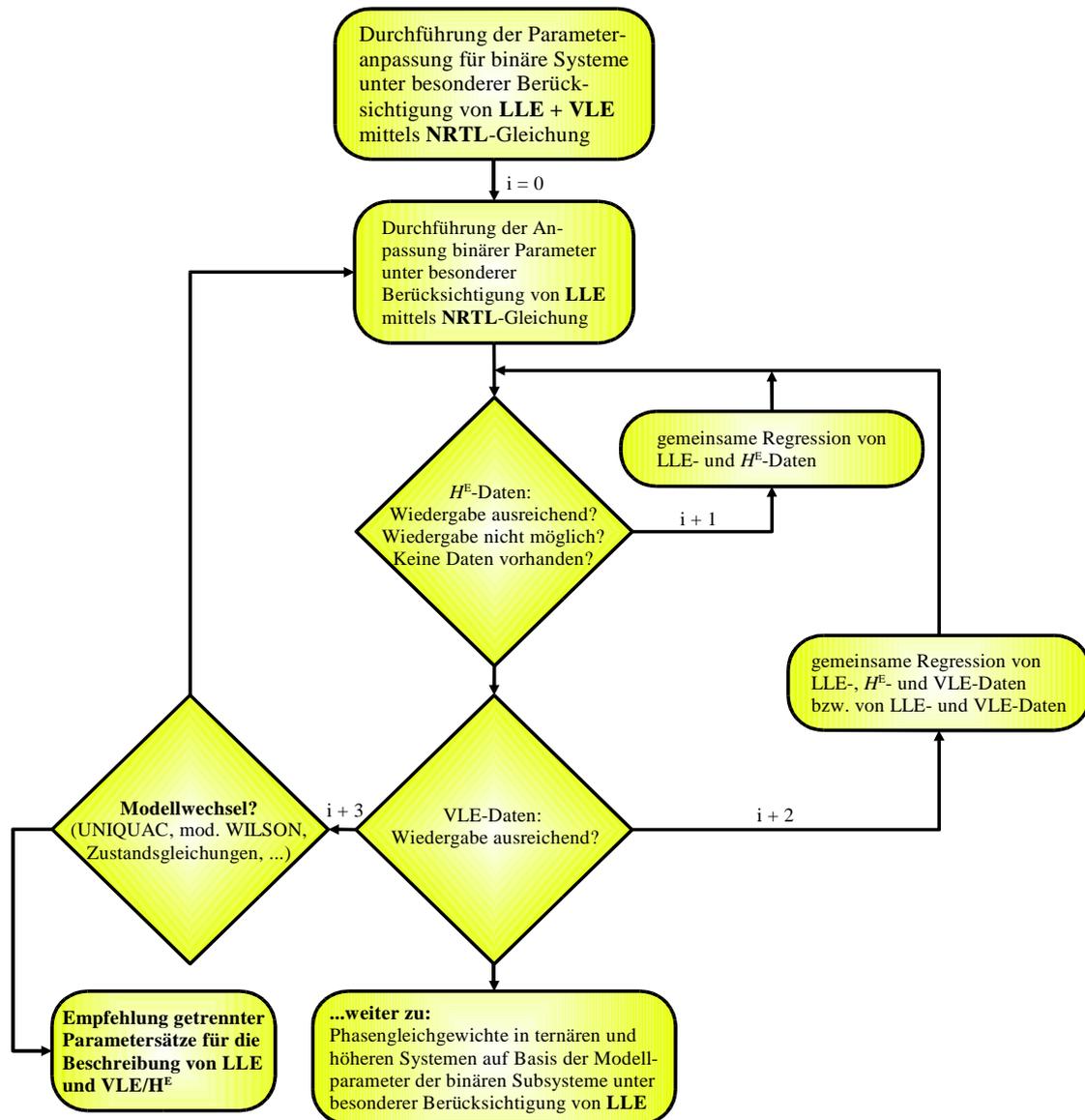


Abb. 6.17: Flußdiagramm für die Durchführung der Parameteranpassung zur Beschreibung von LLE und VLE mittels NRTL-Gleichung.

Im ersten Fall erfolgt eine Anpassung durch Variation des Parameters α . Mit $\alpha = -1,5$ beginnend bis $\alpha = 0,45$, wird durch Vergleich mit H^E -Daten und Grenzaktivitätskoeffizienten schrittweise ein optimaler Wert α_{opt} gesucht. Die Suche wird entsprechend des Flußdiagramms in Abb. 6.15 durchgeführt. Kann keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden, wird zu einem anderen Modell gewechselt. Scheitert dieser Versuch, können nur getrennte Parametersätze vorgeschlagen werden.

Für eine Beschreibung von LLE gemeinsam mit H^E - und Dampfdruckdaten erfolgt die Anpassung zunächst an die LLE-Daten allein, wie zuvor beschrieben. Stehen H^E -Daten zur Verfügung, werden diese zuerst mit den Vorhersageergebnissen verglichen. Ist die Wiedergabe unzureichend, wird eine Regression gemeinsam mit LLE-Daten vorgenommen. Die Vorgehensweise entspricht Abb. 6.17. Es ist zu beachten, daß eine gemeinsame Wiedergabe nicht immer in zufriedenstellender Weise möglich ist. Deshalb müssen die H^E -Daten unter Umständen vernachlässigt werden.

In einem nächsten Schritt wird die Vorhersage des VLE geprüft. Gelingt diese nicht, wird auch hier eine Regression gemeinsam mit LLE-, VLE- und gegebenenfalls H^E -Daten durchgeführt. Können keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden, ist ein Modellwechsel in Betracht zu ziehen. Positive Ergebnisse lieferten flexibilisierte Modellgleichungen (UNIQUAC oder WILSON mit REDLICH/KISTER-Term; FLEXQUAC [92]) und auch Zustandsgleichungen.

Scheitert die Vorgehensweise auch mit anderen Modellen, ist eine gemeinsame Beschreibung von LLE und VLE nicht möglich. Es können dann nur getrennte Parametersätze bereitgestellt werden.

6.7 Modellmäßige Berechnung der Phasengleichgewichte höherer Systeme auf Basis binärer Modellparameter

Über die Kombination der aus der binären Anpassung stammenden Modellparameter erfolgt nach Durchlauf des Flußdiagramms in Abb. 6.1 die modellmäßige Berechnung der ternären und höheren Systeme entsprechend Abb. 6.18. Dabei werden zunächst alle Rand- (Teil-) Systeme berechnet.⁵

Mit der Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgt gleichzeitig die Untersuchung der Stabilitätsbedingungen. Für die Stabilität in Mehrkomponentensystemen gilt

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_1 \partial x_i} & \dots & \frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_1 \partial x_k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_k \partial x_1} & \frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_k \partial x_i} & \dots & \frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_k^2} \end{vmatrix}_{T,p} \equiv D2GM > 0 \quad (6.7)$$

Die Stabilitätsgrenze folgt daraus in Form der Spinodalkurve mit $D2GM = 0$. Die Spinodale muß wie im binären LLE im Inneren der Binodalkurve mit maximal einem einzigen Berührungspunkt im KMP verlaufen. Ein beliebiger Konzentrationspunkt ist stabil, wenn neben der Bedingung $D2GM > 0$ für alle Elemente der Hauptdiagonalen

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta^M G}{\partial x_i^2} \right)_{T,p} \equiv GM22 > 0 \quad (6.8)$$

gilt. Instabilität wird demzufolge für $D2GM < 0$ und $GM22 < 0$ angezeigt.

⁵ Berechnungsdetails s. Abschn. 7.

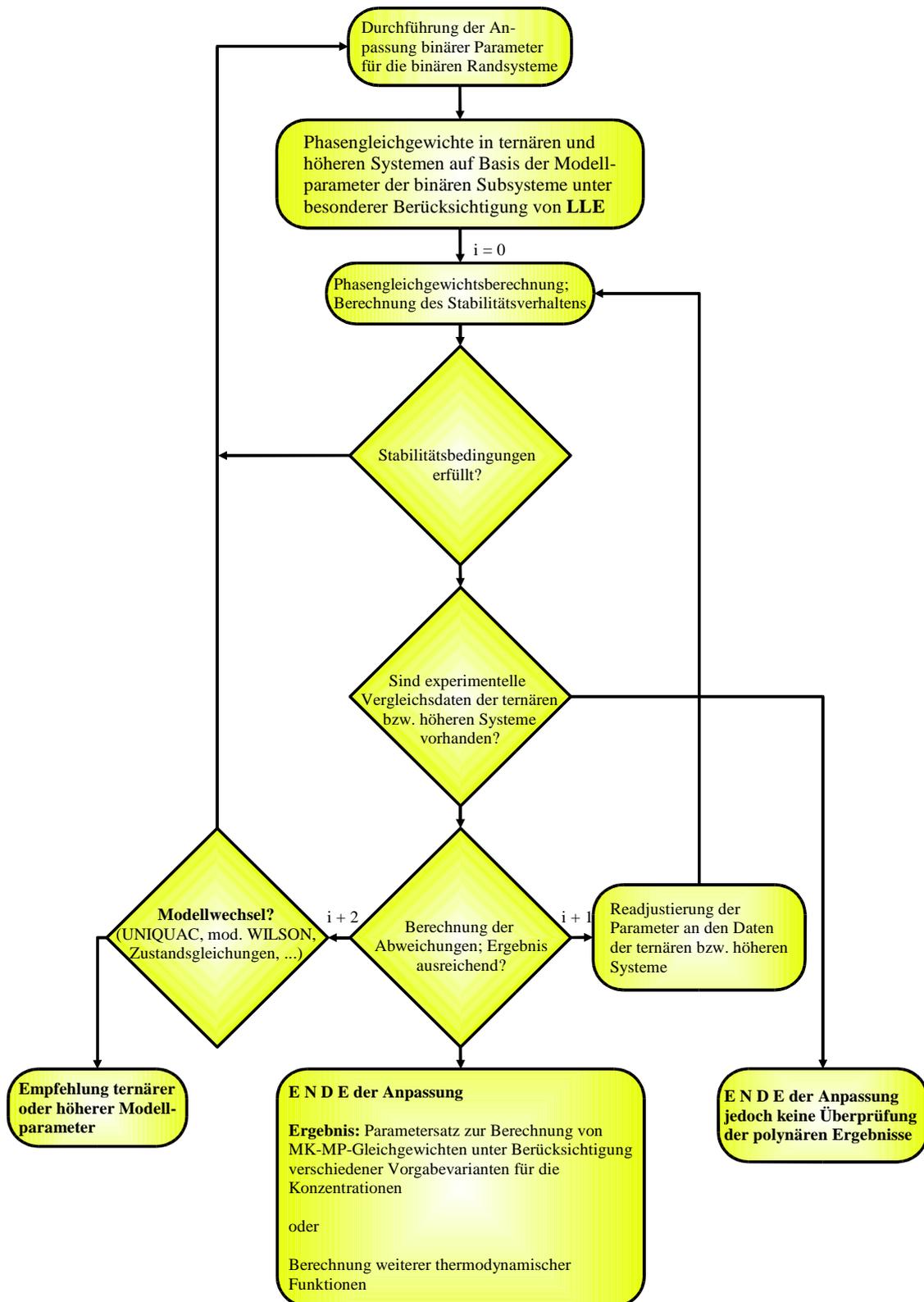


Abb. 6.18: Flußdiagramm für die Durchführung der Berechnung der Phasengleichgewichte in ternären und höheren Systemen.

Speziell für ternäre (Rand-) Systeme ist die Auswertung von $D2GM$ und $GM22$ für den gesamten Konzentrationsraum im Phasendreieck erforderlich. Die Auswertung der umfangreichen Daten kann hier und in quaternären Systemen vorteilhaft in grafischer Weise erfolgen. Abbildung 6.19 zeigt das Dreiphasensystem Wasser – Tetrachlorethen – Nitroethan berechnet mit einem Parametersatz nach GARTMANN et al. [86].

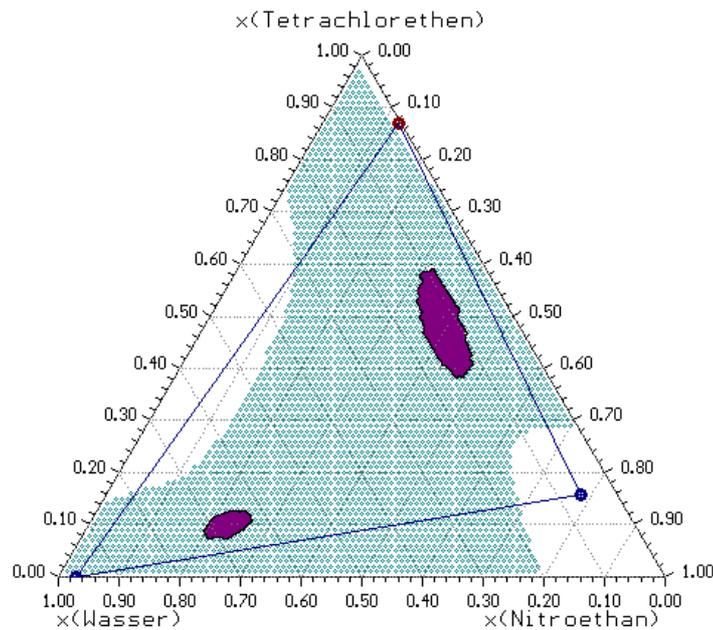


Abb. 6.19: Grafische Darstellung der Ergebnisse aus der Auswertung der Stabilitätsbedingungen im Dreiphasensystem Wasser – Tetrachlorethen – Nitroethan bei 293 K. (Parameter nach [86])

Die gepunktete Fläche markiert alle Werte für die die Stabilitätsbedingung nicht erfüllt ist ($D2GM < 0$; $GM22 < 0$). In den dunkel eingefärbten Bereichen gilt für alle Punkte $D2GM > 0$, jedoch ist die Bedingung für $GM22$ nicht erfüllt. Damit zeigt Abb. 6.19 ein nicht sinnvolles Stabilitätsverhalten, das durch eine unzulässige Beschreibung des binären Randsystems Wasser – Tetrachlorethen (vgl. Abb. 6.16) verursacht wird.

Bei Vorliegen experimenteller Daten liefert der grafische oder rechnerische Vergleich weitere Aussagen über den Wert des Anpassungsergebnisses. Hier ist durch die »trial and error«-Methode zu entscheiden, ob ein Modellwechsel erfolgen soll oder eine Readjustierung der Parameter an den Daten der ternären und höheren Systeme gewinnbringend Anwendung findet. Bei einem Scheitern dieser zwei Varianten kann dann nur noch die Erweiterung der Modellansätze um ternäre oder höhere Modellparameter zum Erfolg führen.

Ist die Beschreibung akzeptabel, liegen geprüfte Parametersätze zur vollständigen Beschreibung der Phasengleichgewichte ternärer und höherer System vor. Sie können nun zur Durchführung verschiedenartiger Varianten von Phasengleichgewichtsberechnungen Anwendung finden. Darüber hinaus lassen sich durch Anwendung der thermodynamischen Zusammenhänge für die Temperaturabhängigkeit von Exzeßmodellen (bzw. Temperatur- und Druckabhängigkeit von Zustandsgleichungen) weitere thermodynamische Daten berechnen, die ihrerseits wieder dem Vergleich mit experimentellen Daten unterzogen werden können.

7. Gleichgewichtsberechnung: Generalisierte Behandlung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten

Vor dem Hintergrund der Konzipierung und Auslegung von Stofftrennprozessen beschäftigen sich zahlreiche Arbeiten ([62], [69], [96], [97 - 110]) mit der Entwicklung und Optimierung der für die Gleichgewichtsberechnung notwendigen thermodynamischen und mathematischen Grundlagen. Für unterschiedliche Aufgabenstellungen sowohl in bezug auf Temperatur und Druck, als auch bezüglich der Vorgabe anderer am Gleichgewicht beteiligter Größen (Globalstoffmengenanteile $x_i^{(0)}$, Phasenanteil $\eta^{(p)}$, Stoffmengenanteile der Komponenten $x_i^{(p)}$) liegen spezielle Algorithmen vor, in deren Mittelpunkt meist die Standardaufgaben wie Siede- und Taupunkt- sowie Flash-Berechnungen stehen.

Die Lösung der Gleichgewichtsaufgabe erfordert dabei ausgehend von Vorgaben des technischen Prozesses

1. die Initialisierung eines nichtlinearen Gleichungssystems in dem außer der Temperatur und dem Druck auch die Zusammensetzung $x_i^{(0)}$ und die Phasenanteile $\eta^{(p)}$ als Variable auftreten können,
2. die Lösung dieses Gleichungssystems mit Hilfe geeigneter mathematischer Algorithmen.

Die verfahrenstechnische Praxis sowie systematische Untersuchungen zeigen, daß insbesondere die Initialisierung des Gleichungssystems bei Gleichgewichtsberechnungen mit mehr als zwei Phasen und/oder mehr als drei Komponenten eine sehr komplexe Aufgabenstellung darstellt und nicht mehr in einfacher Weise zu lösen ist. Zusätzlich zu berücksichtigende Randbedingungen (z. B. Aufgaben mit Vorgabe der Stoffkonzentrationen im heterogenen Gebiet über einen Teil der Phasen (Teil-flash-Berechnungen); Aufgaben mit Vorgabe beliebiger Konzentrationsschnitte längs derer das Phasengleichgewicht gefunden wird) erhöhen die Komplexität.

Wünschenswert ist daher ein Initialisierungskonzept, mit dem beliebige Aufgabenstellungen die Vorgabe am Gleichgewicht beteiligter Größen betreffend, in einheitlicher Weise behandelt werden können. Es muß geeignet sein, in Computerprogrammen das Interface zwischen Benutzer und Algorithmus zu bilden.

Die Grundlage dafür stellt ein umfassender Ansatz zur generalisierten Behandlung von Phasengleichgewichten [111] dar. Ausgehend von einer allgemeinen Charakterisierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Stoffsystemen werden zunächst die notwendigen Größen und Beziehungen erläutert.

7.1 Charakterisierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Stoffsystemen

Die vollständige und eindeutige Charakterisierung des Zustands eines heterogenen Systems aus K Komponenten und P Phasen wird durch Zuordnung folgender Größen möglich (Abb. 7. 1):

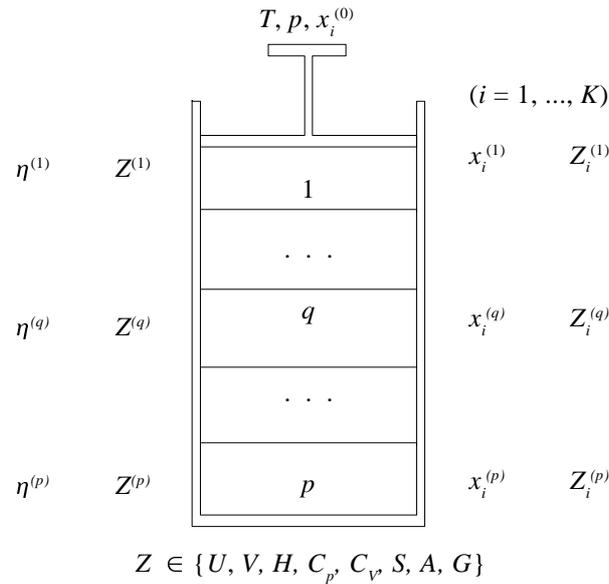


Abb. 7.1: Allgemeine Charakterisierung eines Mehrkomponenten-Mehrphasen-Stoffsystems.

- die Systemtemperatur T
- der Systemdruck p
- die Globalzusammensetzung (Stoffmengenanteil der Komponenten im Gesamtsystem) $x_i^{(0)}$
- der Phasenanteil (Stoffmengenanteile der einzelnen Phasen) $\eta^{(p)}$
- die Gleichgewichtszusammensetzungen (Stoffmengenanteile der Komponenten in den Phasen) $x_i^{(p)}$
- gegebenenfalls weitere Zustandseigenschaften Z (Volumina V , Enthalpien H , Entropien S , freie Energien A , freie Enthalpien G) zum Beispiel mit

- den mittleren molaren Gesamteigenschaften Z des heterogenen Systems

$$Z = \sum_p \eta^{(p)} Z^{(p)} \quad (7.1)$$

- den mittleren molaren Gesamteigenschaften $Z^{(p)}$ der einzelnen Phasen

$$Z^{(p)} = \sum_k x_k^{(p)} Z_k^{(p)} \quad (7.2)$$

- den partiellen molaren Eigenschaften $Z_i^{(p)}$ der einzelnen Komponenten innerhalb der einzelnen Phasen

$$Z_i^{(p)} = Z^{(p)} - \sum_{k \neq i} x_k^{(p)} \left(\frac{\partial Z^{(p)}}{\partial x_k^{(p)}} \right)_{T, p, x_{j \neq i}} \quad (7.3)$$

Das Gleichgewicht in einem System bestehend aus einer beliebigen Art und Anzahl der Phasen wird durch folgende Gleichungstypen erfaßt.

1. **Gleichgewichtsbedingungen** - z. B. ausgedrückt über Verteilungskoeffizienten für die Stoffmengenanteile der Komponenten in jeder Phase p ($p = 1, \dots, P; p \neq q$), wobei q eine

willkürlich herausgegriffene Bezugsphase darstellt.

$$K_i^{(p)} = \frac{x_i^{(p)}}{x_i^{(q)}} \left(\equiv K_i^{(\alpha\beta)} = \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} \right) \quad (7.4)$$

$\alpha, \beta = L, V$

2. **Bilanzbeziehungen** für die Globalzusammensetzungen und die Anteile der Komponenten in den einzelnen Phasen p und q

$$x_i^{(0)} = \eta^{(q)} x_i^{(q)} + \sum_{p \neq q} \eta^{(p)} x_i^{(p)} \quad (7.5)$$

mit einer Phase q als Bezugsphase und abhängiger Größe

$$\eta^{(q)} = 1 - \sum_{p \neq q} \eta^{(p)}$$

3. **Schließungsbedingungen** mit je einer Komponente j als abhängige Größen

$$\sum_k x_k^{(0)} = \sum_k x_k^{(q)} = \sum_k x_k^{(p)} = 1 \quad (7.6)$$

mit

$$x_j = 1 - \sum_{k \neq j} x_k$$

Die Kombination der Gln. (7.4) und (7.5) ergibt den Zusammenhang zwischen Globalzusammensetzung $x_i^{(0)}$ und Stoffmengenanteilen $x_i^{(q)}, x_i^{(p)}$ in den einzelnen Phasen.

$$x_i^{(q)} = \frac{x_i^{(0)}}{1 + \sum_{p \neq q} (K_i^{(p)} - 1) \eta^{(p)}} \quad (7.7)$$

$$x_i^{(p)} = \frac{K_i^{(p)} x_i^{(0)}}{1 + \sum_{p \neq q} (K_i^{(p)} - 1) \eta^{(p)}} \quad (7.8)$$

Die Gln. (7.7) und (7.8) sind erfüllt, wenn sich alle Größen auf das Gleichgewicht beziehen. Dazu sind entsprechend dem GIBBSSchen Phasengesetz, das wegen der Berücksichtigung der Phasenanteile $\eta^{(p)}$ in modifizierter Form anzuwenden ist, nach Gl. (7.9) $(K + 1)$ intensive Größen als zu wählende Vorgaben F festzulegen.

$$F = K - P + 2 \quad + \quad P - 1 \quad = \quad K + 1 \quad (7.9)$$

klassisches Phasengesetz
Modifizierung
modifiziertes Phasengesetz

Aus der Differenz zwischen der Gesamtanzahl intensiver Größen G , die das Gleichgewicht charakterisieren und der Anzahl der frei wählbaren unabhängigen Vorgabegrößen F , folgt eine Anzahl von $(P - 1)$ unbekanntenen Größen

$$V = G - F = (K - 1 + P - 1 + 2) - (K + 1) = P - 1 \quad (7.10)$$

z. B. $(x_{i \neq k}^{(0)}) \quad (\eta^{(p \neq q)}) \quad (T, p)^6 \quad (F)$

Diese ergeben sich als Variable V aus der Lösung des aus den Gln. (7.6) bis (7.8) ableitbaren Systems aus $(P - 1)$ nichtlinearen Gleichungen

$$Fu^{(pp)} = \Psi \left(\sum_k x_k^{(p)} - \sum_k x_k^{(q)} \right) = \Psi \sum_k \frac{(K_k^{(p)} - 1)x_k^{(0)}}{1 + \sum_{p \neq q} (K_k^{(p)} - 1)\eta^{(p)}} = 0 \quad (7.11)$$

$$pp = 1, \dots, P; pp \neq q$$

Die Stoffmengenanteile $x_i^{(q)}$, $x_i^{(p)}$ bzw. $x_j^{(q)}$, $x_j^{(p)}$ in den einzelnen Phasen werden mit den sich auf das Gleichgewicht beziehenden Größen mittels der Gln. (7.7), (7.8) bzw. (7.6) erhalten.

Bei der Lösung des Gleichungssystems [Gl. (7.11)] können - insbesondere in Nähe kritischer Punkte - Konvergenzprobleme auftreten. Dann erweist es sich unter Umständen als zweckmäßig, die unabhängigen Stoffmengenanteile der Komponenten in den Phasen $p = 1, \dots, P \neq q$ nicht mit Gl. (7.8), sondern direkt durch Einbeziehung als Variable, des um $(K - 1)(P - 1)$ Gleichungen erweiterten nichtlinearen Gleichungssystems zu berechnen.

$$Fu^{(pp)} = \Psi \left[x_i^{(p)} - \frac{K_i^{(p)} x_i^{(0)}}{1 + \sum_{p \neq q} (K_i^{(p)} - 1)\eta^{(p)}} \right] = 0 \quad (7.12)$$

$$i = 1, \dots, K \neq j$$

$$pp = P, \dots, K(P - 1); pp \neq q$$

Um Trivialsösungen der Art $x_i^{(p)} = x_i^{(q)}$ innerhalb eines Aggregatzustandes im Berechnungsverlauf auszuschließen und um kritische Punkte näherungsweise berechnen zu können, wird mit

$$\Psi = \left[\prod_{p < p'} \sum_k (x_k^{(p)} - x_k^{(p')})^2 \right]^{\frac{-1}{\binom{P}{2}}} \quad (7.13)$$

$$p = 1, \dots, P - 1$$

$$p' = 2, \dots, P$$

eine Straffunktion eingeführt, die wahlweise im Berechnungsalgorithmus einsetzbar ist. Die empirisch als günstig ermittelte Formulierung von Ψ über das Produkt aller Fehlerquadratsummen ist erst ab drei Phasen von Bedeutung. Sie ist dann jedoch unbedingt notwendig, um den Wichtungsfaktor unabhängig von der Phasenanzahl wirksam werden zu lassen.

7.2 Berücksichtigung unterschiedlicher Phasengleichgewichte

Durch Formulierung der Gleichgewichtsbedingungen mit Hilfe von Verteilungskoeffizienten [Gl. (7.4)] kann auf einfache Weise die Art des behandelten Gleichgewichts mit Hilfe *gleichgewichtsspezifischer* Verteilungskoeffizienten (Tab. 7.1) ausgedrückt werden.

6 a) Anstelle von T und/oder p auch andere Vorgaben, z. B. H

b) Bei Reaktionsgleichgewichten für jede unabhängige Reaktion eine Vorgabe weniger

Tab. 7.1: Übersicht über Verteilungskoeffizienten in unterschiedlichen Phasengleichgewichten.

<i>Verteilungskoeffizienten</i>	<i>Bezugszustände</i>	<i>Gleichgewichte</i>
$K_i^{SL} = \frac{x_i^L}{x_i^S} = \exp\left(\int_{T_{0i}^{SL}}^T \frac{\Delta^{SL} H_{0i}}{RT^2} dT\right) \frac{f_i^S}{f_i^L}$	Reiner Stoff	SLE
$K_i^{SL(\infty)} = x_i^L = k_{i,T(0)}^{SL} \exp\left(\int_{T(0)}^T \frac{\Delta^{SL} H_{\infty i}}{RT^2} dT\right) \frac{1}{f_i^{(\infty)L}}$	Unendlich verdünnte Lösung	Feststofflöslichkeit
$K_i^{L1L2} = \frac{x_i^{L2}}{x_i^{L1}} = \frac{f_i^{L1}}{f_i^{L2}}$	Reiner Stoff	LLE
$K_i^{L1L2} = \frac{x_i^{L2}}{x_i^{L1}} = K_{i,N} \frac{f_i^{(\infty)L1}}{f_i^{(\infty)L2}}$	Unendlich verdünnte Lösung	Verteilungsgleichgewicht im ternären LLE
$K_i^{(\alpha\beta)} = \frac{x_i^{(\beta)}}{x_i^{(\alpha)}} = \frac{\varphi_i^{(\alpha)}}{\varphi_i^{(\beta)}} \quad \alpha, \beta = L, V$	Ideales Gas	LLE, VLE, VVE
$K_i^{LV} = \frac{x_i^V}{x_i^L} = \frac{p_{0i}^{LV}}{p} \frac{f_i^L}{\epsilon_{0i}^V}$ $\epsilon_{0i} = \frac{1}{\varphi_{0i, p_{0i}^{LV}}} \exp\left[\frac{-V_{0i}^L(p - p_{0i}^{LV})}{RT}\right]$	V – ideales Gas L – reiner Stoff	VLE kondensierbarer Komponenten
$K_i^{LV} = \frac{x_i^V}{x_i^L} = \frac{k_{H,i}}{p \epsilon_{0i}^{(\infty)}} \frac{f_i^{(\infty)L}}{\varphi_i^V}$ $\epsilon_{0i}^{(\infty)} = \frac{1}{\varphi_{\infty i, p(0)}^V} \exp\left[\frac{-V_{\infty i}^L(p - p(0))}{RT}\right]$	V – ideales Gas L – unendlich verdünnte Lösung	VLE im überkritischen Gebiet Gaslöslichkeit Absorptionsgleichgewicht
$K_i^\pi = \exp\left(-\int_p^{p+\pi} \frac{V_{0j}^L}{RT} dp\right) \frac{1}{f_i^L}$	Reiner Stoff	Membrangleichgewicht

Dadurch ist der Lösungsalgorithmus unabhängig von der Art des behandelten Gleichgewichts und kann nach mathematischen Gesichtspunkten optimiert werden. Routinen für beliebige Gleichgewichte können entsprechend ohne zusätzliche Anpassungen des Algorithmus modular entwickelt und berechnet werden.

Die Formulierung der Verteilungskoeffizienten schließt sowohl das Partial- als auch das Globalkonzept zur Beschreibung des Gleichgewichts ein. Beim Partialkonzept werden unter-

schiedliche Bezugszustände zur Beschreibung beteiligter Phasen angewendet. Beispielsweise entspricht ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht der Verknüpfung des Bezugszustandes *ideales Gas* mit dem des *reinen flüssigen Stoffes*. Beim Globalkonzept werden dagegen alle Phasen auf eine Bezugsphase normiert (z. B. ideales Gas bei VLE; reiner flüssiger Stoff bei LLE).⁷

7.3 Allgemeiner Gleichgewichtsalgorithmus

Die Lösung des nichtlinearen Gleichungssystems [Gl. (7.11)] erfolgt ausgehend von Vorgabewerten ($T, p, x_i^{(0)}, \eta^{(p)}$) zur Festlegung einer bestimmten Berechnungsvariante und Startwerten ($x_i^{(q)}, x_i^{(p)}$) für die Berechnung der Korrekturfaktoren im ersten Iterationsschritt. Folgendes Verfahren wird hier angewendet:

1. Initialisierung:
 1. Berechnung der $K_i^{(p)}$ wahlweise entsprechend Tab. 7.1 mit vom Nutzer gegebenen Startwerten für die $x_i^{(q)}, x_i^{(p)}$ oder mittels Schätzmethode für die $K_i^{(p)}$.
 2. Rückrechnung der $x_i^{(q)}, x_i^{(p)}$ mit den Gln. (7.7), (7.8), der $x_j^{(q)}, x_j^{(p)}$ mit Gl. (7.6).
 3. $t = 1$ (Skalar für Funktionswert-Dämpfung; s. Punkt 5.).
2. Berechnung der Funktionswerte $Fu^{(pp)}$ [Gl. (7.11)].
 $(\sum |Fu^{(pp)}|)_k < \varepsilon_F$ (ε_F - Abbruchschranke Funktionswert) \rightarrow Schritt 6.
3. Normierung der Variablen X_i , so daß $X_i \in]0, 1]$.
4. Berechnung eines neuen Korrekturvektors $\Delta \mathbf{X}$.
 1. Durchführung einer Variablen-Dämpfung, so daß $\Delta X_i < X_i/10$.
5. Aktualisierung des Variablenvektors: $\mathbf{X} = \mathbf{X} + t \Delta \mathbf{X}$.
 1. $X_i \leq 0 \rightarrow \Delta \mathbf{X} = \Delta \mathbf{X}/2$.
6. Berechnung der $K_i^{(p)}$ entsprechend Tab. 7.1.
7. Berechnung der $x_i^{(q)}, x_i^{(p)}$ mit den Gln. (7.7), (7.8), der $x_j^{(q)}, x_j^{(p)}$ mit Gl. (7.6).
8. Berechnung der Funktionswerte $Fu^{(pp)}$ [Gl. (7.11)].
 1. Test auf Funktionswert-Dämpfung
 $(\sum |Fu^{(pp)}|)_{k+1} \geq (\sum |Fu^{(pp)}|)_k \rightarrow (t = 0.7 t); t > 1.E-4 \rightarrow$ Schritt 5.
9. $t = 1$.
10. $\sum |Fu^{(pp)}| > \varepsilon_F \rightarrow$ Schritt 3.

Um Berechnungsschwierigkeiten im ersten Iterationsschritt zu vermeiden, soll gewährleistet sein, daß die Bilanzbeziehungen [Gl. (7.5)] mit den im Schritt 1.1 verwendeten $x_i^{(q)}, x_i^{(p)}$ erfüllt sind. Um diese Voraussetzung zu sichern, kann zum einen eine Berechnung der $x_i^{(q)}$ aus den Vorgabewerten $x_i^{(0)}, \eta^{(p)}$ und den Startwerten $x_i^{(q)}$ nach Gl. (7.14) erfolgen.

⁷ Statt Global- und Partialkonzept sind in der Literatur auch die Bezeichnungen homogene und heterogene (hybride) Methode (vgl. [146]) geläufig.

$$x_i^{(q)} = \frac{x_i^{(0)} - \sum_{p \neq q} x_i^{(p)} \eta^{(p)}}{1 - \sum_{p \neq q} \eta^{(p)}} \quad (7.14)$$

Zum anderen ergeben sich die $\eta^{(p)}$ aus den Vorgabewerten $x_i^{(0)}$ und den Startwerten $x_i^{(q)}$, $x_i^{(p)}$ mit der Lösung des linearen Gleichungssystems (7.15) sofern $K = P$ gilt.

$$x_i^{(0)} - x_i^{(q)} = \sum_{p \neq q} (x_i^{(p)} - x_i^{(q)}) \eta^{(p)} \quad i=1, \dots, P-1 \quad (7.15)$$

Folgen aus den vorgeschlagenen Varianten keine sinnvollen Werte für die physikalische Größe müssen die in die Gln. (7.14), (7.15) eingehenden Werte (Startwerte) korrigiert werden.

Für VLE-Berechnungen hat sich die Verwendung von Schätzmethode für die Initialisierung der Verteilungskoeffizienten als zweckmäßig erwiesen. Bei Anwendung des Partialkonzepts kann eine Vorausberechnung unter Annahme der Gültigkeit des RAOULTSchen Gesetzes aus den Reinstoffdampfdrücken erfolgen. Wird das Globalkonzept verwendet, empfiehlt sich eine Abschätzung nach WILSON.

$$K_i^{LV} = \frac{P_{i,kr}}{p} \exp \left[5,37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{i,kr}}{T} \right) \right] = \frac{1}{K_i^{VL}} \quad (7.16)$$

Die Berechnung des Korrekturvektors $\Delta \mathbf{X}$ erfolgt in der Regel mit dem NEWTON-Verfahren⁸. Gute Erfahrungen konnten auch mit einem ableitungsfreien Suchschrittalgorithmus 2. Ordnung nach PFENNIG [113] verzeichnet werden. Er verhält sich bezüglich der Stabilität der Berechnungen sehr gutartig, ist jedoch in Nähe kritischer Punkte langsamer als das NEWTON-Verfahren.

Die Verwendung der Variablen-Dämpfung wirkt sich bei Berechnungen mit T oder p als Variable, insbesondere bei schlechten Vorgabewerten positiv auf die Stabilität der Berechnungen aus. Die Verwendung des Skalar t zur Funktionswert-Dämpfung erfolgt zur Erhöhung der Konvergenzgeschwindigkeit [69].

Wird das um Gl. (7.12) erweiterte Gleichungssystem verwendet, erübrigt sich die Berechnung der $x_i^{(p)}$ mit Gl. (7.8) im 7. Iterationsschritt.

Um unabhängig von verwendeten Zielfunktionen und damit verknüpften Wichtungen zu sein, wird generell als Konvergenztest (10. Schritt) die allgemeine Gleichgewichtsbedingung [Gl. (7.17)] verwendet. Die Größen z bedeuten entsprechend dem gewählten Prinzip zur Phasenbeschreibung Aktivitäten oder Fugazitäten.

$$\sum_{p \neq q} \Psi \sum_k \left(1 - \frac{z_k^{(p)}}{z_k^{(q)}} \right)^2 = 0 \quad (7.17)$$

⁸ Standardalgorithmen können [112] entnommen werden.

7.4 Generalisierte Initialisierung für beliebige Gleichgewichtsaufgaben

Mit der dargestellten Vorgehensweise können alle möglichen Berechnungsvarianten für beliebige Gleichgewichte auf die Vorgabe der am Gleichgewicht beteiligten $(K + 1)$ intensiven Größen zurückgeführt werden.

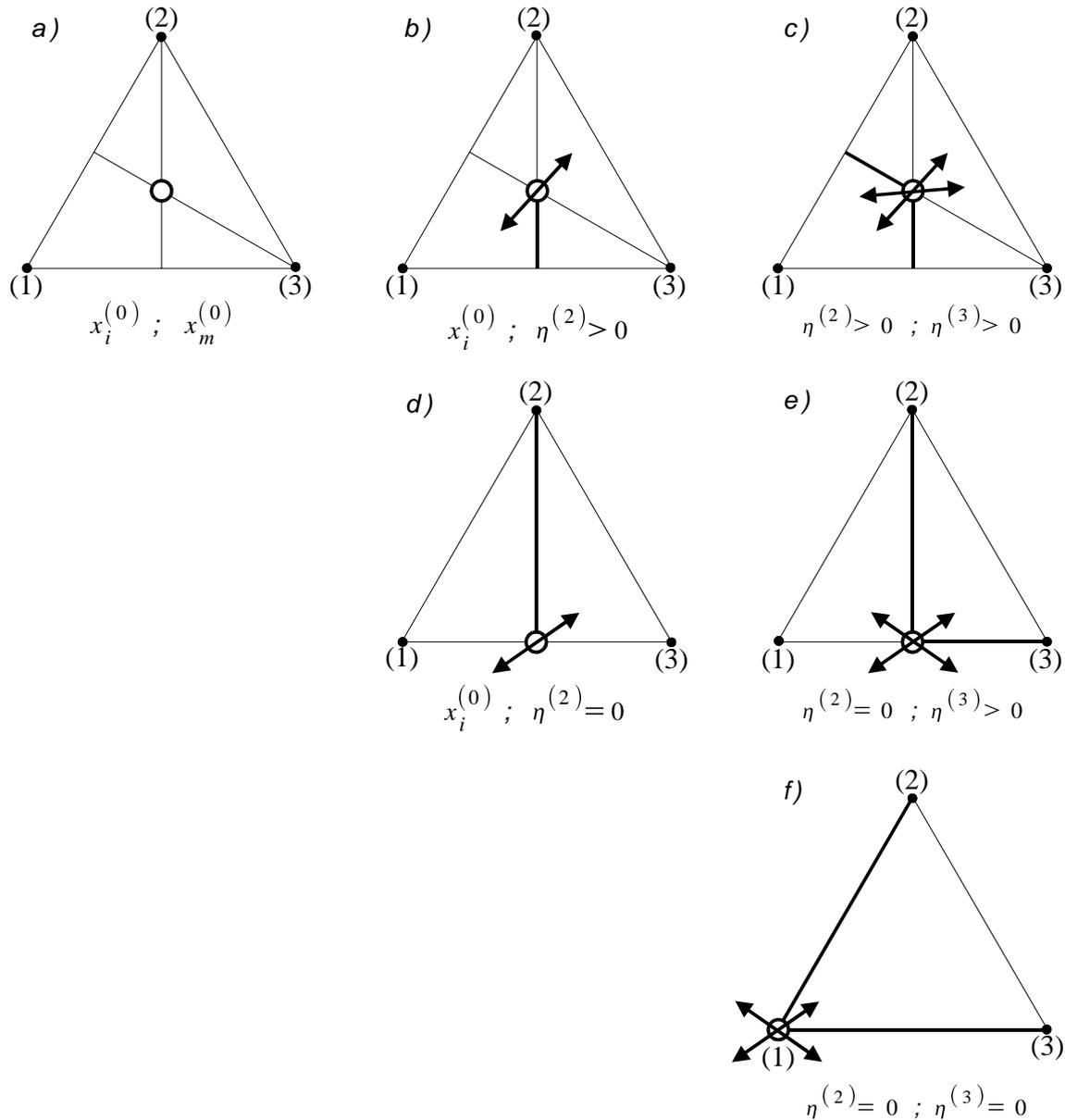


Abb. 7.2: Berechnungsvarianten entsprechend der Vorgabe von $(K + 1)$ unabhängigen Größen für Dreiphasengleichgewichte bei Konstanz von T und p .

Abbildung 7.2 faßt die Vorgabemöglichkeiten für Dreiphasengleichgewichte bei Annahme isotherm-isobarer Verhältnisse schematisch zusammen. Die neben Druck und Temperatur noch vorzugebenden $(K - 1)$ Größen sind in den Abbildungen a) bis f) jeweils angegeben und fett hervorgehoben. Die Doppelpfeile symbolisieren die notwendige Variation von ein oder zwei Globalstoffmengenanteilen des Systems, um eine Lösung der Gleichgewichtsaufgabe zu erhalten. Abbildung a) entspricht der Vorgabe von $(K - 1)$ Stoffmengenanteilen des Gesamtsystems und damit der kompletten Globalzusammensetzung. Die Lösung der Gleichge-

wichtsaufgabe wird durch Variation der $(P - 1)$ Phasenanteile erreicht. Abbildung b) entspricht der Vorgabe von $(K - 2)$ Globalstoffmengenanteilen und einem Phasenanteil sowie der Variation von $(P - 2)$ Phasenanteilen und einem Globalstoffmengenanteil während der iterativen Lösung des Gleichungssystems. In analoger Weise sind die Varianten c) bis f) zu interpretieren, wobei f) der Vorgabe von $(P - 1)$ Phasenanteilen und damit der Vorgabe der vollständigen Zusammensetzung innerhalb einer Phase entspricht.

Das bereits für isotherm-isobare Bedingungen sehr komplexe Beispiel macht die Notwendigkeit einer generalisierten Initialisierungsvorschrift deutlich. Mit Gl. (7.9) und Gl. (7.10) wird die Gesamtanzahl intensiver Vorgabegrößen F beziehungsweise variabler Größen V als grundlegende Größengruppen zur Festlegung der Aufgabenstellung und eindeutigen Initialisierung des Gleichgewichtsalgorithmus abgeleitet. Nach willkürlicher Wahl der Bezugsgrößen q und j (abhängige Größen $\eta^{(q)}$ und $x_i^{(j)}$) folgt die Festlegung weiterer Gruppen unter Berücksichtigung der verbleibenden Gesamtanzahl intensiver Größen G zur Charakterisierung des Gleichgewichts $(T, p, \eta^{(1)}, \dots, \eta^{(P-1)}, x_1^{(0)}, \dots, x_{K-1}^{(0)})$ gemäß des GIBBSschen Phasengesetzes.

Tab. 7.2: Klassifizierung allgemeiner, Vorgabe- und variabler Größen zur Initialisierung von Phasengleichgewichtsaufgaben (Bezugsgrößen $\eta^{(q)}$ und $x_i^{(j)}$).

<i>Größen</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Zusammenhang</i>
G_a	Anzahl globaler Größen zur allgemeinen Kennzeichnung des Stoffsystems ($T, p, \eta^{(p)} \quad p = 1, \dots, P \neq q$)	$G_a = P + 1$
G_x	Anzahl globaler Stoffmengenanteile ($x_i^{(0)} \quad i = 1, \dots, K \neq j$)	$G_x = K - 1$
G	Gesamtanzahl Größen ($T, p, \eta^{(p)}, x_i^{(0)} \quad p = 1, \dots, P \neq q; i = 1, \dots, K \neq j$)	$G = G_a + G_x = P + K$ $G = F + V$
F_a	Anzahl Vorgabe- (Fix-) Größen zur allgemeinen Kennzeichnung des Stoffsystems	$F_a = G_a - V_a$
F_x	Anzahl vorzugebender Stoffmengenanteile	$F_x = G_x - V_x$
F	Gesamtanzahl Vorgabegrößen	$F = F_a + F_x = K + 1$
V_a	Anzahl variabler (unbekannter) Größen zur allgemeinen Kennzeichnung des Stoffsystems	$V_a = G_a - F_a$
V_x	Anzahl variabler (unbekannter) Stoffmengenanteile	$V_x = G_x - F_x$
V	Gesamtanzahl variabler (unbekannter) Größen	$V = V_a + V_x = P - 1$

Für die weiteren Betrachtungen ist es sinnvoll, die Größen F und V zusätzlich in die Gruppen F_a und V_a zur Kennzeichnung der Anzahl allgemeiner Größen sowie in die Gruppen F_x und V_x zur Kennzeichnung der Anzahl der Stoffmengenanteile zu unterscheiden. Mit Tab. 7.2 werden alle Beziehungen zur Festlegung der Anzahl von Vorgabe- und variablen Größen zusammengefaßt. Damit können jetzt Grenzbedingungen für die Wertebereiche der vier Gruppen F_a, F_x, V_a und V_x bei gegebenen Werten für K und P angegeben werden.

$$\begin{aligned}
 \text{I.} & \quad 2 \leq F_a \leq P + 1 \\
 \text{II.} & \quad K - P \leq F_x \leq K - 1 \\
 \text{III.} & \quad 0 \leq V_a \leq P - 1 \\
 \text{IV.} & \quad 0 \leq V_x \leq P - 1
 \end{aligned}
 \tag{7.18}$$

Aus der Festlegung der Anzahl der Größen in *einer* Gruppe innerhalb dieser Grenzen folgt die Anzahl der Größen *in allen anderen* Gruppen, denn es gilt

- bei Festlegung der Vorgabegrößen F_a (I):

$$\begin{aligned} F_x &= F - F_a = K + 1 - F_a \\ V_a &= G_a - F_a = P + 1 - F_a \\ V_x &= G_x - F_x = -2 + F_a \end{aligned} \tag{7.19}$$

- bei Festlegung der Vorgabegrößen F_x (II):

$$\begin{aligned} F_a &= F - F_x = K + 1 - F_x \\ V_a &= G_a - F_a = P - K + F_x \\ V_x &= G_x - F_x = K - 1 - F_x \end{aligned} \tag{7.20}$$

- bei Festlegung der Variablenanzahl V_a (III):

$$\begin{aligned} F_a &= G_a - V_a = P + 1 - V_a \\ F_x &= F - F_a = K - P + V_a \\ V_x &= V - V_a = P - 1 - V_a \end{aligned} \tag{7.21}$$

- bei Festlegung der Variablenanzahl V_x (IV):

$$\begin{aligned} F_a &= F - F_x = 2 + V_x \\ F_x &= G_x - V_x = K - 1 - V_x \\ V_a &= G_a - F_a = P - 1 - V_x \end{aligned} \tag{7.22}$$

Die Zuordnung der Zahlen auf die Größengruppen muß der aktuellen Aufgabenstellung angepaßt werden. Tabelle 7.3 verdeutlicht am noch einfachen und überschaubaren Beispiel eines isotherm-isobaren Dreiphasengleichgewichtes im quaternären System eine Initialisierungsvariante des nichtlinearen Gleichungssystems mit kompletter Vorgabe der Zusammensetzung.

Tab. 7.3: Vorgabeschema zur Berechnung eines isotherm-isobaren Dreiphasengleichgewichtes in einem quaternären System nach Vorgabe von $F_a = 2$ unabhängigen allgemeinen Größen.

	<i>Bezugsphase/ abh. Molenbruch</i>	<i>Vorgabegrößen</i>	<i>Zielgrößen (Variablen)</i>
T		X	-
p		X	-
$\eta^{(1)}$	X		
$\eta^{(2)}$	-	-	X
$\eta^{(3)}$	-	-	X
$x_1^{(0)}$	-	X	-
$x_2^{(0)}$	-	X	-
$x_3^{(0)}$	X		
$x_4^{(0)}$	-	X	-
		$F = F_a + F_x = 2 + 3 = 5$	$V = V_a + V_x = 2 + 0 = 2$

Im ersten Schritt werden die abhängigen Größen ($x_j^{(0)}$, $\eta^{(q)}$) entsprechend der Schließungsbedingungen [Gl. (7.3)] festgelegt. Dabei wird berücksichtigt, daß aus numerischen Gründen für $x_j^{(0)}$ der Molenbruch mit dem größten Zahlenwert gewählt wird. Im zweiten Schritt werden $F_a = 2$ [$2 \leq F_a \leq 4$; Gl. (7. 18)] unabhängige allgemeine Größen (T , p) als einzige Größen fixiert. Denn es folgt mit Gl. (7.19) die automatische Festlegung der Zahlen aller weiteren Größengruppen mit

$$\begin{aligned}
 F_x &= F - F_a = 4 + 1 - 2 = 3 \\
 V_a &= G_a - F_a = 3 + 1 - 2 = 2 \\
 V_x &= G_x - F_x = 3 - 3 = 0
 \end{aligned}
 \tag{7.23}$$

Die gewählten Vorgaben führen demnach zu einer Lösung der Gleichgewichtsaufgabe durch Variation der Phasenanteile $\eta^{(2)}$ und $\eta^{(3)}$ bei konstanter Globalzusammensetzung.

Tab. 7.4: Vorgabeschema zur Berechnung eines isotherm-isobaren Dreiphasengleichgewichtes in einem quaternären System nach Vorgabe von $F_a = 3$ unabhängigen allgemeinen Größen.

	Bezugsphase/ abh. Molenbruch	Vorgabegrößen	Zielgrößen (Variablen)
T		X	-
p		X	-
$\eta^{(1)}$	X		
$\eta^{(2)}$	-	X	-
$\eta^{(3)}$	-	-	X
$x_1^{(0)}$	-	-	X
$x_2^{(0)}$	-	X	-
$x_3^{(0)}$	X		
$x_4^{(0)}$	-	X	-
		$F = F_a + F_x = 3 + 2 = 5$	$V = V_a + V_x = 1 + 1 = 2$

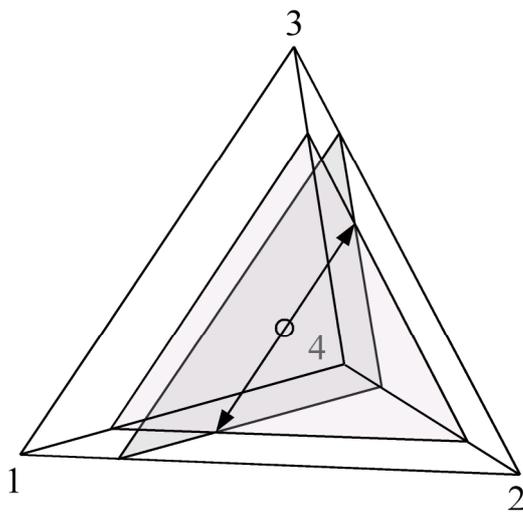


Abb. 7.3: Variation der Globalzusammensetzung längs der Schnittgeraden aus den Flächen mit den konstanten Molenbrüchen $x_2^{(0)}$ und $x_4^{(0)}$.

Dagegen führt die in Tab. 7.4 gewählte Vorgabe von $F_a = 3$ unabhängigen allgemeinen Größen ($T, p, \eta^{(2)}$) zur Berechnung eines isotherm-isobaren Gleichgewichts durch simultane Variation eines Phasenanteils $\eta^{(3)}$ und eines Globalstoffmengenanteils $x_1^{(0)}$. Der Phasenanteil $\eta^{(2)}$ ($0 \leq \eta^{(2)} \leq 1$) und die Globalstoffmengenanteile $x_2^{(0)}, x_4^{(0)}$ bleiben während der Berechnung konstant.

Die Fixierung der Globalstoffmengenanteile $x_2^{(0)}, x_4^{(0)}$ bedeutet hier, daß die Lösung des Gleichungssystems längs der Schnittgeraden, die durch die Flächen mit den konstanten Molenbrüchen $x_2^{(0)}$ und $x_4^{(0)}$ gebildet wird, gefunden werden muß (Abb. 7.3).

7.5 Berechnungsvarianten mit definierter Variation unabhängiger Globalstoffmengenanteile

Die beschriebene Variation von Stoffmengenanteilen des Gesamtsystems kann generell auch unter Berücksichtigung zusätzlicher Nebenbedingungen in der Aufgabenstellung erfolgen. Sie sind dann von Bedeutung, wenn beispielsweise keine reinen Stoffströme, sondern Stoffströme

mit definiertem Stoffmengenverhältnis in der Aufgabenstellung berücksichtigt werden müssen.

Generell erfolgt beim Vorliegen variabler $x_i^{(0)}$ -Werte während der Berechnung die Variation der $x_i^{(0)}$ -Werte geometrisch gesehen

- a) längs einer Schnittgeraden ($V_x = 1$)
- b) innerhalb einer Schnittfläche ($V_x = 2$)
- c) innerhalb eines Schnitttraumes ($V_x = 3$) bzw. Schnitthyperraumes ($V_x > 3$)

Die entsprechenden Schnittgebilde, längs oder innerhalb derer die Variation vonstatten geht, können wie folgt festgelegt werden:

1. Variation der V_x variablen Stoffmengenanteile $x_{ip}^{(0)}$ bei F_x konstanten Globalstoffmengenanteilen

$$x_m^{(0)} = \text{const} \quad m \neq ip, j \quad (7.24)$$

2. Variation der V_x variablen Stoffmengenanteile $x_{ip}^{(0)}$ bei bis zu F_x Stoffmengenverhältnissen

$$A_{m,ip} = \frac{x_m^{(0)}}{x_{ip}^{(0)}} \quad m \neq ip, j \quad (7.25)$$

- bei weniger als F_x definierten Molverhältnissen, restliche Werte wie unter 1;
- Größen $x_{ip}^{(0)}$ entsprechen *Bezugskomponenten*;
- Größen $x_m^{(0)}$ entsprechen *bezogenen Komponenten*

3. Variation von V_x Molenbrüchen längs beliebiger Schnittgebilde

mittels der Hilfsvariablen $\delta_{(n)}$ durch Festlegung geeignet gewählter Punkte $x_{i, S1}$ und $x_{i, Sn}$ zur Charakterisierung der Schnittgebilde mit

$$\Delta x_{i, Sn}^{(0)} = x_{i, Sn}^{(0)} - x_{i, S1}^{(0)} \quad (7.26)$$

$$x_i^{(0)} = x_{i, S1}^{(0)} + \sum_{n=2}^{V_x} \delta_{(n)} \Delta x_{i, Sn}^{(0)} \quad (7.27)$$

Während sich Schnittvarianten nach Punkt 1. direkt aus den Vorgaben für die konstant zu haltenden Globalstoffmengenanteilen ableiten (vgl. Beispiele Tab. 7.4), kann eine Berücksichtigung der Schnittvariante 2. durch entsprechend entwickelte Vorgabeschemata erfolgen.

Tab. 7.5: Erweitertes Vorgabeschema für eine Schnittgerade aus den Flächen mit konstantem Molenbruch und Molenbruchverhältnis (Abb. 7.4a).

	<i>abh. Molenbruch</i>	<i>Vorgabegrößen</i>	<i>Zielgrößen (Variablen)</i>	<i>Bezugskomp. 1</i>	<i>bezogene Komp. 1</i>	<i>Bezugskomp. 2</i>	<i>bezogene Komp. 2</i>
$x_1^{(0)}$		-	X	X	-	-	-
$x_2^{(0)}$		X	-	-	X	-	-
$x_3^{(0)}$	X	-	-	-	-	-	-
$x_4^{(0)}$		X	-	-	-	-	-

Tab. 7.6: Erweitertes Vorgabeschema für eine Schnittgerade aus den Flächen mit konstantem Molenbruchverhältnis (eine Bezugskomponente) (Abb. 7.4b).

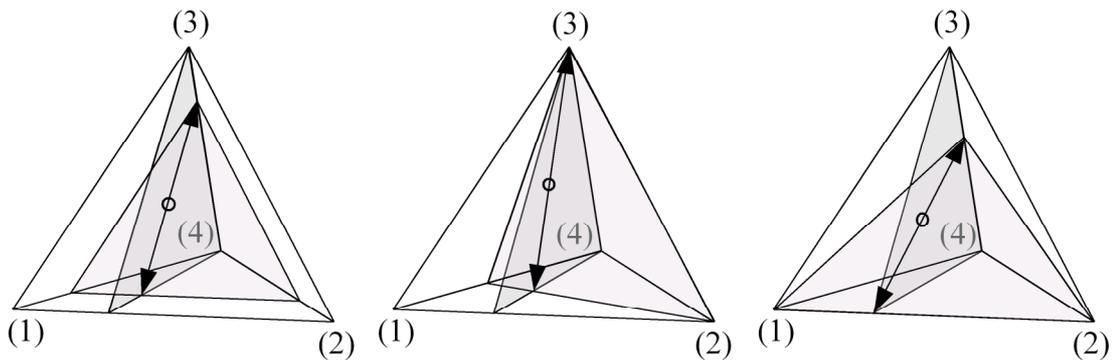
	<i>abh. Molenbruch</i>	<i>Vorgabe- größen</i>	<i>Zielgrößen (Variablen)</i>	<i>Bezugs- komp. 1</i>	<i>bezogene Komp. 1</i>	<i>Bezugs- komp. 2</i>	<i>bezogene Komp. 2</i>
$x_1^{(0)}$		-	X	X	-	X	-
$x_2^{(0)}$		X	-	-	X	-	-
$x_3^{(0)}$	X	-	-	-	-	-	-
$x_4^{(0)}$		X	-	-	-	-	X

Tab. 7.7: Erweitertes Vorgabeschema für eine Schnittgerade aus den Flächen mit konstantem Molenbruchverhältnis (zwei Bezugskomponenten) (Abb. 7.4c).

	<i>abh. Molenbruch</i>	<i>Vorgabe- größen</i>	<i>Zielgrößen (Variablen)</i>	<i>Bezugs- komp. 1</i>	<i>bezogene Komp. 1</i>	<i>Bezugs- komp. 2</i>	<i>bezogene Komp. 2</i>
$x_1^{(0)}$		-	X	X	-	-	-
$x_2^{(0)}$		X	-	-	X	-	-
$x_3^{(0)}$	X	-	-	-	-	X	-
$x_4^{(0)}$		X	-	-	-	-	X

Für ein quaternäres Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht unter isotherm-isobaren Bedingungen zeigen die Tabn. 7.5 bis 7.7 mögliche Definitionen von Schnittgeraden unter Verwendung von Molenbruchverhältnissen. Die grau hinterlegten Spalten folgen aus den Festlegungen des allgemeinen Vorgabeschemas. Als Bezugskomponenten können sinnvoll nur die variablen Molenbrüche und/oder der abhängige Molenbruch gewählt werden. Als bezogene Komponenten sind nur die als Vorgabegrößen festgelegten Komponenten wählbar.

Damit erfolgt in bequemer Weise die Berechnung der Molverhältnisse $A_{m, ip}$ zur Festlegung der Schnittgeraden aus Vorgabe der Globalstoffmengenanteile.



a)

b)

c)

Abb. 7.4: Variation der Globalstoffmengenanteile zur Lösung von Gleichgewichtsaufgaben in quaternären Systemen.

- a) längs der Schnittgeraden aus der Fläche mit konstantem Molenbruch $x_4^{(0)}$ und der Fläche mit dem Molenbruchverhältnis $A_{21} = x_2^{(0)}/x_1^{(0)}$
- b) längs der Schnittgeraden aus den Flächen mit den konstanten Molenbruchverhältnissen $A_{21} = x_2^{(0)}/x_1^{(0)}$ und $A_{41} = x_4^{(0)}/x_1^{(0)}$ (eine Bezugskomponente)
- c) längs der Schnittgeraden aus den Flächen mit den konstanten Molenbruchverhältnissen $A_{21} = x_2^{(0)}/x_1^{(0)}$ und $A_{43} = x_4^{(0)}/x_3^{(0)}$ (zwei Bezugskomponenten)

Die maximale Anzahl möglicher Molenbruchverhältnisse wird durch die Anzahl der $(K - 1)$ unabhängigen Molenbrüche abzüglich der Anzahl im Gleichungssystem variabel zu haltender Molenbrüche V_x ($V_x \geq 1$) festgelegt. Sie entspricht also gerade F_x bei Festlegung der Variablenanzahl V_x [Gl. (7.19)]. Werden weniger als F_x Molenbruchverhältnisse verwendet, wird die verbleibende Anzahl Molenbrüche wie in Tab. 7.5 (Abb. 7.4a) gezeigt automatisch konstant gehalten. Die Festlegung von mehr als zwei Konzentrationsverhältnissen ist prinzipiell möglich ($K \geq 5$), erscheint jedoch aus Sicht praktischer Erfordernisse nicht notwendig.

Bei Festlegung der Schnittgebilde ist zu beachten, daß eine Lösung der Gleichgewichtsaufgabe nur gefunden werden kann, wenn das Schnittgebilde das heterogene Gebiet schneidet bzw. im numerisch ungünstigen Grenzfall tangiert. Die prinzipielle Kenntnis der Lage des heterogenen Gebietes ist deshalb Voraussetzung für eine sinnvolle Anwendung dieser Berechnungsvarianten.

8. Ein wissensbasiertes System zur Modellierung polynärer Mehrphasengleichgewichte

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit vorgestellten und erläuterten Konzepte werden praktisch mit dem eigenständigen heuristisch-numerischen System POLPERT realisiert. Es faßt die hier entwickelten Vorstellungen über eine generalisierte Behandlung der Modellierung polynärer Mehrphasengleichgewichte in einem modular aufgebauten Expertensystem zusammen (Abb. 8.1).

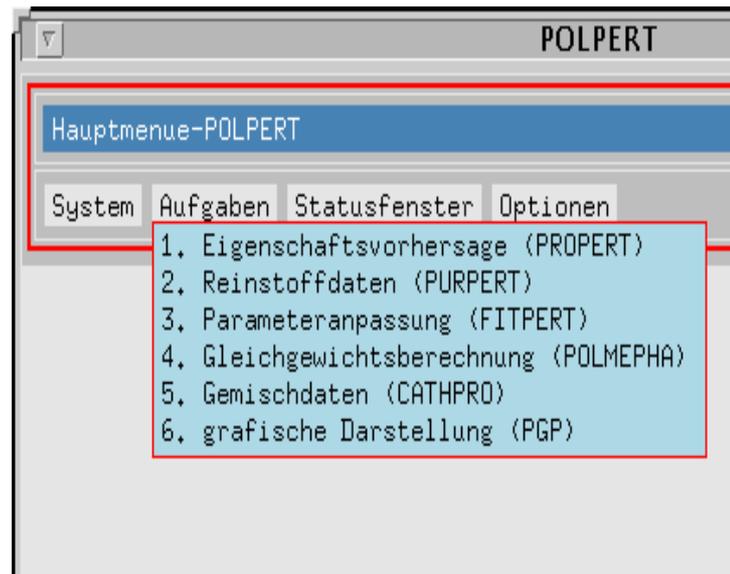


Abb. 8.1: Hauptmenü im System POLPERT.

Das System kann als inhaltliche Weiterentwicklung des heuristisch-numerischen Systems SEMPert [10] verstanden werden, ohne selbst auf Regeln und Algorithmen von SEMPert zurückzugreifen. Ausgehend von den gleichen Arbeitsprinzipien einer wissensbasierten Stoffdatenbereitstellung erfolgt im Kern die Untersetzung der Methoden zur Abschätzung von Mischbarkeit binärer Systeme, die Einführung einer generalisierten Betrachtungsweise der modellmäßigen Behandlung von Phasengleichgewichten sowie die Erweiterung um Algorithmen zur universellen Berechnung von Mehrkomponenten-Mehrphasengleichgewichten.

Dabei bildet POLPERT mit seiner einheitlichen Bedienungsoberfläche den Rahmen für die Kombination logisch abgrenzbarer Aufgabenstellungen, die in Form eigenständiger Module (PROPERT, PURPERT, FITPERT, CATHPRO) unterschiedliche Ausschnitte des Modellierungsprozesses für den Benutzer zugänglich machen. Auf einer ersten Entwicklungsebene werden notwendige technische Hilfsmittel in Form von Dateneditoren, Grafikmodulen und Berechnungsalgorithmen zum Teil durch externe Programme bereitgestellt. Grundlegende Anforderungen an derartige Programme werden z. B. von RAREY, MENKE und GMEHLING am Berechnungssystem DDBPC [79] diskutiert.

POLPERT stellt die Schnittstellen zu zahlreich online und offline vorliegenden numerischen Komponenten unter anderem für die Phasengleichgewichtsberechnung (POLMEPHA) und die Visualisierung der umfangreichen Daten (PGP) bereit. Die Verfügbarkeit der erforderlichen Algorithmen für die Modellparameteranpassung wird mit einem Interface zum Programmsys-

tem FITHMO (**F**itting of **T**hermophysical **M**odels) [80, 81, 77] sichergestellt. Es bietet die technischen Hilfsmittel für:

- Modellauswahl (EOS-Modell, G^E -Modell)
- Datenauswahl
- Datenerfassung, Datenaufbereitung
- Parameteranpassung
- Parameterbewertung

Eine vollständige Übersicht des insgesamt heterogen vorliegenden Projektes zeigt Abb. 8.2. Die Merkmale der vorgestellten Programme werden detailliert im Anhang beschrieben.

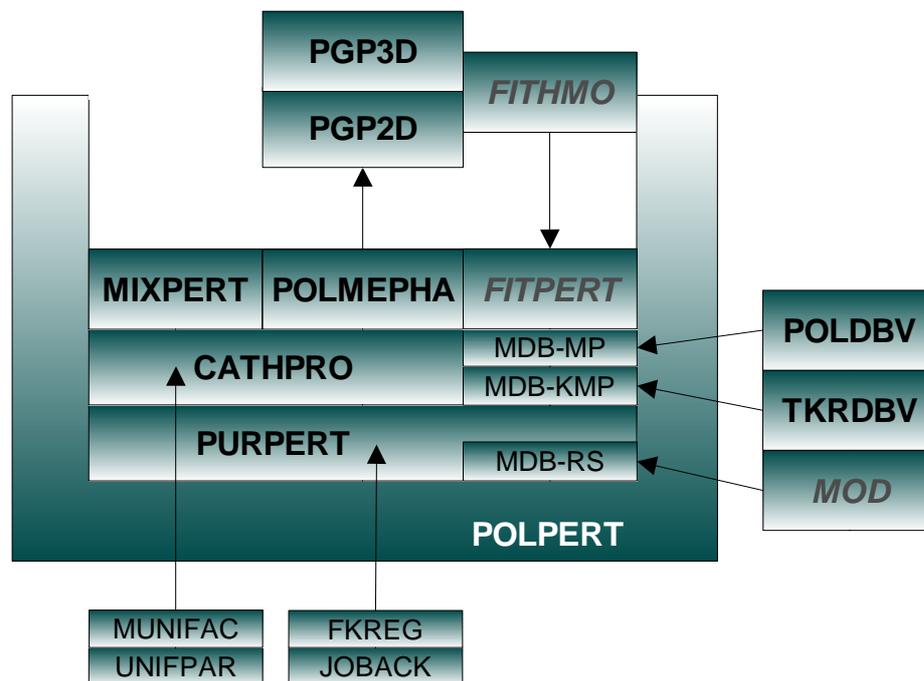


Abb. 8.2: Gesamtdarstellung der Programmodule im System POLPERT.

POLPERT – Gesamtprojekt

PURPERT – XPS für Reinstoffeigenschaften

CATHPRO – XPS für Gemischeigenschaften

MIXPERT – XPS für Vorhersage des Mischungsverhaltens

POLMEPHA – Phasengleichgewichtsberechnung

FITPERT – XPS für Modellparameteranpassung (geplant)

FITHMO – Modellparameteranpassung [77]

PGP2D/PGP3D – Datenvisualisierung

MUNIFAC – Eigenschaftsberechnung mit Modified UNIFAC

UNIFPAR – Modellparameteranpassung (NRTL, UNIQUAC) auf Basis von Modified UNIFAC

FKREG – Parameteranpassung von Dampfdruckgleichungen

JOBACK – Vorhersage kritischer, Siede- und Schmelztemperaturen nach LYDERSON/JOBACK [150]

MDB-MP – DB für G^E -Modellparameter

MDB-KMP – DB für kritische Mischungspunkte

MDB-RS – DB für Reinstoffeigenschaften

POLDBV – Managementsystem für MDB-MP

TKRDBV – Managementsystem für MDB-KMP

MOD – Managementsystem für MDB-RS [43]

Das System POLPERT wird als Studienobjekt entwickelt, wobei die in dieser Arbeit zusammengestellten Erkenntnisse und Erfahrungen systemgerecht aufgearbeitet und als Stoffdaten-

Bereitstellungsmethoden implementiert werden. Das System liefert mit seiner modularen Struktur eine Ausgangsbasis für eine gezielte Weiterentwicklung standardisierter Methoden für den Modellierungsprozeß. Der effektiven Überführung weiterentwickelter Modellvorstellungen – speziell von Zustandsgleichungen - mit Möglichkeiten zur Durchführung modellanalytischer Untersuchungen wird derzeit die größte Bedeutung im Rahmen von Systemerweiterungen beigemessen. Die dabei gewonnenen Erfahrungen können umgehend in den Ausbau und die Verbesserung des Systems einfließen.

8.1 Prinzip der Datenbereitstellung

Die Datenbereitstellung in POLPERT basiert auf der Abbildung des sogenannten Lösungsraums in einer Wissensbasis. Der Lösungsraum stellt die Menge aller Relationen zur Lösung einer Aufgabe dar. Seine Struktur folgt auf erster Ebene aus den thermodynamischen Beziehungen, die die Abhängigkeiten von Stoffeigenschaften untereinander in analytischer Weise definieren. Ergänzt werden die gegebenen Beziehungen durch festzulegende Gruppierungen, die zur strukturellen Einordnung der Fülle entwickelter Modelle sinnvoll und notwendig sind. Weiterhin können praktische Gesichtspunkte der Benutzerführung maßgeblich für zusätzliche Untergliederungen sein.

Als Basisstruktur wird der in Abb. 8.3 dargestellte Graph gewählt.

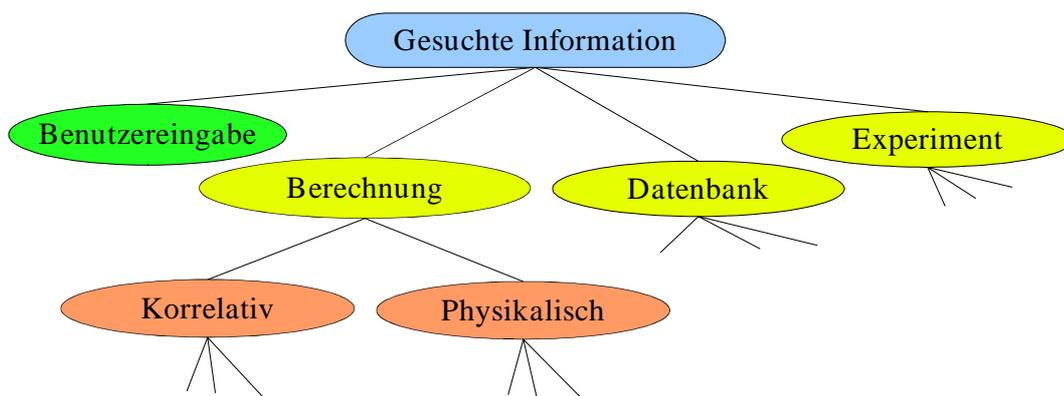


Abb. 8.3: Abstrakte Darstellung von Informationen der Wissensbasis, die den Lösungsraum bilden.

Der Knoten »Berechnung« faßt alle Berechnungsmethoden zusammen, die hier weiter in korrelative und physikalische Methoden untergliedert werden. Unterhalb »Datenbank« werden alle Methoden für online-Datenbankzugriffe erfaßt. Mit »Experiment« wird die Offenheit des Systems angedeutet, es für online-Messungen und Auswertungen physikalischer Stoffwerte nutzen zu können. Im Moment beschränkt sich das System auf die Sammlung von Anleitungen und Empfehlungen zur experimentellen Versuchsdurchführung.

Ausgehend von dieser Struktur, erfolgt die ausschnittsweise Übertragung des Lösungsraumes in die Wissensbasis. Die entsprechenden Informationen werden auf der Basisstruktur abgebildet und durch die, durch Striche angedeuteten, speziellen Bereitstellungsmethoden auf unterster Ebene vervollständigt.

Für die Methoden notwendige Eingangsinformationen, z. B. physikalische Größen oder Kennziffern für Berechnungsmodelle, treten als Substitutionspunkte auf und führen so zu ei-

ner Verkettung der Methoden. Abbildung 8.4 skizziert einen verhältnismäßig leicht überschaubaren Ausschnitt der Wissensbasis von POLPERT am Beispiel des HILDEBRANDSchen Löslichkeitsparameters.

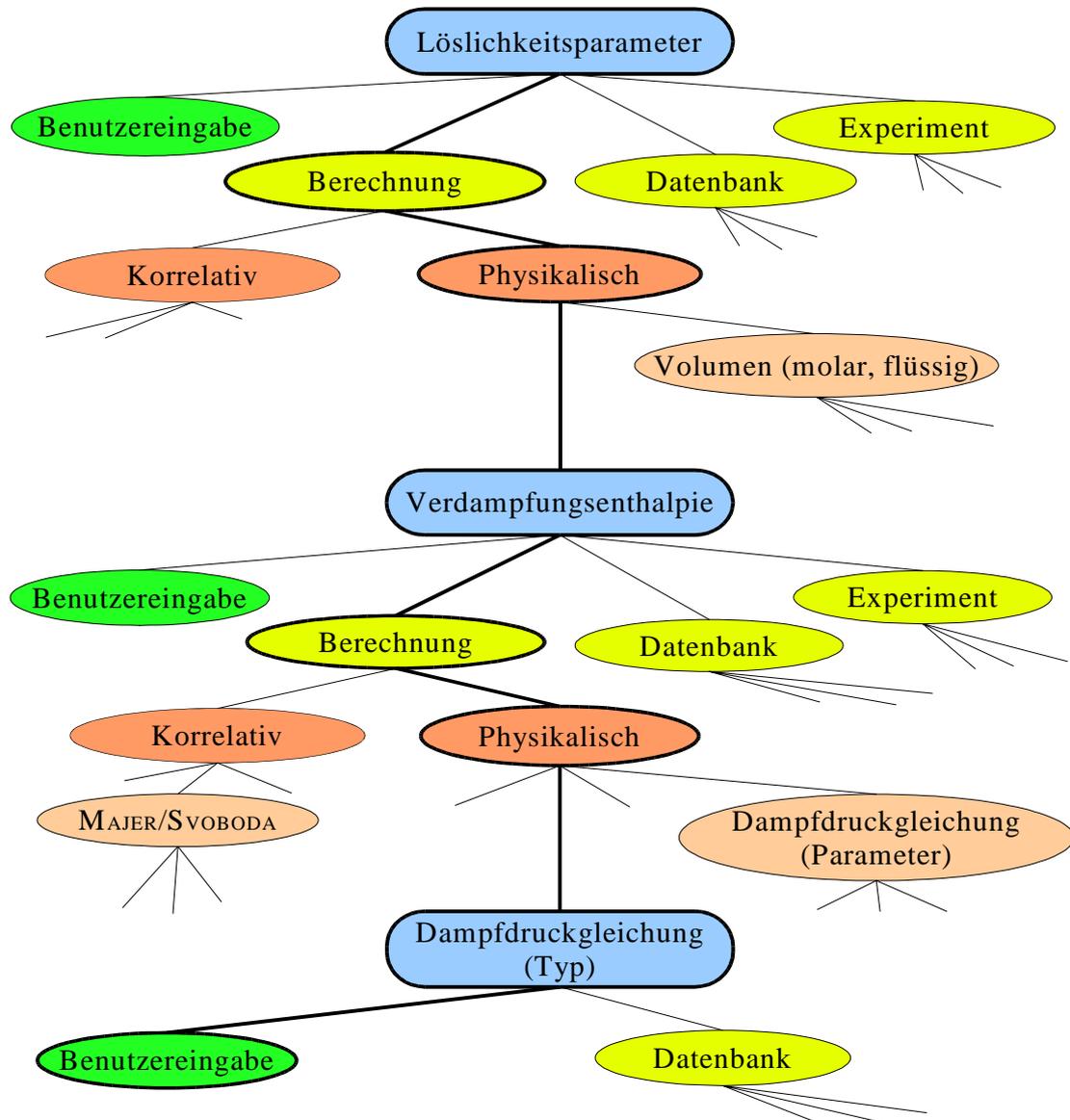


Abb. 8.4: Ausschnitt der Wissensbasis für die Bereitstellung des Löslichkeitsparameters.

Als Substitutionspunkte sind die Verdampfungsenthalpie und der für ihre Berechnung notwendige Typ der Dampfdruckgleichung hervorgehoben. Alternativ zu diesem Berechnungsweg kann die Verdampfungsenthalpie jedoch auch mit Hilfe der Korrelation nach MAJER und SVOBODA erfolgen. Die Entscheidung für den Lösungsweg trifft der Benutzer.

Im Ergebnis der beschriebenen Verfahrensweise liegt ein komplexer Lösungsweg vor, der die Art und Weise der Berechnung definiert und eventuell zu verwendende Modelle angibt. Mit Übergabe an entsprechende numerische Algorithmen zur Berechnung der gesuchten Stoffeigenschaft erfolgt dann automatisch die Berechnung innerhalb vorgegebener Grenzen, beispielsweise innerhalb von Temperatur- und Druckintervallen.

Wie in Abb. 8.4 angedeutet, werden auch den Lösungsweg definierende Steuergrößen (Typ der Dampfdruckgleichung) wie physikalische Größen behandelt und als Methoden in der Wissensbasis erfaßt und gespeichert. Damit besteht die Möglichkeit, vollständige Berechnungswege zu definieren und als Fakten in der Wissensbasis abzulegen. So kann für spezielle Anwendungsbereiche des Systems auf Benutzereingaben verzichtet und die automatische Durchführung von Standardaufgaben realisiert werden.

Weitere Vorteile, die sich aus der oben beschriebenen Verfahrensweise zum Aufbau der Wissensbasis und aus der Funktionalität wissensbasierter Programmierung ergeben, sind unter anderem:

- die Möglichkeit der grafischen Darstellung der Wissensbasis als Hilfsmittel für Aufbau, Erweiterung und Fehleranalyse (Abb. 8.5),
- die Ausgabe der Ergebnisse für alle Eingangsgrößen einer Methode und damit die einfache Kontrolle der Lösungswege durch Überwachung von Zwischenergebnissen,
- die Aufstellung von Gesamtlösungswegen für Reportfunktionen und automatische Berechnungen,
- voneinander unabhängige Entwicklung und Integration neuer Methoden für eine kontinuierliche Erweiterung der Wissensbasis (Modularität)

Als problematisch gestaltet sich unter Umständen die erforderliche Einhaltung einer konsistenten Strukturierung aller Informationen für die Datenbereitstellung. Jede bereitzustellende Information muß logisch in der Wissensbasis und algorithmisch im Berechnungsprogramm als eigenständige Methode formuliert werden, die universell an jeder Position im Lösungsraum substituiert werden kann. Dabei muß über die Art und Tiefe einer Zerlegung und über die Verwendung im physikalischen Kontext entschieden werden.

Für die Verdampfungsenthalpie gelten z. B. folgende äquivalente Formulierungen:

$$\Delta^{\text{LV}} H_{0i} = RT \frac{d p}{dT} (V_{0i}^{\text{V}} - V_{0i}^{\text{L}}) \quad (8.1)$$

$$\Delta^{\text{LV}} H_{0i} = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \Delta^{\text{LV}} z_{0i} \quad (8.2)$$

Die Entscheidung für eine der beiden Gleichungen hat nachhaltige Konsequenzen für die Berücksichtigung realen Verhaltens innerhalb aller Berechnungsalgorithmen und für die Abbildung aller entsprechenden Berechnungsmethoden in der Wissensbasis. Da die Abweichung vom Idealgasverhalten besonders leicht durch die zusätzlich eingeführte Größe des Kompressibilitätsfaktors

$$\Delta^{\text{LV}} z_{0i} = \frac{p}{RT} (V_{0i}^{\text{V}} - V_{0i}^{\text{L}}) \quad (8.3)$$

verdeutlicht werden kann, wird in POLPERT diese Art der Formulierung favorisiert.

Das oben beschriebene Substitutionskonzept für die Bereitstellung von Reinstoff- und Gemischeigenschaften, ermöglicht – konsequent umgesetzt – die Verwendung *aller* dafür definierten Methoden in *jedem* Substitutionspunkt. So können z. B. Untersuchungen zur Abhäng-

igkeit einer Eigenschaft von verschiedenartigen Modellen und Eingangsgrößen in einfacher Weise umgesetzt werden.



Abb. 8.5: POLPERT-Darstellung eines Ausschnittes des Lösungsraums für die Datenbereitstellung am Beispiel des HILDEBRANDSchen Löslichkeitsparameters.

Die am Beispiel von Reinstoffeigenschaften erläuterten Prinzipien für den Aufbau der Wissensbasis, gelten in analoger Weise für Gemisch- und Phasengleichgewichtseigenschaften. Die dann zu konstruierenden Beziehungen sprengen jedoch den Rahmen einer überschaubaren grafischen Darstellung.

8.2 Bereitstellung von Reinstoff- und Gemischeigenschaften

Die praktische Sicherstellung der Verfügbarkeit von Reinstoff- und Gemischdaten im System POLPERT wird durch die Module PURPERT (**PUR**e properties ex**PERT** system) bzw. CATHPRO (**CAL**culation of **TH**ermophysical **PRO**PERTIES) gewährleistet. Eine wissensbasierte Auswahl und Bewertung der Methoden wird gegenwärtig nicht berücksichtigt; das System ist diesbezüglich jedoch für Erweiterungen vorbereitet. Die Methoden werden derzeit zur Einzel- oder Mehrfachauswahl angeboten, wobei bis zu fünf Methoden für eine Stoffgröße berücksichtigt werden. Nach Auswahl erfolgt die Abfrage notwendiger Modellparameter in der angeschlossenen Reinstoffdatenbank MDB [43] bzw. in Interaktion mit dem Benutzer. Tabelle A2 faßt die im System implementierten Methoden für die Basisgrößen zusammen, die zur Lösung der unterschiedlichen Modellierungsaufgaben notwendig sind.

Eine Übersicht der verwendeten Korrelationsmethoden für Reinstoffeigenschaften, G^E -Modelle und Zustandsgleichungen (Mischungsregeln) wird im Anhang mit den Tabn. A3 bis A7 gegeben. Die Implementierung für Zustandsgleichungen basiert auf einer generalisierten Darstellung [78].

8.3 Bereitstellung von Phasengleichgewichtseigenschaften

Phasengleichgewichtseigenschaften werden in POLPERT mit dem numerischen Programm POLMEPHA (**POL**ynäre **MEHR**PHAsen-Gleichgewichtsberechnung) berechnet. Das Programm setzt die im Abschn. 7 erläuterten Grundlagen für eine generalisierte Berechnung komplexer Phasengleichgewichte praktisch um. Es können bis zu 10 Komponenten und 5 Phasen berücksichtigt werden.

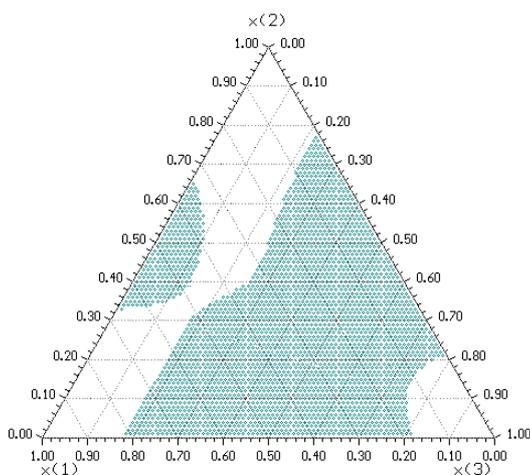


Abb. 8.6: Darstellung instabiler Bereiche im Konzentrationsraum eines ternären Systems.

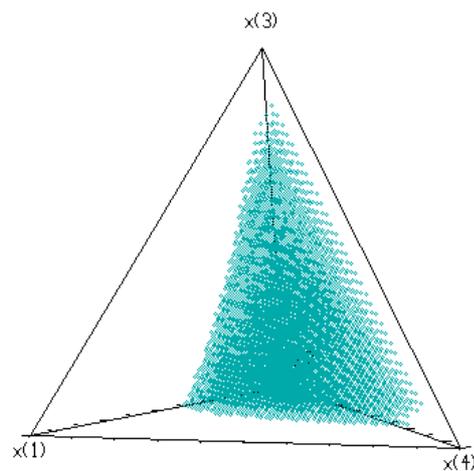


Abb. 8.7: Darstellung instabiler Bereiche im Konzentrationsraum eines quaternären Systems.

Im Rahmen der hier diskutierten Anwendung ist POLMEPHA als Werkzeug insbesondere zur Parameterprüfung und zur Analyse des Phasenverhaltens zu verstehen. Entsprechend sind

speziell zugeschnittene Optionen zur Auswertung der Ergebnisse beziehungsweise zur Bewertung verwendeter Modellparameter integriert. Bei der Berechnung von Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten erfolgt automatisch die Berechnung der Spinodalkurven. Darüber hinaus ist es durch einen speziellen Algorithmus möglich, für den gesamten Konzentrationsraum in ternären und quaternären Systemen die Stabilitätsdeterminanten zu berechnen, um so instabile Bereiche zu erkennen und die Lage von Mischungslücken ausfindig zu machen (Abbn. 8.6, 8.7).

POLMEPHA kann auch unabhängig vom Gesamtsystem POLPERT eingesetzt werden. Im Zusammenspiel mit Programmmodulen zum Zugriff auf Reinstoff- und Modellparameterdatenbanken (POLMOD, POLPARAM) sowie mit den Grafikprogrammen PGP2D/PGP3D zur Visualisierung der Berechnungsergebnisse folgt die in Abb. 8.8 gezeigte Programmstruktur.

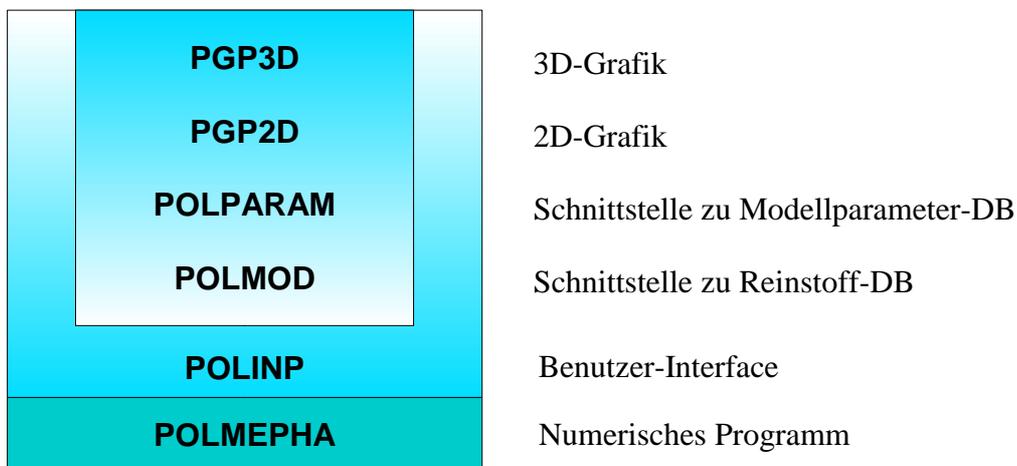


Abb. 8.8: Integration entwickelter Programmobjekte im Projekt POLMEPHA.

Das Benutzerinterface POLINP setzt die in Abschn. 7 erläuterten Prinzipien zur universellen Initialisierung von Gleichgewichtsalgorithmien 1 : 1 um (Abb. 8.9).



Abb. 8.9: Initialisierung der Gleichgewichtsberechnung in POLMEPHA am Beispiel eines ternären Dreiphasengleichgewichts.

Die zur Lösung der Gleichgewichtsaufgabe notwendige Vorgabe und Fixierung am Gleichgewicht beteiligter Größen ist dabei unabhängig von der Art des Gleichgewichtes und der Zahl der am Gleichgewicht beteiligten Komponenten und Phasen.

Auf Grundlage der universellen Initialisierungsmatrix können für die jeweils fixierten Größen Berechnungsintervalle vorgegeben werden, die zu Konnodenfeldern bzw. Konzentrations-, Temperatur- und Druckschnitten durch das Gleichgewicht führen. Als Variable des Konnodenfeldes treten entsprechend $x_i^{(0)}$, T und p auf.

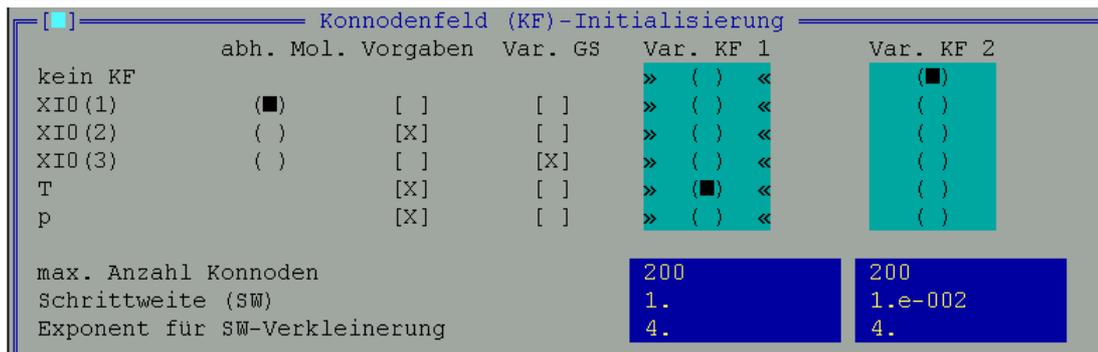


Abb. 8.10: Vorgaben für die Berechnung eines Konnodenfeldes in einem ternären LLL-Gleichgewicht.

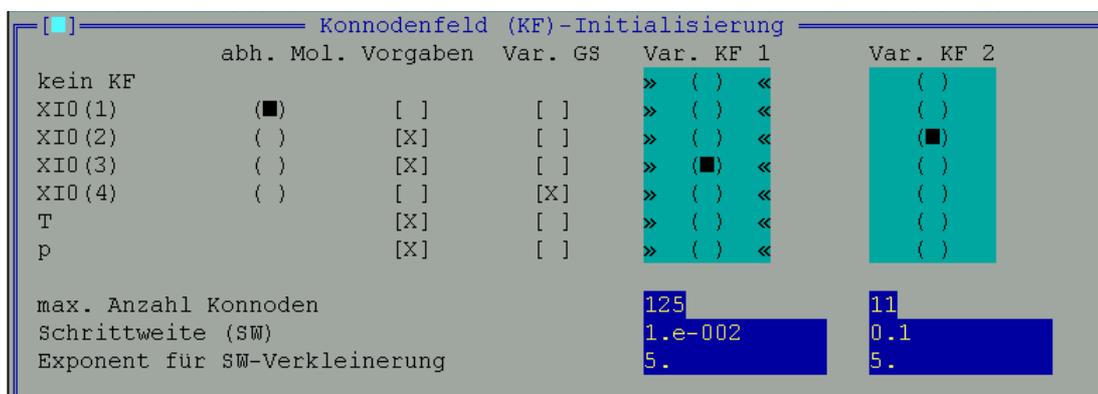


Abb. 8.11: Vorgaben für die Berechnung eines Konnodenfeldes in einem quaternären LL-Gleichgewicht.

Die Abbn. 8.10 und 8.11 demonstrieren notwendige Festlegungen für die Berechnung mehrerer Temperaturschnitte im ternären LLL- bzw. mehrerer Konzentrationsschnitte im quaternären LL-Gleichgewicht. Eine grafische Darstellung der so berechneten Konnodenfelder zeigen die Abbn. 8.12 und 8.13.

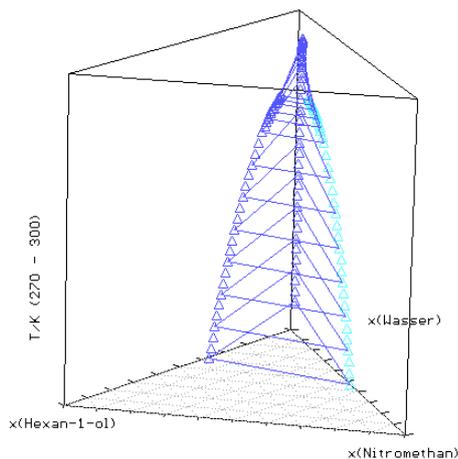


Abb. 8.12: Demonstration der Berechnung von Konnodenfeldern am Beispiel eines ternären LLL-Gleichgewichtes.

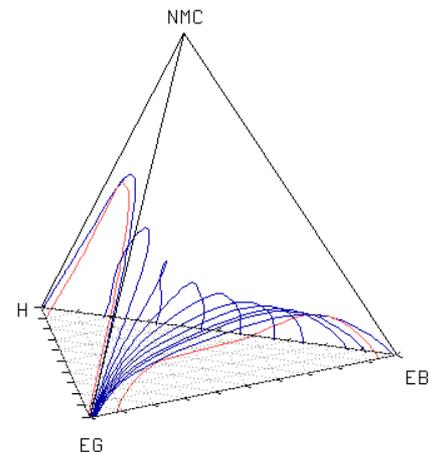


Abb. 8.13: Demonstration der Berechnung von Konnodenfeldern am Beispiel eines quaternären LL-Gleichgewichtes.

Der Konnodenfeld-Algorithmus ist weiterhin mit einer automatischen Schrittweitenoptimierung nach einem »trial and error«-Prinzip ausgestattet. Bei Überschreitung einer definierten Iterationszahl wird die Schrittweite halbiert. Gelingen anschließend zwei Iterationen mit der verkleinerten Schrittweite, wird diese wieder verdoppelt. Der Mechanismus wirkt sich insbesondere an den Konzentrationsgrenzen, in Nähe kritischer Punkte (VLE, LLE) und bei Einschnürungen heterogener Gebiete positiv auf die Berechnungsstabilität aus (Abb. 8.14).

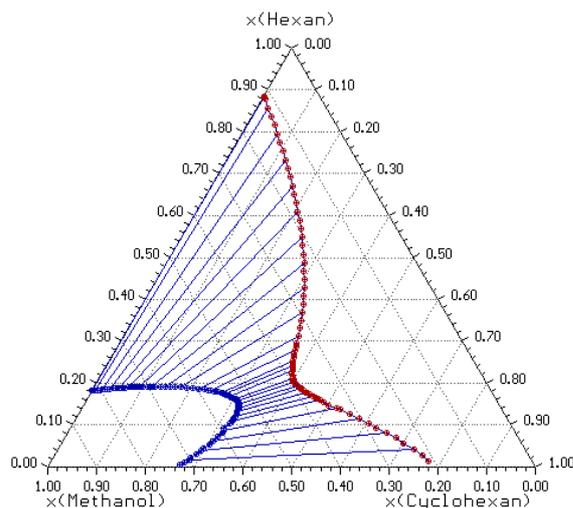


Abb. 8.14: Demonstration der automatischen Schrittweitenanpassung am Beispiel einer offenen Mischungslücke im System Methanol – Hexan – Cyclohexan.

8.4 Daten- und Ergebnispräsentation

Für die Auswertung des im Rahmen der modellmäßigen Behandlung von Phasengleichgewichten anfallenden Datenmaterials ist es notwendig, zahlreiche Varianten der Daten- und Ergebnispräsentation zu berücksichtigen. Selbst kommerzielle Programme für die technisch-

wissenschaftliche Meßwertanalyse, Datenanalyse und -präsentation (ORIGIN – OriginLab; AXUM – Mathsoft Engineering & Education) oder die bekannten integrierten Systeme für technische Berechnungen und Visualisierungen (MATHEMATICA – Wolfram Research; MATHCAD - Mathsoft Engineering & Education) sind in ihren aktuellen Versionen standardmäßig nicht in der Lage, den vielfältigen Anforderungen zur Visualisierung von Phasengleichgewichtsdaten gerecht zu werden. Deshalb wird in dieser Arbeit mit den Grafikprogrammen PGP2D und PGP3D eine eigenständige Lösung entwickelt, die durch ihren Funktionsumfang (s. Anhang) besonders auf Bedürfnisse bei der Visualisierung von Phasengleichgewichtsdaten zugeschnitten ist. Neben üblichen Varianten zur Ergebnispräsentation wird berücksichtigt, daß spezielle Ansichten zur Beurteilung von Zwischen- und Endergebnissen bei der Modellierung notwendig sind.

Die Kombination von POLMEPHA mit den Programmen PGP2D und PGP3D stellt damit ein leistungsfähiges Werkzeug für die Berechnung und Visualisierung von Phasengleichgewichten dar. PGP2D und PGP3D sind Hilfsmittel für die Datenvisualisierung, visuelle Ergebnisanalyse, Systematisierung von Phasengleichgewichten, aber auch für die Versuchsplanung. Unterschiedliche Diagrammtypen für die Darstellung in der Ebene (x - y -Diagramm, Phasendreieck) und im Raum (Tetraeder, Prisma, Quader) ermöglichen nahezu jede beliebige Darstellungsform. Aus den mit POLMEPHA möglichen Schnittberechnungen für vorgegebene konstante Werte von T , p und $x_i^{(0)}$ können entsprechende räumlichen Gebilde (Abb. 8.15) konstruiert werden.

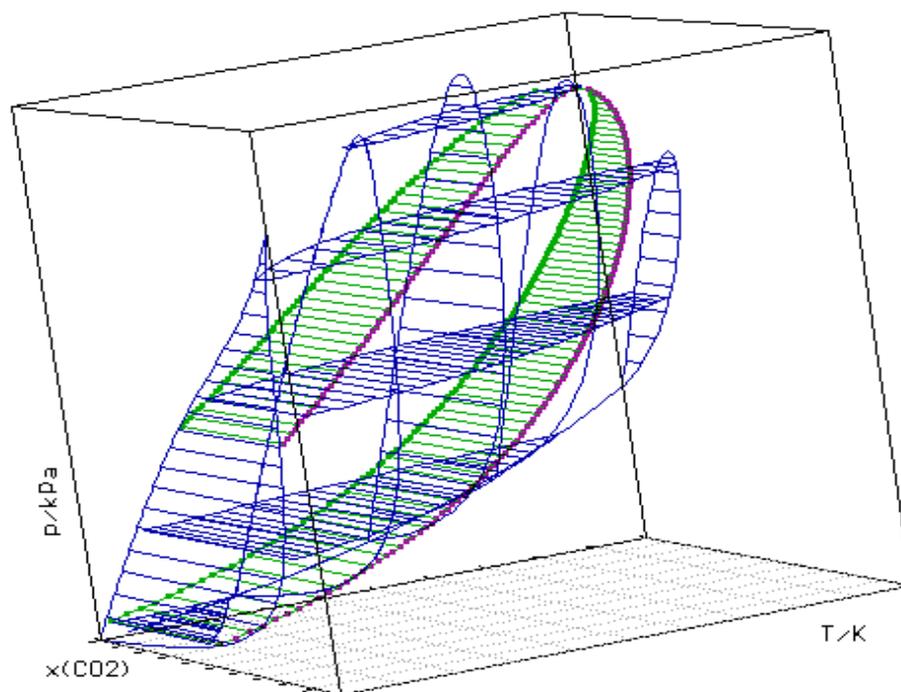


Abb. 8.15: P - T - x -Darstellung des Systems CO_2 – n-Butan.
 PENG/ROBINSON-EOS: $k_{ij} = 0,125$ [149];
 Diagrammgrenzen: $p/\text{kPa} \in [250, 8100]$, $T/\text{K} \in [300, 400]$, $x \in [0, 1]$

Schnittdarstellungen, wie in Abbn. 8.16 bis 8.19, finden dann ihre Erklärung aus der Interpretation der dreidimensionalen Figur.

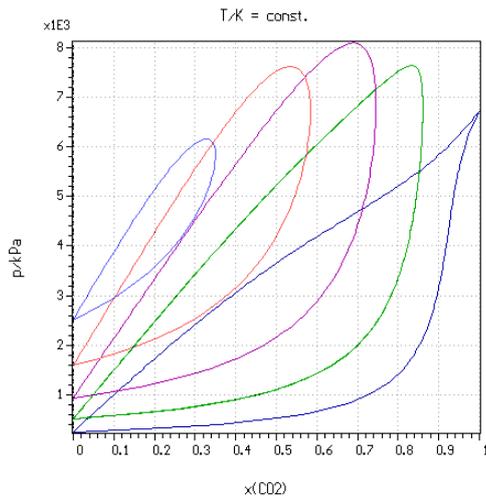


Abb. 8.16: P - x -Diagramm für unterschiedliche Schnitte mit $T = \text{const.}$ im System CO_2 – n-Butan.

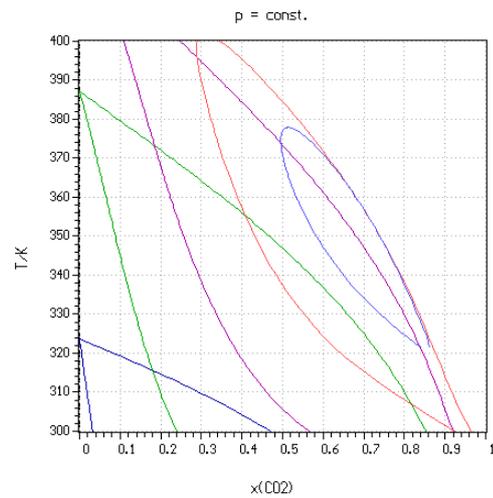


Abb. 8.17: T - x -Diagramm für unterschiedliche Schnitte mit $p = \text{const.}$ im System CO_2 – n-Butan.

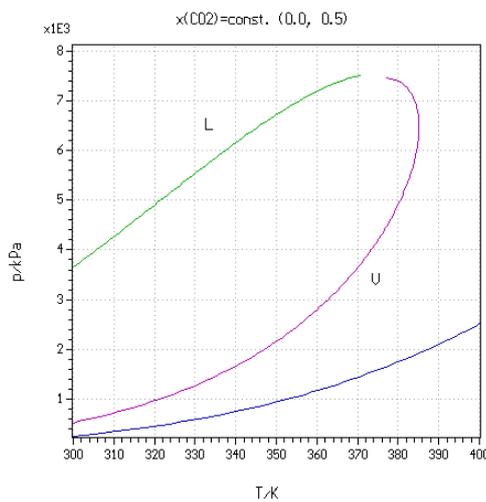


Abb. 8.18: P - T -Schleife für $x = 0,5$ sowie die Dampfdruckkurve von Butan.

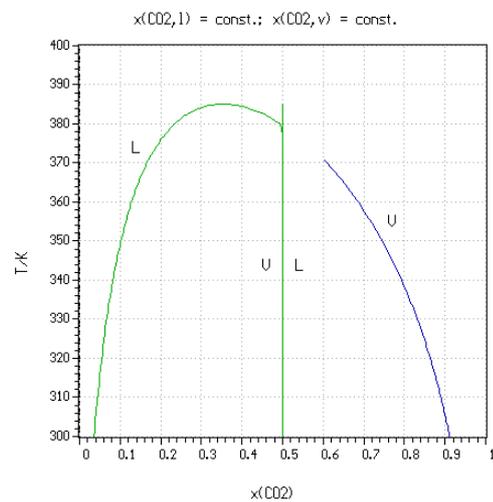


Abb. 8.19: Zur p - T -Schleife ($x = 0,5$) gehörende koexistierende Zusammensetzungen.
 - Dampfphasenast (rechte Seite)
 - Flüssigphasenast (linke Seite)

Bei der technischen Realisierung der Grafikmodule werden Beschränkungen, die sich aus den physischen Abmessungen des Computerbildschirms im Verhältnis zur Größe der Darstellung ergeben, in Form geeigneter Zoomfunktionen umgangen. Es besteht damit eine Möglichkeit, qualitative Defekte im Modellierungsergebnis schneller zu entdecken.

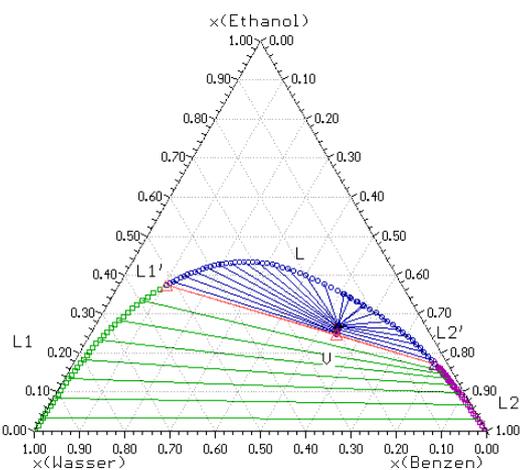


Abb. 8.20: Ergebnisinterpretation mit Hilfe grafischer Werkzeuge (Bild 1/3).

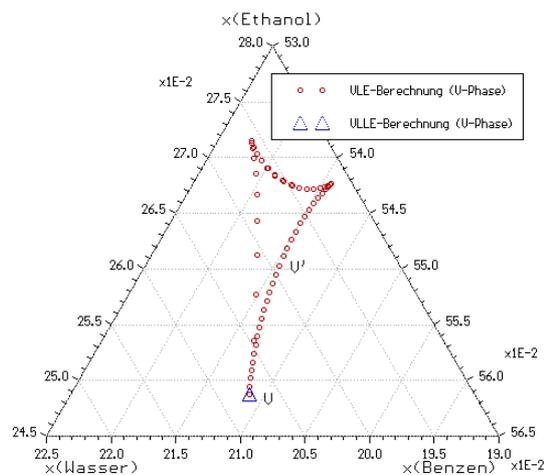


Abb. 8.21: Ergebnisinterpretation mit Hilfe grafischer Werkzeuge (Bild 2/3; vergrößerter Maßstab).

So zeigt Abb. 8.20 die zusammengefaßten Ergebnisse mehrerer Phasengleichgewichtsrechnungen (VLLE, VLE, LLE) für das Heteroazeotrop Wasser - Ethanol - Benzen⁹ im Temperaturminimum ($T_{\text{ber}}/\text{K} = 338,25$). Die VLE-Berechnung liefert hier sternförmig um die Dampfphasenzusammensetzung V angeordnete Konnoden, die jedoch keine physikalische Entsprechung haben.

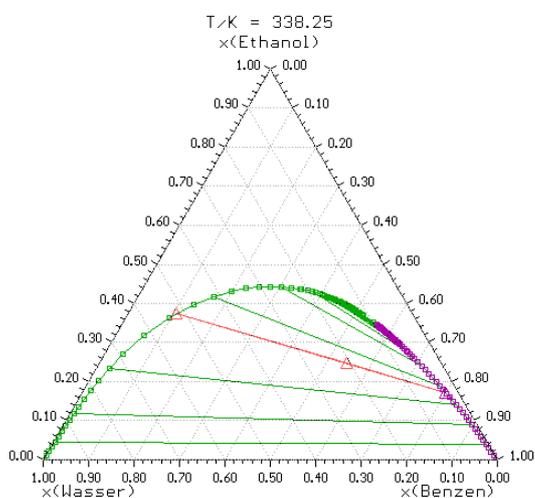


Abb. 8.22: Ergebnisinterpretation mit Hilfe grafischer Werkzeuge (Bild 3/3).

Die Vergrößerung des Ausschnittes (Abb. 8.21) der durch VLLE- und VLE-Berechnungen erhaltenen Dampfphasen, zeigt mit den charakteristischen Spitzen im Kurvenverlauf Indizien für eine fehlerhafte Kombination der Ergebnisse. Damit zeigt Abb. 8.20 einen real nicht existierenden Zustand an. Die richtige Darstellung wird mit Abb. 8.22 gegeben. Das Temperaturminimum des Heteroazeotrops wird durch eine Dampfphase gebildet, die exakt auf einer Konnode der Flüssigkeitsphasen $L1' - L2'$ liegen muß.

Um mit heutigen Modellen Phasengleichgewichte über einen möglichst großen Zustandsbereich in geschlossener Weise beschreiben zu können, müssen ausreichend viele und gut verteilte Stützdaten sowie charakteristische Eckdaten (azeotrope, heteroazeotrope, Faltenpunkte) bekannt sein. Der dafür notwendige experimentelle Aufwand kann begrenzt werden, wenn anhand von Modellrechnungen gezielt Meßbereiche ausgewählt werden. Die besonderen Fähigkeiten der Programme PGP2D und PGP3D zur Schnittdarstellung sowie zur Konstruktion schematischer 3D-An-

9 Berechnung mit NRTL-Gleichung (ideale Dampfphase); Parameter [147]

$A_{WE}/\text{K} = 571,422$; $A_{EW}/\text{K} = -26,8753$; $\alpha = 0,3$

$A_{WB}/\text{K} = 1790,08$; $A_{BW}/\text{K} = 1604,26$; $\alpha = 0,27$

$A_{EB}/\text{K} = 245,582$; $A_{BE}/\text{K} = 359,291$; $\alpha = 0,2$

sichten unterstützen dabei die Versuchsplanung. Abbildung 8.23 zeigt die Gleichgewichte des Heteroazeotrops Wasser - Ethanol - Benzen in schematischer Darstellung abgeleitet aus Berechnungen mit dem Programm POLMEPHA. In den Abbn. A5 bis A18 werden zugehörige Temperaturschnitte dargestellt, die unterschiedliche Charakteristiken des Systems mit dem Gang der Temperatur verdeutlichen. Eine Verknüpfung der Schnitte kann mit den vorgestellten Grafikprogrammen erfolgen (Abb. A19).

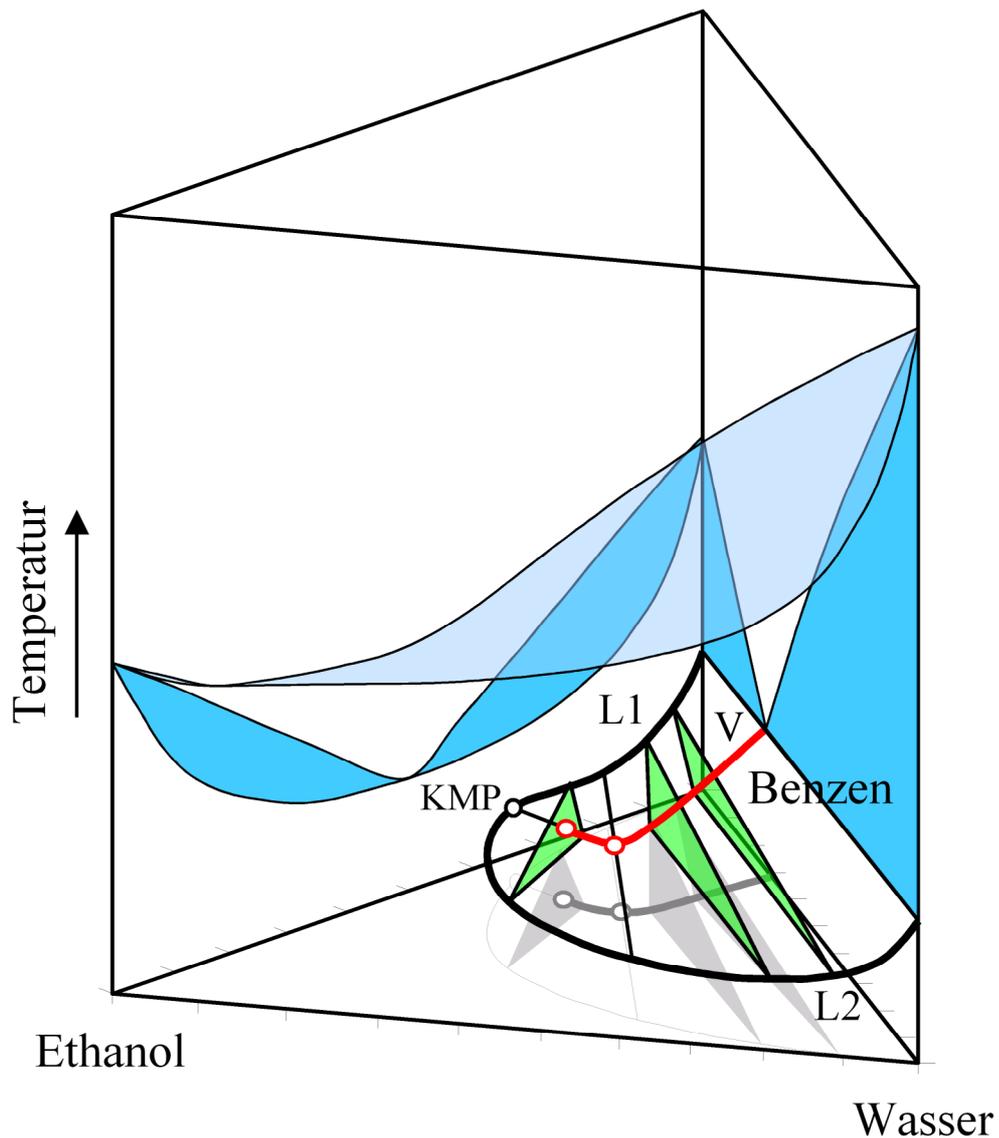


Abb. 8.23: Schematische Darstellung der Dreiphasengleichgewichte VLLE des Heteroazeotrops Wasser - Ethanol - Benzen einschließlich der VLE der binären Randsysteme.

8.5 Anwendungsbeispiele

Die praktische Anwendung von POLPERT wird nachfolgend an zwei unterschiedlichen Aufgabenstellungen demonstriert. Zunächst wird der in Abschn. 6 diskutierte modifizierte WIL-

SON-Ansatzes anhand von Modellrechnungen auf seine Eignung zur Vorhersage des LLE im System Phenol – THF – Wasser untersucht. Eine Aufgabe, die wesentlich zur Analyse der Modelleigenschaften und Einschätzung seiner Fähigkeiten beiträgt.

In einem zweiten praktischen Beispiel wird gezeigt, wie auf Basis von Gruppenbeitragsmethoden eine sinnvolle Abschätzung extraktiver Trenneffekte in Mehrstoffsystemen möglich wird. Dazu erfolgt eine Diskussion der beteiligten Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte und Vergleich von experimentellen mit berechneten Verteilungskoeffizienten.

8.5.1 Vorhersage des Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichts im System Wasser - Tetrahydrofuran - Phenol

Ein Stoffsystem, das wegen seines charakteristischen Phasenverhaltens für Modellrechnungen gut geeignet ist, ist das System Phenol – THF – Wasser. Es weist im System THF – Wasser zwischen 344,95 K und 410,25 K eine geschlossene Mischungslücke und im System Phenol – Wasser eine Mischungslücke mit einem oberen kritischen Mischungspunkt bei 337,05 K auf. Wie REHÁK et al. [93] durch umfangreiche experimentelle Studien belegen, zeigt das ternäre System geschlossene Mischungslücken zwischen 337,05 und 344,95 K sowie oberhalb 410,25 K.

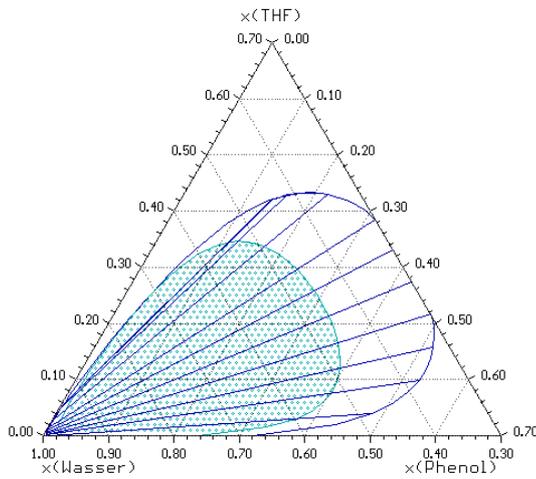
Die thermodynamische Modellierung erfolgt in einem ersten Schritt mit der Berechnung der Modellparameter der modifizierten WILSON-Gleichung für die heterogenen Randsysteme. Aufgrund der in Abschn. 6 vorgenommenen Untersuchungen wird zunächst $A_P = 1$ vorgegeben, aus den Ergebnissen für jede Konnode eine Temperaturfunktion für die A_{ij} , A_{ji} berechnet, um diese anschließend einer Readjustierung über alle Löslichkeiten zu unterziehen. Während diese Vorgehensweise im System Wasser – THF keine erkennbare Verbesserung der LLE-Beschreibung bringt, führt die Berücksichtigung des linearen und quadratischen Gliedes für A_P im System Wasser – Phenol zu einem flacheren Verlauf der Binodale in der Nähe des KMP. Die erhaltenen Parameter sind in Tab. 8.1 zusammengefaßt.

Tab. 8.1: Binäre Modellparameter zur Beschreibung von LLE für die Systeme Wasser – THF und Wasser – Phenol gültig für den angegebenen Temperaturbereich.

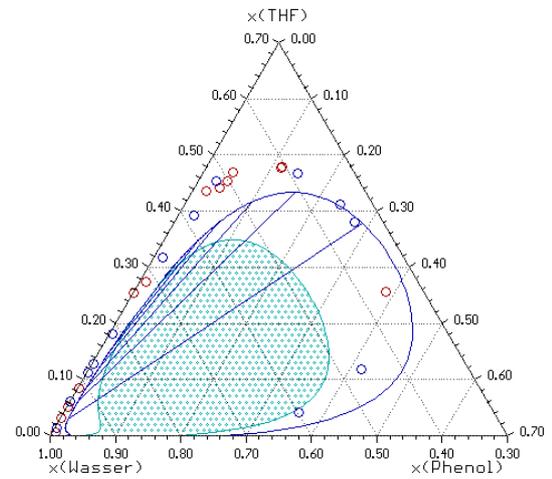
Stoffsystem	T/K	Parameter	A^C	A^T	A^{T2}
Wasser - THF	344,95 - 410,25	A_{12}	197,35	4,478	-1,6412E-02
		A_{21}	398,24	1,423	1,6180E-02
		A_P	1		
Wasser - Phenol	273,15 - 337,05	A_{12}	321,30	0,762	-7,9873E-04
		A_{21}	1133,37	4,356	3,9765E-02
		A_P	1,12	1,0140E-03	5,0000E-06

Die Anpassung der Parameter für das homogene System THF - Phenol erfolgte an die von REHÁK et al. [93] experimentell bestimmten VLE-Daten ($p/\text{kPa} = 101,3$). Aufgrund des sehr gravierenden Einflusses von A_P des homogenen Teilsystems Phenol - THF auf den Verlauf der Binodale im ternären System, wird A_P so gewählt, daß die gegebenen experimentellen Daten (ternär) bei 318, 341 und 363 K bestmöglich wiedergegeben werden. Der Versuch von diesen Ergebnissen ausgehend, A_P durch Extrapolation auf die anderen in Tab. 8.2 gegebenen Temperaturen (298, 393, 423 K) zu bestimmen, mißlingt. Es werden nur für 298 K sinnvolle Er-

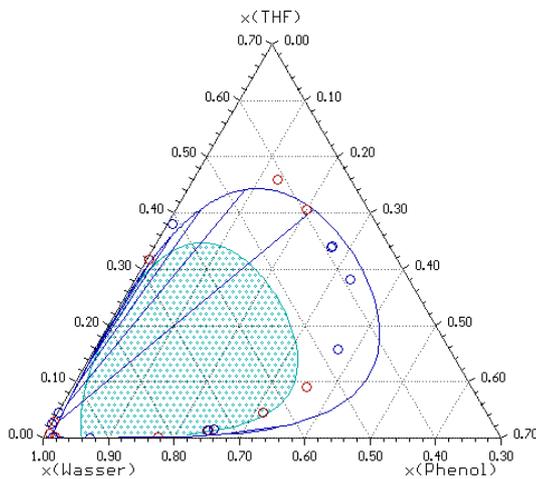
$T = 298,15 \text{ K}$



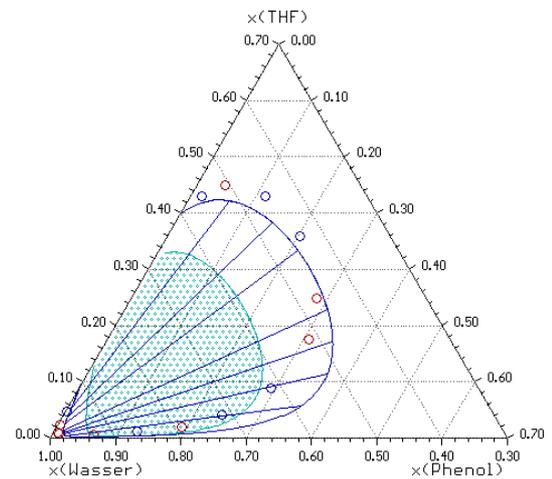
$T = 318,15 \text{ K}$



$T = 341,15 \text{ K}$



$T = 363,15 \text{ K}$



$T = 423,15 \text{ K}$

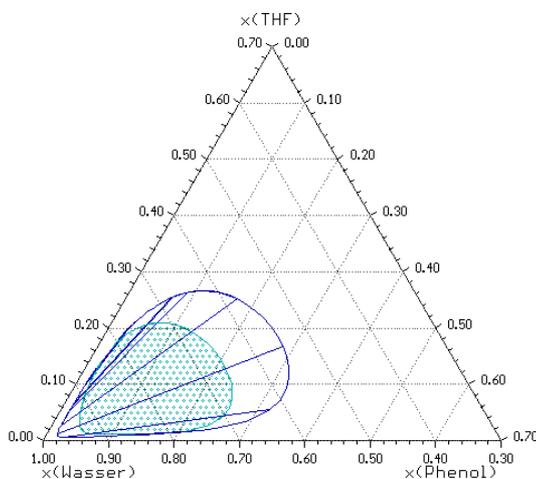


Abb. 8.24: Vorhersage des LLE und Vergleich mit experimentellen Daten [93] im System Wasser – THF – Phenol.

gebnisse im ternären System erhalten. Daraus kann jedoch keine einheitliche Temperaturfunktion für alle drei Wechselwirkungsparameter berechnet werden. Die Werte für 393 und 423 K werden empirisch ermittelt, so daß die Mischungslücke eine sinnvolle Form annimmt.

Tab. 8.2: Modellparameter für das homogene Teilsystem THF – Phenol zur Berechnung von Temperaturschnitten im ternären System Wasser – THF – Phenol.

Stoffsystem	T/K	A_{ij}	A_{ji}	A_P
THF - Phenol	298,15	-433,34	1828,20	-1,95
	318,15	281,97	-352,00	-1,50
	341,15	22,44	-355,93	-1,00
	363,15	-97,56	-420,45	-0,50
	393,15	-97,56	-420,45	-0,50
	423,15	-116,45	-436,17	-0,40

Obwohl bei der Berechnung der ternären Gleichgewichte keine ternären Wechselwirkungsparameter, wie in der Arbeit von REHÁK [93], verwendet werden, sind die Ergebnisse (Abb. 8.24) gut mit der Originalarbeit vergleichbar. Die Wiedergabe der ternären Löslichkeiten läßt in dieser Arbeit ebenso Wünsche offen. Ausgezeichnete Bereiche des Phasengleichgewichts werden jedoch zumindest in der Tendenz qualitativ richtig beschrieben, wie die geschlossenen Mischungslücken zwischen 337,05 und 344,35 K und oberhalb der binären Mischungslücke von Wasser – THF belegen (Abb. 8.25).

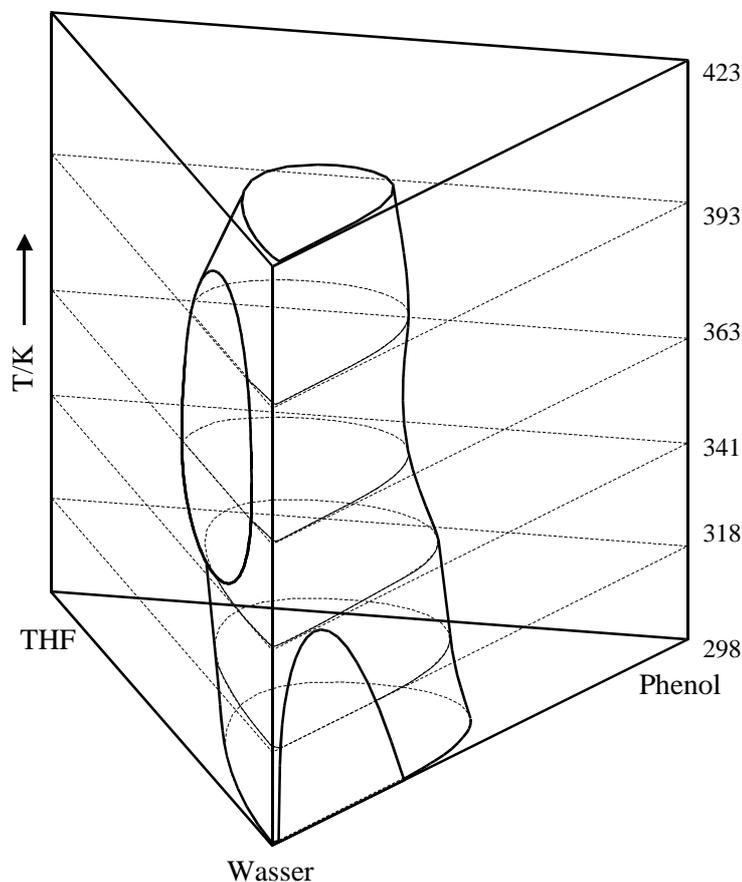


Abb. 8.25: Berechnetes Phasendiagramm für das System Wasser - THF - Phenol.

8.5.2 Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte zur Extraktion von Aceton, Ethanol, n-Butanol mit 2-Ethylhexanol aus wäßrigen Lösungen

Trotz umfangreicher Datensammlungen liegen für Vielstoffgemische im allgemeinen nur wenige Daten über das Phasengleichgewichtsverhalten vor. Die Ursachen sind vornehmlich in dem zu betreibenden, mit der Komponentenanzahl stark zunehmenden, experimentellen Aufwand und den damit schnell wachsenden Kosten zu sehen. Auf einer frühen Stufe der Verfahrensentwicklung, in der es um die Auswahl geeigneter Lösungsmittel und um die Abschätzung von Trenneffekten geht, sind diese Kosten meist nicht gerechtfertigt. Es werden deshalb zunächst Abschätz- und Vorhersagemethoden verwendet, die es gestatten, schnell und zuverlässig Aussagen über die zu erwartenden Trenneffekte zu machen. Bei der Vorhersage von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten werden hier mit Erfolg unterschiedliche Gruppenbeitragsmethoden verwendet. Die Vorhersage von Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten dagegen, ist aufgrund des Modellcharakters und der verwendeten Datenbasis der Gruppenbeitragsmethoden häufig zu fehleranfällig und führt oft nur spontan zu brauchbaren Ergebnissen.

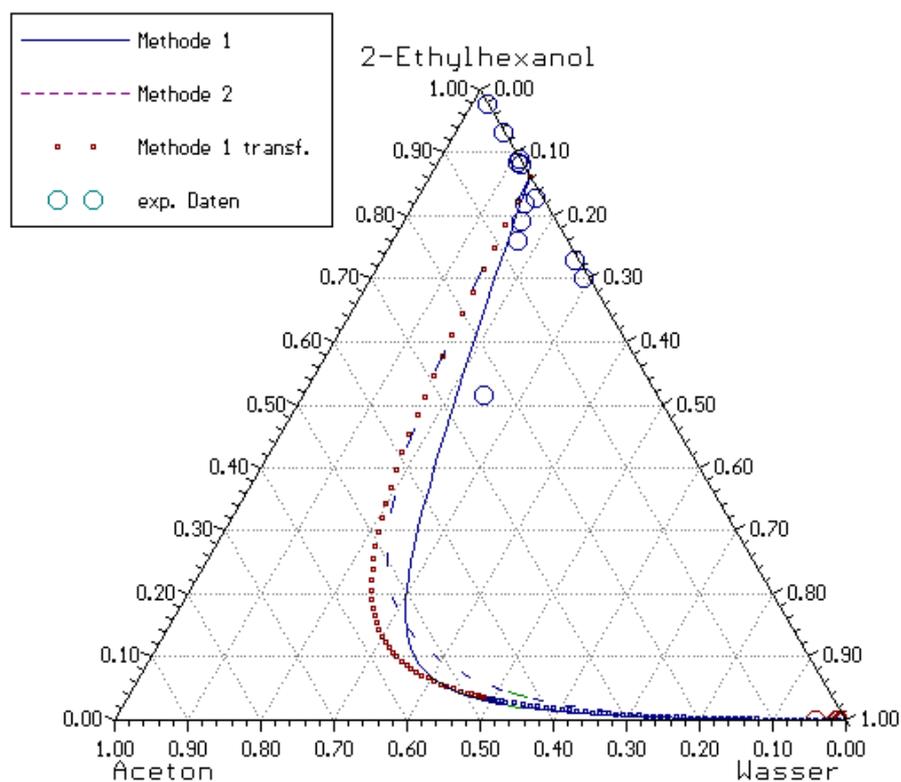


Abb. 8.26: Vorhersageergebnisse auf Basis unterschiedlicher Eingangsdaten im System Aceton – 2-Ethylhexanol – Wasser bei 21 °C und Vergleich mit experimentellen Daten von PHUNG [95].

Methode 1: Gruppenbeiträge aus Modified UNIFAC.

Methode 2: G^E - x -Daten aus Modified UNIFAC kombiniert mit gegenseitigen Löslichkeiten mittels NRTL-Gleichung.

Methode 1 transf.: G^E - x -Daten aus Modified UNIFAC und Beschreibung mittels NRTL-Gleichung.

Deshalb wird am praktischen Beispiel der extraktiven Trennung eines Gemisches von Aceton (0,6 Ma.%), Ethanol (0,2 Ma.%) und n-Butanol (1,5 Ma.%) aus wäßriger Lösung mit Hilfe von 2-Ethylhexanol (PHUNG [94]) untersucht, wie Vorhersagemethoden in der LLE-Beschrei-

bung sinnvoll anzuwenden sind. Zielstellung ist dabei, die Vorhersage des LLE im quinären Stoffsystem Aceton (1) – Ethanol (2) – Butanol (3) – 2-Ethylhexanol (4) – Wasser (5) mit möglichst wenig experimentellen Ausgangsdaten durchzuführen und Aussagen über das Trennverhalten zu treffen. Als Modellansatz wird das Modified UNIFAC-Konzept verwendet, daß zunächst durchgängig im Rahmen eines Gleichgewichtsalgorithmus angewandt wird. Daß heißt, alle Wechselwirkungen – auch die der entmischenden Teilsysteme – werden mit UNIFAC beschrieben (Methode 1). Zum Vergleich werden Berechnungen unter Hinzunahme experimenteller Konnoden für die nur partiell mischbaren Teilsysteme vorgenommen. Die Verknüpfung erfolgt über die NRTL-Gleichung, deren binäre Wechselwirkungsparameter aus den Löslichkeiten und mit UNIFAC-generierten G^E - x -Daten gewonnen werden (Methode 2).

Abbildung 8.26 zeigt die Berechnungsergebnisse für das ternäre Teilsystem Aceton (1) – 2-Ethylhexanol (4) – Wasser (5). Die Vorhersage gelingt mit beiden Methoden für geringe Acetonkonzentrationen etwa gleich gut und in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Bei größeren Konzentrationen werden jedoch die Differenzen im Verlauf der Binodalkurven beider Methoden zueinander deutlich. Hier wirken Kombinationseffekte, die sich aus der Beschreibung des ternären Systems auf Basis binärer Wechselwirkungen im Kontext verschiedenartiger Modellansätze (UNIFAC, NRTL) ergeben. Belegt wird diese Aussage durch die Nachrechnung der Binodalen von Methode 1 mit der NRTL-Gleichung, deren Parameter aus UNIFAC-generierten G^E - x -Werten berechnet wurden (Methode 1 transf.). Wie parallele Berechnungen im System Ethanol (2) – 2-Ethylhexanol (4) – Wasser (5) zeigen, kann keine Aussage getroffen werden, ob diese Effekte generell zu größeren oder kleineren Mischungslücken führen.

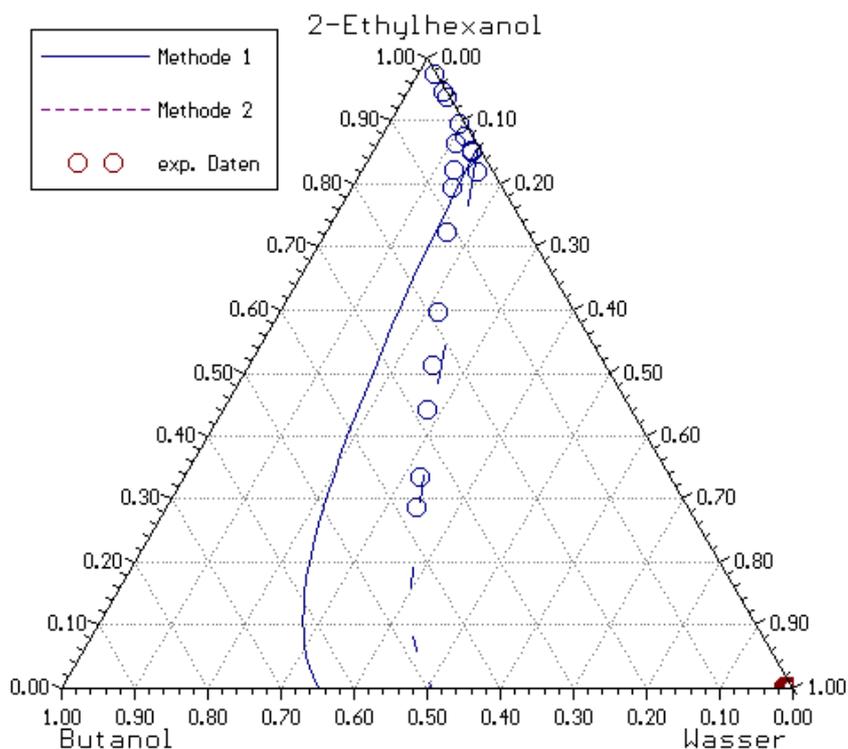


Abb. 8.27: Vorhersageergebnisse auf Basis unterschiedlicher Eingangsdaten im System Butanol – 2-Ethylhexanol – Wasser bei 21 °C und Vergleich mit experimentellen Daten von PHUNG [95].

Das ternäre System der abzutrennenden Komponente Butanol zeigt eine offene Mischungslücke (Abb. 8.27). Für das binäre Randsystem Butanol – Wasser kann die Methode 1 nur eine qualitative Vorhersage treffen. Mit der Hinzunahme bereits einer Konnode für dieses Teilsystem erfolgt aber notwendigerweise die exakte Beschreibung im Binären. Wegen dieser »Fixierung« der Binodalen durch die heterogenen Randsysteme erfolgt die Vorhersage im ternären System insgesamt zufriedenstellend.

Schlußfolgernd aus den Betrachtungen in den ternären Teilsystemen erscheint es generell sinnvoll, bei Verwendung von Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage von Mehrkomponenten-Gleichgewichten mit heterogenen Teilsystemen, auch Löslichkeitsdaten in die Modellierung mit einzubeziehen. Es wird erwartet, daß bei einer Nachrechnung von experimentellen Konnoden im quinären Gesamtsystem mit Methode 2 bessere Ergebnisse als mit Methode 1 erhalten werden. Die verwendeten Modellparameter für die Methode 2 sind in Tab. A10 zusammengefaßt.

Zur Durchführung der Berechnung werden die Molenbrüche der abzutrennenden Komponenten (1) bis (3) entsprechend dem GIBBSschen Phasengesetz in der Extraktphase vorgegeben und die Gleichgewichtskonzentrationen berechnet. Erwartungsgemäß liefert Methode 2 die besseren Ergebnisse. Die relativen Fehler für die Einzelkomponenten zeigt Tab. 8.3.

Tab. 8.3: Relative Fehler der Nachrechnung von elf experimentellen Konnoden im quinären System Aceton – Ethanol – Butanol – 2-Ethylhexanol – Wasser mit den Methoden 1 und 2 (in Prozent).

	<i>Aceton</i>	<i>Ethanol</i>	<i>Butanol</i>	<i>2-Ethylhexanol</i>	<i>Wasser</i>
Raffinatphase M 1	22,6	44,5	35,5	57,0	0,1
Extraktphase M 1	-	-	-	19,1	53,1
Raffinatphase M 2	14,0	35,6	15,7	7300	0,2
Extraktphase M 2	-	-	-	15,5	48,9

Den grafischen Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Ergebnissen für die abzutrennende Komponente Aceton in der Raffinatphase, zeigt Abb. 8.28. Das berechnete LLE zeigt eine brauchbare Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, so daß die berechneten Werte zur Diskussion von Exktraktionseffekten herangezogen werden können.

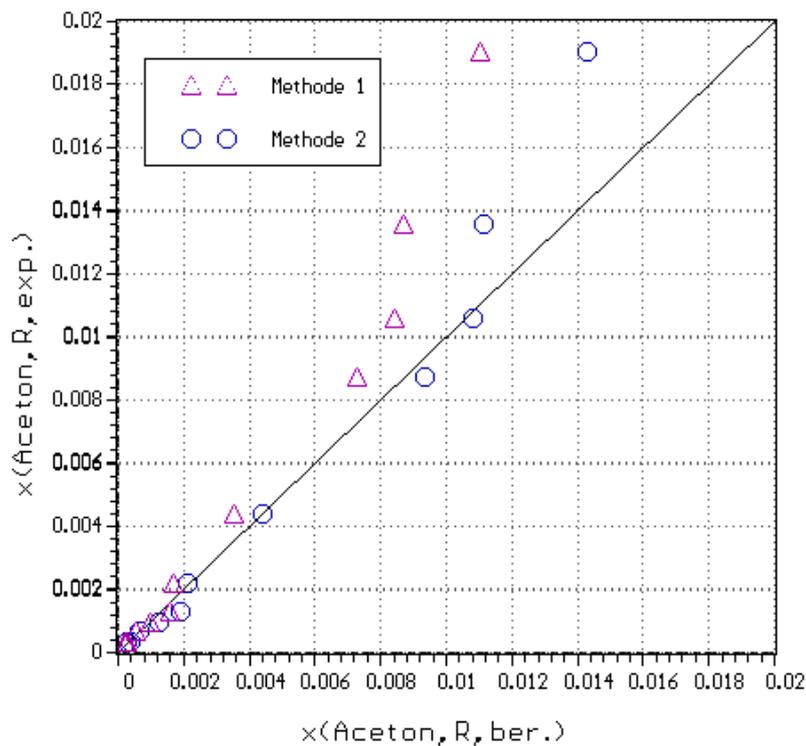


Abb. 8.28: Vergleich der Berechnungsergebnisse der Methoden 1 und 2 für die Gemischkomponente Aceton in der Raffinatphase.

Um Schlußfolgerungen für die Durchführung der Extraktion ziehen zu können, wird als Kapazitätsmaß die Verteilungskurve für die abzutrennenden Komponenten betrachtet (Abb. 8.29).

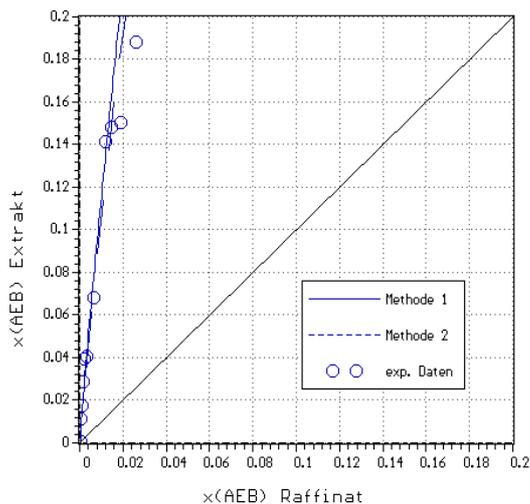


Abb. 8.29: Berechnete Summenverteilung der abzutrennenden Komponenten Aceton, Ethanol und Butanol zwischen Extrakt- und Raffinatphase und Vergleich mit experimentellen Daten von PHUNG [95].

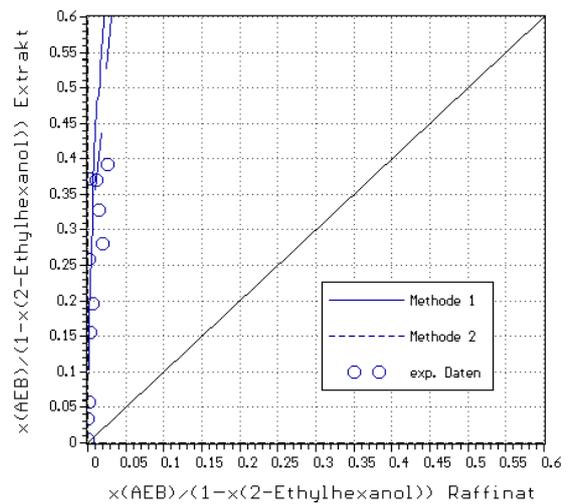


Abb. 8.30: Berechnete Summenverteilung der abzutrennenden Komponenten Aceton, Ethanol und Butanol zwischen Raffinat- und Extraktphase. Darstellung mit relativen Molenbrüchen auf lösungsmittelfreier Basis und Vergleich mit experimentellen Daten von PHUNG [95].

Die Intensität der Abtrennung der Komponenten Aceton, Ethanol und Butanol von Wasser wird durch den Anstieg der Verteilungskurve mit relativen Molenbrüchen auf lösungsmittelfreier Basis verdeutlicht (Abb. 8.30).

Dargestellt ist jeweils die Summenverteilung der abzutrennenden Komponenten Aceton, Ethanol und Butanol zwischen der wasserreichen Raffinat- und der wasserarmen Extraktphase. Die Übergangskomponenten lösen sich im Extraktionsmittel erheblich besser als im primären Lösungsmittel. Es ist eine ausreichende Anreicherung der abzutrennenden Komponenten im Extraktionsmittel, als auch gegenüber dem primären Lösungsmittel gegeben. Damit ist das gewählte Lösungsmittel 2-Ethylhexanol für die extraktive Trennung geeignet. Die modellmäßige Behandlung liefert für das quinäre Stoffsystem mit beiden gewählten Methoden qualitativ richtige Ergebnisse. Aufgrund der erheblichen Abweichungen der Beschreibung im binären Teilsystem Butanol – Wasser mit Hilfe von Modified UNIFAC, ist für die Abschätzung der extraktiven Effekte generell eine Kombination mit Löslichkeitsdaten zu empfehlen. Die Methode kann dazu dienen, Variantenrechnungen für den Extraktionsprozeß durchzuführen, wobei nur die als vorteilhaft erhaltlichen Varianten experimentell zu untersuchen und zu bestätigen sind.

9. Zusammenfassung

Die Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasengleichgewichten befaßt sich vor dem Hintergrund der verfahrenstechnischen Konzeption von Prozeßanlagen mit der Bereitstellung geprüfter Stoffdatenmodelle. Das dabei zur Anwendung kommende Wissen liegt in einer heterogenen Vielfalt z. B. in Form unterschiedlicher Modellansätze, numerischer Algorithmen oder Erfahrungen über die optimale Modellierungsstrategie vor. Ein geeignetes Mittel dieses Wissen aufzuarbeiten und zu strukturieren wird mit der Expertensystemtechnologie zur Verfügung gestellt. Ziel dieser Arbeit ist es, darauf basierend die Grundlagen für ein wissensbasiertes System zur Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasengleichgewichten zu erarbeiten und in einer Computerapplikation (POLPERT) zu implementieren.

Das Konzept dafür beruht auf einer umfassenden Analyse praktischer Verfahrensweisen, wie sie aus der Stoffdatenmodellierung bekannt sind. Vor dem Hintergrund einer computerbasierten Implementierung wird folgende modulare Struktur vorgeschlagen:

- Bereitstellung von Reinstoffdaten
- Bereitstellung von Gemischdaten
- Eigenschaftsvorhersage
- Parameteranpassung
- Gleichgewichtsberechnung
- Daten- und Ergebnispräsentation

Damit ist es möglich, neben einer vollständigen modellmäßigen Behandlung von Phasengleichgewichten auch in sich geschlossene Einzel- und Teilaufgaben zu lösen.

Während die *Bereitstellung von Reinstoffdaten* hier als Mittel zum Zweck dient, wird die *Bereitstellung von Gemischdaten* anhand kritischer Mischungstemperaturen beispielhaft diskutiert. Aus der Literatur zusammengetragene Methoden werden systematisiert und unter dem Gesichtspunkt der Vorhersage von Entmischungerscheinungen untersucht. Demnach können Methoden basierend auf

- experimentellen Daten (direkt bestimmte experimentelle KMT; aus der Interpolation von Löslichkeitsdaten gewonnene KMT),
- unterschiedlichen Gruppenbeitragsmethoden sowie
- halbempirischen und theoretischen Modellen unterschieden werden.

Am Beispiel des einfach strukturierten HILDEBRAND/SCATCHARD/FLORY-Modells werden unterschiedliche Variationsmöglichkeiten zur Modelloptimierung untersucht, die auf unterschiedlichen Definitionen des einzigen Modellparameters beruhen. Die besten Ergebnisse werden unter Verwendung der Temperaturfunktionen experimenteller Grenzaktivitätskoeffizienten bzw. mit dem theoretischen Ansatz nach WEIMER/PRAUSNITZ erhalten. Die Vorhersagen gelingen für die untersuchten DMF-Systeme mit einem mittleren Fehler von 10 bis 20 K. Damit sind sie im Schnitt um 15 K besser als die Vorhersageergebnisse mit dem bekannten Gruppenbeitragsmodell Modified UNIFAC.

Die *Eigenschaftsvorhersage* bündelt Methoden der Abschätzung qualitativer Eigenschaften von Mischsystemen, wie das Auftreten von Azeotropie, Abschätzung der Mischbarkeit oder

der Neigung zur chemischen Reaktion. Im Mittelpunkt steht hier die Vorhersage der Mischbarkeit zweier Lösungsmittel, die im Rahmen der modellmäßigen Behandlung von Phasengleichgewichten zur Festlegung der zu berücksichtigenden Phasenanzahl und zur Bewertung von Berechnungsergebnissen von Nutzen ist. Eine Abschätzung der Mischbarkeit ist im Vorfeld ausführlicher Berechnungen sinnvoll und kann mit Hilfe

- experimenteller Daten (Löslichkeitsdaten, KMT),
- thermodynamischer Abschätzmethoden unter Einbeziehung von Grenzaktivitätskoeffizienten, Gruppenbeiträgen, Löslichkeitsparametern und einfachen Modellen,
- empirischer Mischbarkeitsregeln und
- von Strukturinformationen der Komponenten erfolgen.

Zur Vermeidung einer rein willkürlichen Wichtung der daraus abgeleiteten Vorhersagemethoden, wird auf Grundlage einer dafür entwickelten Datenbank für KMP eine Methodenbewertung durchgeführt. Die Ergebnisse spiegeln in Form sogenannter Bestimmtheitsfaktoren die Sicherheit der Vorhersage wieder, welche durch parallele Methodenausführung und Verknüpfung der Bestimmtheitsfaktoren zusätzlich erhöht werden kann.

Die *Parameteranpassung* fügt sich in ein globales Verfahrensschema für die modellmäßige Behandlung von Phasengleichgewichten ein. Demnach wird je nach verfügbarer Datenbasis zur Beschreibung der Phasengleichgewichte ein bestimmter Verfahrenskomplex vorgeschlagen. Unterschieden wird zwischen

1. einer empirischen Behandlung ternärer Systeme,
2. der Anwendung des NERNSTschen Verteilungssatzes,
3. der Anwendung von Entmischungstests und Gruppenbeitragsmethoden auf vollständige Mischungslücken,
4. der Kombination gegenseitiger Löslichkeiten mit anderen Datenarten und
5. der thermodynamisch konsistenten Behandlung der Phasengleichgewichte binärer Systeme.

Ziel ist die thermodynamisch-modellmäßige Berechnung der Phasengleichgewichte der ternären und höheren Systeme auf Basis binärer Wechselwirkungsparameter.

Ausgangspunkt der Betrachtungen bildet eine Zusammenstellung und Aufbereitung verfügbarer experimenteller Daten. Sie wird für binäre und höhere LLE durch Flußdiagramme für die Auswahl geeigneter experimenteller Bestimmungsmethoden ergänzt. Eine eventuell geplante Versuchsdurchführung wird sinnvoll durch praktisch orientierte Hinweistexte unterstützt.

Vor dem Hintergrund einer praktischen Trennaufgabe wird am Beispiel des 5-Stoffsystems Aceton – Ethanol – Butanol – 2-Ethylhexanol – Wasser gezeigt, daß eine zur Abschätzung des Trennverhaltens ausreichende Beschreibung des LLE bereits durch die Kombination von Löslichkeitsdaten mit anderen Datenarten erzielt werden kann. Für erste Abschätzungen der Trennbarkeit flüssiger Stoffströme ist eine ausreichende Berücksichtigung der homogenen Teilsysteme bereits mit Hilfe von

- Dampfdruckdaten (p - x - y -Datensätze)
- mit Gruppenbeitragsmethoden generierte G^E - x -Daten und
- Grenzaktivitätskoeffizienten

gegeben.

Für die zuverlässige Handhabung von Modellgleichungen im Rahmen einer thermodynamisch konsistenten Behandlung binärer Phasengleichgewichte ist es erforderlich, neben Definitions- und Wertebereichen insbesondere die Flexibilität der Modelle zu kennen, um ihr Potential optimal ausschöpfen zu können. Am Beispiel des um den PORTER-Term erweiterten WILSON-Ansatzes wird gezeigt, wie die charakteristischen Eigenschaften für eine zuverlässige Handhabung von Parametermodellen herausgearbeitet werden können. Das ternäre System Cyclohexan – Hexan – Methanol dient zur Überprüfung der praktischen Fähigkeiten des Modells. Ausgehend von den binären Randsystemen werden sowohl die VLE und LLE als auch die VLLE untersucht. Für das untersuchte System zeigt der modifizierte WILSON-Ansatz eine höhere Flexibilität zur Darstellung des Dreiphasendruckes, als dies von der NRTL- und der UNIQUAC-Gleichung bekannt ist.

Die thermodynamisch konsistente Behandlung binärer Phasengleichgewichte wird in die Durchführung der Parameteranpassung zur Beschreibung von LLE bzw. von LLE und VLE (H^E) unterteilt. Für die NRTL-Gleichung werden Flußdiagramme entwickelt, die die Auswahl der günstigsten Verfahrensweise der Parameteranpassung an Hand einer vorliegenden Datensituation unterstützen. Das dargestellte Vorgehen ist prinzipiell auch auf andere Modelle übertragbar.

Die thermodynamisch-modellmäßige Berechnung der Phasengleichgewichte der ternären und höheren Systeme basiert auf den zuvor berechneten binären Modellparametern. Unter Berücksichtigung der thermodynamischen Stabilitätsbedingungen kann die Berechnung unterschiedlicher Temperaturschnitte erfolgen. Durch Vergleich mit experimentellen Daten werden die Modellparameter bestätigt oder aus dem Ergebnis schlußfolgernd readjustiert. Die sich daraus ergebenden Verbesserungen in der Wiedergabe werden am Beispiel des komplexen ternären LLE im System Wasser – THF – Phenol demonstriert. Die erhaltenen Ergebnisse sind mit aus der Literatur bekannten Ergebnissen unter Verwendung ternärer Modellparameter vergleichbar.

Entsprechend technologischer Erfordernisse müssen Programme zur *Gleichgewichtsberechnung* mit unterschiedlichen Aufgabenstellungen bezüglich der Vorgabe am Gleichgewicht beteiligter Größen wie Zusammensetzungen, Phasenanteile, Temperatur und Druck umgehen können. Dabei ist die Festlegung der Randbedingungen, unter denen eine Lösung der Aufgabenstellung möglich ist, insbesondere bei Mehrkomponenten-Mehrphasengleichgewichten mit großen Schwierigkeiten verbunden. Deshalb wird basierend auf einem generalisierten Phasengleichgewichtsalgorithmus ein Initialisierungsschema vorgestellt, mit dem die unterschiedlichsten Berechnungsvarianten in einheitlicher Weise erfaßt werden. Unabhängig von der Komponenten- oder Phasenanzahl können Berechnungsvarianten unter Vorgabe von Konzentrationsschnitten, Konzentrationsverhältnissen, bestimmten Phasenanteilen sowie Temperatur und Druck definiert werden. Die entwickelten Grundlagen werden mit dem weiterentwickelten Programm POLMEPHA praktisch zur Verfügung gestellt.

Die Entwicklung des vorgestellten wissenschaftlichen Systems ist nicht als abgeschlossen zu betrachten. Vielmehr werden mit dieser Arbeit sowohl die theoretischen als auch die praktischen Grundlagen für ein Werkzeug entwickelt, das bestehende Auffassungen über die Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasengleichgewichten in standardisierter Form verfügbar macht. Die Module für die Reinstoffdaten- und Gemischdatenberechnung sind

schrittweise um weitere Methoden zur Berechnung von Stoffgrößen zu ergänzen. Im Rahmen der Eigenschaftsvorhersage ist eine Erweiterung um die Vorhersage von Azeotropie und reaktivem Verhalten sinnvoll. Die Berücksichtigung zuletzt genannter Eigenschaft gewinnt an Bedeutung, wenn der vorgestellte generalisierte Gleichgewichtsalgorithmus um Reaktionsgleichgewichte ergänzt wird.

Während die vorgestellten Berechnungsprogramme bereits Zustandsgleichungsmodelle und Mischungsregeln berücksichtigen, bleibt die systematische Betrachtung der Durchführung der Parameteranpassung von Zustandsgleichungen offen. In Anbetracht der in den letzten Jahren dokumentierten Fortschritte in der Anwendung von Zustandsgleichungen, insbesondere bei der Vorhersage von Phasengleichgewichten mit zwei flüssigen Phasen sowie der verbesserten Beschreibung des Zustandsverhaltens in kritischen Gebieten, ist dies eines der vordringlichsten Ziele.

10. Literaturverzeichnis

- [1] GANI, R.; O'CONNEL, J. P.: Properties and CAPE: from present uses to future challenges. *Comp. and Chem. Engng.* 25 (2001) 3-14
- [2] DECHEMA e. V.: IK-CAPE Thermodynamik-Paket.
- [3] CAPE.NET: University College London (<http://capenet.chemeng.ucl.ac.uk>)
- [4] BAÑARES-ALCANTARA, R.; WESTERBERG, A.; RYCHENER, M.: Development of an expert system for physical property predictions. *Comp. chem. Engng.* 9 (1985) 2, 127-142
- [5] GANI, R.; O'CONNEL, J. P.: A knowledge based system for the selection of thermodynamic models. *Comp. chem. Engng.* 13 (1989) 4/5, 397-404
- [6] PARANJAPPE, P. K.; KUDCHADKER, A. P.: A knowledge intensive methodology for thermodynamic choices. *Comp. chem. Engng.* 17 (1993) 7, 717-738
- [7] FRIED, A.: Erstellung eines wissensbasierten Beratungssystems zur Auswahl von Zusatzstoffen für Hilfstoffrektifikationen in der Prozeßsynthese. *Fortschr. Ber. VDI, Reihe 3, Nr. 200*, VDI Verlag Düsseldorf 1990
- [8] KIM, Y. J.: AZEOPERT - an expert system for the prediction of azeotrope formation. *Dissertation A, Universität Dortmund* 1991
- [9] BIEKER, T.: Beitrag zur Auswahl von Hilfsstoffen und Hilfstoffgemischen für die Extraktiv- und Azeotropdestillation. *Dissertation A, Universität Dortmund* 1994
- [10] SCHEMBECKER, G.; SIMMROCK, K. H.; VON TROTHA, T.; HRADETZKY, G.; JUNG, S.; LEMPE, D. A.; GMEHLING, J.; SASS, R.; WESTHAUS, U.: Auswahl von Daten und Berechnungsmethoden für Reinstoffe und Gemische mit Hilfe eines heuristisch-numerischen Beratungssystems. *AIF-Projekt 9276, Chem.-Ing.-Tech.* 10 (1996) 1307-1311
- [11] SCHEMBECKER, G.; SIMMROCK, K.-H.: Heuristic-numeric Process Synthesis with PROSYN. *AIChE Symposium Series No. 312, Volume 92* (1996) 275-278
- [12] LÖSCHNER, J.; MENZEL, U.: Künstliche Intelligenz. Ein Handwörterbuch für Ingenieure. *VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf* 1993
- [13] KURBEL, K.: Entwicklung und Einsatz von Expertensystemen. *Springer Verlag, Berlin Heidelberg* 1989
- [14] LUNZE, J.: Künstliche Intelligenz für Ingenieure. Bd. 1: Methodische Grundlagen und Softwaretechnologie. *R. Oldenbourg Verlag, München Wien* 1994
- [15] THUY, N. H. C.; SCHNUPP, P.: Wissensverarbeitung und Expertensysteme. *Oldenbourg Verlag GmbH, München* 1989
- [16] HARTMANN, D.; LEHNER, K.: Technische Expertensysteme. *Springer Verlag Berlin Heidelberg* 1990
- [17] SIMMROCK, K. H. (ed.): Wissensbasierte Programmierung. Expertensysteme für Chemie und Chemische Technik. Begleitmaterial zum Kurs. *Universität Dortmund* 1990
- [18] HÖRZ, H. (Hrsg.); LIEBSCHER, H.; LÖTHER, R.; SCHMUTZER, E.; WOLLGAST, S.: Philosophie und Naturwissenschaften: Ein Wörterbuch zu den philosophischen Fragen der Naturwissenschaften. Bd. 1: A-M; *DIETZ Verlag, Berlin* 1991
- [19] KOHNSTAMM: Lehrbuch der Thermochemie. Zweiter Teil: Binäre Gemische. *Verlag von Johann Ambrosius Barth, 1927*
- [20] FRANCIS, A. W.: Critical Solution Temperatures. *Advances in Chemistry Series, Number 31; American Chemical Society, Washington, D. C.* 1961
- [21] FRANCIS, A. W.: Liquid-Liquid-Equilibria. *John Wiley & Sons Inc., New York, London* 1963

- [22] EUSTAQUIO-RINCON, R.; MOLNAR, R.; TREJO, A.: Liquid-liquid miscibility curves for binary systems: N-methylpyrrolidone + n-alkane and propanenitrile + n-alkane. *Fluid Phase Equil.* 68 (1991) 187-195
- [23] CUEVAS, R.; EUSTAQUIO-RINCON, R.; ROMERO-MATRINEZ, A.; TREJO, A.: Experimental liquid-liquid miscibility curves for binary systems: ethanenitrile and butanenitrile with n-alkanes. *Fluid Phase Equil.* 107 (1995) 201-212
- [24] CUEVAS, R.; EUSTAQUIO-RINCON, R.; ROMERO-MATRINEZ, A.; TREJO, A.: Liquid-liquid miscibility curves for binary systems: N-methylpyrrolidone with several hydrocarbon isomers. *Fluid Phase Equil.* 91 (1993) 187-201
- [25] HRADEZKY, G.: Dissertation B, TH Leuna - Merseburg 1992
- [26] International DATA Series, Ser. A: Thermodynamic Properties of Non-reacting Binary Systems of Organic Substances. Thermodynamics Research Center, U. S. A., 1980
- [27] COX, J. D.; HERINGTON, E. F. G.: The Coexistenz Curve in Liquid-Liquid Binary Systems. *Trans. Faraday Soc.* 52 (1956) 926-930
- [28] STRYJEK, R.; LUSZCZYK, M.: Correlation of binary liquid-liquid equilibrium, and/or solubility data. *Data for Science and Technology*. North-Holland Publishing Company, CODATA 1983
- [29] HRADEZKY, G.; JUNG, S.: MATHELAB V 4.11 - Regression und Interpolation von Stoffdaten. Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg, Fachhochschule Merseburg, 1997-2000
- [30] WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.: A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, h^E and γ^∞ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1372-1381
- [31] GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M.: A Modified UNIFAC Model. 2. Present Parameter Matrix and Results for Different Thermodynamic Properties. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 178-193
- [32] HURON, M. J.; VIDAL, J.; ASSELINEAU, L.: Predicting NRTL parameters for binary hydrocarbon mixtures for calculating liquid-vapor equilibriums of multicomponent systems. *Chem. Engng. Sci.* 31 (1976) 443-452
- [33] VETERE, A.: Prediction of vapor-liquid equilibria of non-aqueous systems in the subcritical range by using the NRTL equation. *Fluid Phase Equil.* 91 (1993) 265-280
- [34] BITTRICH, H.-J.; HAMMERL, I.; LEMPE, D.; SARIUS, A.: Zur Modellierung von Phasengleichgewichten im Bereich der Phasentrennung flüssig-flüssig. *Wiss. Z. THLM* 23 (1981) 3/4, 407-417
- [35] HILDEBRAND, J. H.; SCOTT, R. L.: *The Solubility of Nonelectrolytes*. Reinhold Publ. Corp., New York 1950
- [36] FUNK, E. W.; PRAUSNITZ, J. M.: Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures: Aromatic-Saturated Hydrocarbon Systems. *Ind. Eng. Chem.* 62 (1970) 8 - 15
- [37] RÄTZSCH, M. T.; KRAHN, G.; ILLIG, G.; REISDORF, H.-J.: Zur modifizierten Theorie der regulären Lösung. *Z. physik. Chem.* 255 (1974) 343 - 348
- [38] MESSOW, U.; HEILMANN, A.; HEILMANN, D.: Thermodynamische Untersuchungen an Lösungsmittel-n-Paraffin-Systemen. *Chem. Techn.* 27 (1975) 9, 539 - 541
- [39] WEIMER, R. F.; PRAUSNITZ, J. M.: Screen extraction solvents this way. *Hydrocarbon Proc.* 44 (1965) 237-242
- [40] HELPINSTILL, J. G.; VAN WINKLE, M.: Prediction of infinite dilution activity coefficients for polar-polar binary systems. *Ind. Engng. Proc. Des. Dev.* 7 (1968) 2, 213-220
- [41] BONDI, A.; SIMKIN, D. J.: *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 1073; *AIChE J.* 3 (1957) 473

- [42] PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, R.: Thermodynamics of solvent selectivity in extractive distillation of hydrocarbons. *Am. Inst. Chem. Eng. J.* 7 (1961) 96-101
- [43] HRADEZKY, G.; LEMPE, D. A.: MDB V 4.1: Merseburger Datenbank für thermophysikalische Reinstoffdaten. Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg, Fachhochschule Merseburg, (1992-2000)
- [44] LIDE, D. R. (ed.): Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 76th ed., Boca Raton, 1995
- [45] DRURY, J. S.: Miscibility of Organic Solvent Pairs. *Ind. Eng. Chem.* 44 (1952) 2744
- [46] JACKSON, W. M.; DRURY, J. S.: Miscibility of Organic Solvent Pairs. *Ind. Eng. Chem.* 51 (1959) 1491
- [47] GMEHLING, J.: Azeotropic Data. Wiley-VCH Weinheim
- [48] DUVE, G.; FUCHS, O., OVERBECK, H.: Lösemittel Hoechst. 5. Auflage, Hoechst AG 1974
- [49] GODFREY, N. B.: Solvent Selection via miscibility number. *Chemtech.* 6 (1972) 359-363
- [50] VA VRUCH, I.: Zur Mischbarkeit von Lösungsmitteln. *Chem. Lab. Betr.* 35 (8) (1984) 385-387
- [51] GODFREY, Q. M.: Guide to predicting azeotropes. *Hydrocarbon Proc.* 11 (1975) 241-246
- [52] WALAS, S. M.: Phase Equilibria in Chemical Engineering. Butterworth-Heinemann 1985
- [53] FUCHS, O.: Lösungen von makromolekularen Stoffen. *Fortschr. Chem. Forsch.* 11 (1968) 1, 77
- [54] EWELL, R. H.; HARRISON, J. M.; BERG, L.: Azeotropic Distillation. *Ind. Engng. Chem.* 36 (10) (1944) 871-875
- [55] BARTON, A. F. M.: Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters. 2nd ed., CRC Press, Boca Raton 1991
- [56] SNYDER, L. R.: Classification of the solvent properties of common liquids. *J. Chromat.* 92 (1974) 223-230
- [57] ROHRSCHEIDER, L.: Eine Methode zur Charakterisierung von gaschromatografischen Trennflüssigkeiten. *J. Chromatogr.* 22 (1966) 6
- [58] LEMPE, D. A.: Ablauf der modellmäßigen Berechnung von Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten unter Verwendung eines Beratungssystems. Private Mitteilung. Martin-Luther-Universität Halle – Wittenberg, 1995
- [59] JOY, D. S.; KYLE, B. G.: Evaluation of activity coefficients from ternary liquid-liquid equilibria. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 9 (1970) 2, 244-247
- [60] BENDER, E.; BLOCK, U.: Thermodynamische Berechnung der Flüssig-Flüssig-Extraktion. *Verfahrenstechnik* 9 (1975) 3, 106-111
- [61] NEWSHAM, D. M. T.; VAHDAT, N.: Prediction of Vapour-Liquid-Liquid Equilibria from Liquid-Liquid Equilibria. Part I: Experimental Results for the Systems Methanol-Water-n-Butanol, Ethanol-Water-n-Butanol, and Propanol-Water-n-Butanol. *Chem. Engng. J.* 13 (1977) 27-31
- [62] NEWSHAM, D. M. T.; VAHDAT, N.: Prediction of Vapour-Liquid-Liquid Equilibria from Liquid-Liquid Equilibria. Part II: Computational Procedures. *Chem. Engng. J.* 13 (1977) 33-39
- [63] ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M.: Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 17 (1978) 4, 552-560

- [64] ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M.: Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 2. Liquid-Liquid Equilibria
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev 17 (1978) 4, 561-567
- [65] SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.: Liquid-liquid-equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction.
PART I: Retrieval. Fluid Phase Equil. 2 (1979) 297-309
- [66] SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.: Liquid-liquid-equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction.
PART II: Correlation. Fluid Phase Equil. 3 (1979) 47-82
- [67] SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.: Liquid-liquid-equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction.
PART III: Prediction. Fluid Phase Equil. 4 (1980) 151-167
- [68] SØRENSEN, J. M.; MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.: Liquid-liquid-equilibrium data: their retrieval, correlation and prediction.
PART IV: Simultaneous correlation. Chem. Eng. Sci. 36 (1981) 1727-
- [69] PRAUSNITZ, J. M.; ANDERSON, T. F.; GRENS, E. A.; ECKERT, C. A.; HSIEH, R.; O'CONNEL, J. P.: Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1980
- [70] ARLT, W.: Theoretische und experimentelle Methoden zur Beschreibung von Phasengleichgewichten in entmischenden Systemen. Dissertation, Universität Dortmund 1981
- [71] ARLT, W.; GRENZHEUSER, P.; SØRENSEN, J. M.: Vorausberechnung von Flüssig/Flüssig-Gleichgewichten. Chem.-Ing.-Tech. 53 (1981) 7, 519-528
- [72] SIMONETTY, J.; YEE, D.; TASSIOS, D.: Prediction and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 21 (1982) 174-180
- [73] CHA, T.-H.; PRAUSNITZ, J. M.: Thermodynamic Method for Simultaneous Representation of Ternary Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria.
Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 24 (1985) 551-555
- [74] SALAZAR-SOTELO, D.; BOIVEAUT BOUDEHEN, A.; RENON, H.: Computer calculation of the optimal parameters of a model for the simultaneous representation of experimental binary and ternary vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium data.
in: KEHIAHIAN, H. V.; RENON, H.: Measurement, evaluation and prediction of phase equilibria. ELSEVIER, 1986
- [75] HRADETZKY, G.; LEMPE, D.: Phase equilibria in binary and higher systems methanol + hydrocarbon(s). Fluid Phase Equil. 69 (1991) 285-301
- [76] HU, Q.-Y.; HUANG, D.-R.; WANG, S.-K.: A new method for predicting liquid-liquid equilibria from head-space analysis determinations over homogeneous liquid mixtures using the UNIQUAC model. Fluid Phase Equil. 84 (1993) 267-280
- [77] WÜSTLING, J.-U.: Thermodynamisch konsistente Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten unter besonderer Berücksichtigung von Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten. Dissertation A, Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg 1995, Tectum Verlag, Marburg 1995
- [78] ZIELKE, F.; LEMPE, D. A.: Generalized calculation of phase equilibria by cubic equations of state. Fluid Phase Equil. 141 (1997) 63-85
- [79] RAREY, J. R.; MENKE, J.; GMEHLING, J.: DDBPC: A program system for the management, correlation and calculation of thermodynamic properties of pure components and mixtures. Software Development in Chemistry 5, Ed. J. Gmehling, Springer Verlag, Berlin 1991

- [80] MENGE, J.: Softwaresystem FITHMO für die Erarbeitung kritisch bewerteter Phasengleichgewichtsmodelle. Diplomarbeit, Technische Hochschule Leuna-Merseburg 1988
- [81] BATKE, F.: FITHMO V 2.0: Programmsystem zur Berechnung kritisch bewerteter Parameter von Stoffdatenmodellen. Diplomarbeit, Technische Hochschule Leuna-Merseburg 1990
- [82] MEYER, T.; GMEHLING, J.: Darstellung der Temperaturabhängigkeit binärer Flüssig/Flüssig-Gleichgewichte mit Hilfe von G^E -Modellen. Chem.-Ing.-Tech. 63 (1991) 486-488
- [83] HRADEZKY, G.: Auswahl experimenteller Methoden zur Untersuchung von Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten im Rahmen eines Beratungssystems. Private Mitteilung. Fachhochschule Merseburg, 1995
- [84] HLAVATY, K.: Correlation of the binodal curve in a ternary liquid mixtures with one pair of immiscible liquids. Coll. Czech. Chem. Commun. 37 (1972) 4005-4007
- [85] LEMPE, D. A. (ed.): Mischphasenthermodynamik II. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig 1974
- [86] GARTMANN, P. N.; RÖSLER, F.; SCHUBERTH, H.; BOJARINOV, A. I.: Chem. Techn. 32 (1980) 199
- [87] NOVÁK, J. P.; VONKA, P.; SUSKA, J.; MATOUS, J.; PICK, J.: Applicability of the three-constant Wilson equation to correlations of strongly nonideal systems. II. Coll. Czech. Chem. Commun. 39 (1974) 3593-3598
- [88] GMEHLING, J.; ONKEN, U.: Vapour-Liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA, Frankfurt 1977
- [89] BITTRICH, H.-J.: private Mitteilung
- [90] AIM, K.: Measurement of vapor-liquid equilibrium in systems with components of very different volatility by the total pressure static method. Fluid Phase Equil. 2 (1978) 119-142
- [91] HRADEZKY, G.; HAMMERL, I.; KISAN, W.; WEHNER, K.; BITTRICH, H.-J.: Data of Selective Solvents: DMFA - NMC – NMP. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1989
- [92] RAREY, J. R.: Experimentelle und theoretische Untersuchung zur Beschreibung von flüssigen Nichtelektrolytsystemen. Dissertation, Universität Oldenburg 1991
- [93] REHÁK, K.; MATOUS, J.; NOVÁK, J. P.: Phase equilibria of phenol + tetrahydrofuran + water system and its thermodynamic description. Fluid Phase Equil. 109 (1995) 113-129
- [94] JUNG, S.; PHUNG, T. V.; WEISS, S.; LEMPE, D. A.: Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte zur Extraktion von Aceton, Ethanol und n-Butanol aus wäßrigen Lösungen mit 2-Ethylhexanol. Vortrag auf dem Thermodynamik-Kolloquium der »VDI-Gesellschaft Energietechnik« (VDI-GET) 1995:
- [95] PHUNG, T. V.: Verfahrenstechnische Untersuchungen zur Abtrennung von Butanol, Aceton und Ethanol mit geringen Konzentrationen aus wäßriger Phase. Dissertation. Universität Halle – Wittenberg 1997
- [96] LU, B. C.-Y.; YU, P.; SUGIE, A. H.: Prediction of vapour-liquid-liquid equilibria by means of a modified regula-falsi method. Chem. Engng. Sci. 29 (1974) 321-326
- [97] MAURI, C.: Unified procedure for solving multiphase-multicomponent vapor-liquid equilibrium calculation. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 19 (1980) 3, 482-489
- [98] OHANOMAH, M. O.; THOMPSON, D. W.: Computation of multicomponent phase equilibria - Part I: Vapour-Liquid Equilibria. Comp. Chem. Engng. 8 (1984) 3/4, 147-156

- [99] OHANOMAH, M. O.; THOMPSON, D. W.: Computation of multicomponent phase equilibria - Part II: Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibria. *Comp. Chem. Engng.* 8 (1984) 3/4, 157-162
- [100] WU, J.-S.; BISHNOI, P. R.: An algorithm for three-phase equilibrium calculations. *Comp. Chem. Engng.* 10 (1986) 3, 269-276
- [101] RIJKERS, P.W., HEIDEMANN, R.A.: Convergence Behavior of Single-Stage Flash Calculations. In: CHAO, K. C.; ROBINSON, R. L.: *Equation of States: Theories and Applications*. ACS Symposium Series 300, Washington, DC 1986
- [102] ENICK, R. M.; HOLDER, G. D., GRECKO, J. A.; BRAINARD, A. J.: Four-Phase Flash Equilibrium Calculations for Multicomponent Systems Containing Water. In: CHAO, K. C.; ROBINSON, R. L.: *Equation of States: Theories and Applications*. ACS Symposium Series 300, Washington, DC 1986
- [103] AMMAR, M. N.; RENON, H.: The Isothermal Flash Problem: New Methods for Phase Split Calculations. *AIChE J.* 33 (1987) 6, 926-939
- [104] CAIRNS, B. P.; FURZER, I. A.: Multicomponent Three-Phase Azeotropic Distillation. 2. Phase Stability and Phase-Splitting Algorithms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990), 1364-1382
- [105] MICHELSEN, M. L.: Calculation of Multiphase Equilibrium. *Comp. chem. Engng.* 18 (7) (1994) 545-550
- [106] MICHELSEN, M. L.: A simple method for calculation of approximate phase boundaries. *Fluid Phase Equil.* 98 (1994) 1-11
- [107] BHOWAL, A.; RAO, D. P.: A direct method for calculation of liquid-liquid equilibria in multicomponent systems. *Chem. Engng. Sci.* 46 (1991) 11, 2954-2958
- [108] EUBANK, P. T.; KENNETH, R. H.: Equal Area Rule and Algorithm for Determining Phase Compositions. *AIChE J.* 41 (1995) 4, 924-927
- [109] HODGES, D.; PRITCHARD, D. W.; ANWAR, M. M.: Liquid-Liquid equilibria prediction using the area method. *Fluid Phase Equil.* 111 (1995) 27-36
- [110] SHYU, G.-S.; HANIF, N. S. M.; ALVARADO, J. F. J.; HALL, K. R.; EUBANK, P. T.: Equal Area Rule Methods for Ternary Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995), 4562-4570
- [111] LEMPE, D. A.: Modellierung von Phasengleichgewichten zur Beurteilung des selektiven Trennverhaltens von Kohlenwasserstoffen. Dissertation B, TH Leuna-Merseburg 1983
- [112] PRESS, W. H.; FLANNERY, B. P.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.: *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing (FORTRAN Version)*. Cambridge University Press, Cambridge et al., 1990
- [113] PFENNIG, A.: Zur Entwicklung einer zweiparametrischen, auf der genauen Beschreibung des Hartkugelsystems aufbauenden Zustandsgleichung. Düsseldorf, VDI-Verlag 1988 (VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 3, Nr. 153)
- [114] PROKIC, R.; SARUNAC, V.; RENON, H.: Méthodes expérimentales d'évaluation des solvants d'extraction des hydrocarbures aromatiques. *Rev. de l'Institut Franc. du Pétrole*, Mars 1970, 327-347
- [115] WICHTERLE, I.; LINEK, J.: *Antoine Vapor Pressure Constants of Pure Compounds*. Academia, Praha, 1971
- [116] MILLER, D.G.: Estimating vapor pressures - a comparison of equations. *Ind. Engng. Chem.* 56 (1964) 3, 46-57
- [117] WAGNER, W.: *Cryogenics* 13 (1973), 470-482
- [118] MAJER, V.; SVOBODA, V.: *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds*. Blackwell Scientific Publications, London, 1985

- [119] RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M.: Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 14 (1968) 1, 135-44
- [120] ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M.: Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems. *AIChE J.* 21 (1975) 1, 116-28
- [121] WILSON, G. M.: A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing. *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964), 127-30
- [122] FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M.: Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.* 21 (1975) 6, 1086-1099
- [123] SKJOLD-JOERGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.: Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 18 (1979) 4, 714-722
- [124] GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A.: Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 2. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 21 (1982), 118-127
- [125] MACEDO, E. A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.: Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 3. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 22 (1983), 676-678
- [126] TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A.: Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 4. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987), 159-161
- [127] MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.: UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 20 (1981) 331-339
- [128] HOOPER, H. H.; MICHEL, S.; PRAUSNITZ, J. M.: Correlation of Liquid-Liquid Equilibria for Some Water-Organic Liquid Systems in the Region 20-250°C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 2182-2187
- [129] LARSEN, B. L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.: A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2274-2286
- [130] JAKOB, A.: Thermodynamische Grundlagen der Kristallisation und ihre Anwendung in der Modellentwicklung. Dissertation, Universität Oldenburg 1995
- [131] FISCHER K.: Die PSRK-Methode: Eine Zustandsgleichung unter Verwendung des UNIFAC-Gruppenbeitragsmodells. *Fortschritt-Ber. VDI, Reihe 3 Verfahrenstechnik*, VDI Verlag Düsseldorf, 1993
- [132] DERR, E. L.; DEAL, C. H.: Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters. *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. London* 3 (32) (1969) 40
- [133] KEHIAHIAN, H. V.: Thermodynamics of binary liquid-liquid organic mixtures. *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 15-30
- [134] THOMAS, E. R.; ECKERT, C. A.: Prediction of Limiting Activity Coefficients by a Modified Separation of Cohesive Energy Density Model and UNIFAC. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 23 (1984) 194-209
- [135] VAN DER WAALS, J. H.: Over de continuïteit van den gas- en vloeistoftoestand. Dissertation, University of Leiden 1873.

- [136] BERTHELOT, D.: Sur une Methode Purement Physique pour la Determination des Poids Moleculaires des Gaz et des Poids Atomiques de Leurs Elements.
J. de Phys. theor. et appliquee 8, 263-247
- [137] REDLICH, O.; KWONG, J. N. S.: On the thermodynamics of solutions V.
Chem. Rev. 44 (1949) 233-244
- [138] SOAVE, G.: Equilibrium constants from a modified Redlich/Kwong equation of state.
Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197-1203
- [139] PENG, D. - Y.; ROBINSON, D. B.: A new two-constant equation of state.
Ind. Eng. Chem. Fundamen. 15 (1976) 59-64
- [140] STRYJEK, R.; VERA, J. H.: PRSV: An Improved Peng/Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. Can. J. of Chem. Engng. 64 (1986) 323-333
- [141] JI, W.-R.; LEMPE, D. A.: A Systematic study of cubic three-parameter equations of state for deriving a structurally optimized PVT relation.
Fluid Phase Equil. 147 (1998) 85-103
- [142] HURON, M.-J.; VIDAL, J.: New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures.
Fluid Phase Equil. 3 (1979) 255-271
- [143] SCHWARZENTRUBER, J.; GALIVEL-SOLASTIOUK, F.; RENON, H.: Representation of the ternary System carbon dioxide - propane - methanol and its binaries with a cubic equation of state: A new mixing rule. Fluid Phase Equil. 38 (1987) 217-226
- [144] ULRICH, B.: Experimentelle Bestimmung von Grenzaktivitätskoeffizienten als Grundlage für die Entwicklung einer neuen Vorhersagemethode für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg 1994
- [145] TIEGS, D.; GMEHLING, J.; MEDINA, A.; SOARES, M.; BASTOS, J.; ALESSI, P.; KIKIC, I: Activity Coefficients at Infinite Dilution.
DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt (1986), Vol. IX, 2 parts
- [146] DOHRN, R.: Berechnung von Phasengleichgewichten.
Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1994
- [147] LEMPE, D. A.: (private Mitteilung)
- [148] ZIELKE, F.: FORTRAN-Module zur Berechnung von Phasengleichgewichten mit Hilfe von Zustandsgleichungen. (private Mitteilung)
Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Prozeßgrundlagen, Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg 1997
- [149] WINKLER, S.: Zum Phasenverhalten fluider Mischungen, dargestellt am Beispiel von Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser, n-Butanol und Aceton.
Fortschritt-Ber. VDI, Reihe 3 Verfahrenstechnik, Nr. 443, VDI Verlag Düsseldorf, 1996
- [150] REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E: The properties of gases and liquids. 4. ed. - New York, McGraw-Hill, 1988

Anhang

A1. Berechnung des unpolaren Anteils des Löslichkeitsparameters nach dem Homomorph-Prinzip

Die Ableitung wird beispielhaft für Stoffe mit aliphatischer Struktur durchgeführt.

Im ersten Schritt wird ein Ausdruck zur Darstellung des unpolaren Anteils λ_{0i} als Funktion von $\ln(V_{0i}^L)$ gesucht. Wegen des linearen Kurvenverlaufs in Abb. 4.3 wird Gl. (A1) als Ausgleichsfunktion verwendet.

$$\lambda_{0i} = A^* + B^* \ln(V_{0i}^L) \quad (A1)$$

Aus der Regression folgen für jede reduzierte Temperatur unterschiedliche Parametersätze $A_{T_{\text{red}}}$, $B_{T_{\text{red}}}$ (Tab. A1).

Tab. A1: Koeffizienten der Ausgleichsfunktion Gl. (A1).

T_{red}	$A_{T_{\text{red}}} \pm s_A$	$B_{T_{\text{red}}} \pm s_B$
0.4	483.26 ± 4.96	-29.38 ± 2.60
0.5	444.77 ± 2.81	-29.80 ± 1.52
0.6	404.98 ± 3.35	-29.48 ± 1.88
0.7	362.95 ± 4.02	-27.82 ± 2.36

Wird jetzt $A_{T_{\text{red}}}$ gegen T_{red} aufgetragen (Abb. A1) ist wiederum ein linearer Zusammenhang ersichtlich, während $B_{T_{\text{red}}}$ als konstant angesehen werden kann. Der resultierende Parameter $B_r = -29,12$ wird durch Mittelwertbildung erhalten.

Für den resultierenden Parameter A_r wird mit Gl. (A2) eine lineare Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur erhalten.

$$A_r = (644,32 \pm 3,19) - (400,61 \pm 5,68)T_{\text{red}} \quad (A2)$$

Damit folgt als Gesamtfunktion für den Löslichkeitsparameter unpolarer Kohlenwasserstoffe

$$\lambda_{0i, \text{aliph}} = (644 - 401 T_{\text{red}}) - 29 \ln(V_{0i}^L) \quad (A3)$$

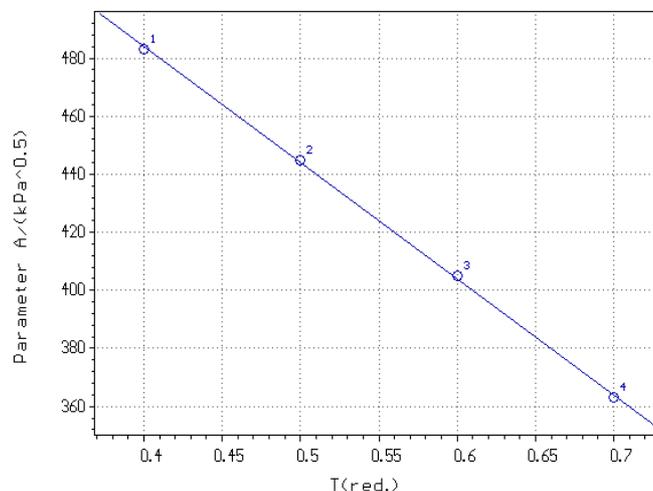


Abb. A1: Abhängigkeit des Koeffizienten $A_{T_{\text{red}}}$ von der reduzierten Temperatur.

A2. Regeltexte

A2.1 Vorhersage von Mischbarkeit

Die Stoffe A und B sind miteinander mischbar, **wenn ...**

1. Auswertung experimenteller KMT

... die OKMT größer als die UKMT ist **und**
die Systemtemperatur größer als die OKMT ist.

... die OKMT größer als die UKMT ist **und**
die Systemtemperatur kleiner als die UKMT ist.

... die UKMT größer als die OKMT ist **und**
die Systemtemperatur größer als die OKMT **und**
die Systemtemperatur kleiner als die UKMT ist.

2. Auswertung mittels GAK-Methoden berechneter KMT

... die Systemtemperatur minus 10 K größer als die berechnete OKMT ist.

3. Auswertung mittels Modified Unifac-Methode berechneter KMT

... die Systemtemperatur minus 15 K größer als die berechnete OKMT ist.

4. Auswertung mittels mod. WEIMER/PRAUSNITZ-Methode berechneter KMT

... die Systemtemperatur minus 15 K größer als die berechnete OKMT ist.

5. Auswertung mittels orig. HSF-Methode berechneter KMT

... die berechnete OKMT kleiner 250 K ist.

6. Auswertung der Miscibility Numbers nach GODFREY

... für A und B die M-Zahlen A1, A2 und B1, B2 verfügbar sind **und**
die Systemtemperatur größer als 278 K ist **und**

$A2 <> 0$ und $B2 <> 0$ **oder**

$A2 <> 0$ und $B2 = 0$ und $B1 \geq (A2 - 15)$ und $B1 < (A1 + 15)$ **oder**

$A2 = 0$ und $B2 <> 0$ und $A1 \geq (B2 - 15)$ und $A1 < (B1 + 15)$ **oder**

$A2 = 0$ und $B2 = 0$ und $\text{abs}(A1 - B1) < 15$

ODER

... für A und B die M-Zahlen A1, A2 und B1, B2 verfügbar sind **und**
die Systemtemperatur größer als 353 K ist **und**

$A2 <> 0$ und $B2 = 0$ und $B1 \geq (A2 - 15)$ und $B1 \leq (A1 + 17)$ **oder**

$A2 = 0$ und $B2 <> 0$ und $A1 \geq (B2 - 15)$ und $A1 \leq (B1 + 17)$ **oder**

$A2 = 0$ und $B2 = 0$ und $(A1 - B2) = 15$ **oder**

$A2 = 0$ und $B2 = 0$ und $(A1 - B2) = 16$.

7. Auswertung logarithmierter Grenzaktivitätskoeffizienten (LNF)

... $\text{LNF}_{12} \leq 3.2$ **und** $\text{LNF}_{21} \leq 3.2$ sind.

8. Auswertung der Differenz der Löslichkeitsparameter

... die Differenz der Löslichkeitsparameter betragsmäßig kleiner als $250 \text{ kPa}^{1/2}$ ist.

9. Auswertung der Tabellen nach DRURY und JACKSON

... *A und B in der Mischbarkeitstabelle enthalten sind* **und**
 die Systemtemperatur größer gleich 293 K ist.

10. Auswertung der SNYDER-Klassenzugehörigkeit

... *A und B der gleichen SNYDER-Klasse angehören* **oder**

A und B den SNYDER-Klassen [0, 3], [1, 3], [1, 5], [1, 6], [1, 7], [1, 8], [1, 9], [2, 3], [2, 4], [2, 5], [2, 6], [2, 7], [2, 9], [3, 4], [3, 5], [3, 6], [3, 7], [3, 8], [3, 9], [4, 9], [5, 6], [5, 7], [5, 9], [6, 7], [6, 8], [6, 9] oder [8, 9] angehören.

11. Auswertung der EHB-Klassenzugehörigkeit

... *A und B der gleichen EHB-Klasse angehören* **oder**

A und B den EHB-Klassen [1, 2], [2, 3], [2, 4], [3,4], [3,5] oder [4,5] angehören.

A2.2 Vorhersage von partieller Mischbarkeit

Die Stoffe A und B sind partiell miteinander mischbar, **wenn** ...

1. Auswertung experimenteller KMT

... *die OKMT größer als die UKMT ist* **und**
 die Systemtemperatur größer gleich der UKMT **und**
 die Systemtemperatur kleiner gleich der OKMT ist.

... *die UKMT größer als die OKMT ist* **und**
 die Systemtemperatur größer gleich der UKMT **und**
 die Systemtemperatur kleiner als die UKMT ist.

... *die UKMT größer als die OKMT ist* **und**
 die Systemtemperatur kleiner gleich der OKMT ist.

2. Auswertung mittels GAK-Methoden berechneter KMT

... *die Systemtemperatur plus 25 K kleiner gleich der berechneten OKMT ist.*

3. Auswertung mittels Modified Unifac berechneter KMT

... *die Systemtemperatur plus 20 K kleiner gleich der berechneten OKMT ist.*

4. Auswertung mittels mod. WEIMER/PRAUSNITZ-Methode berechneter KMT

... *die Systemtemperatur plus 20 K kleiner gleich der berechneten OKMT ist.*

5. Auswertung mittels orig. HSF-Methode berechneter KMT

... *die berechnete OKMT größer 700 K ist.*

6. Auswertung der Miscibility Numbers nach GODFREY

... *für A und B die M-Zahlen A1, A2 und B1, B2 verfügbar sind* **und**
 die Systemtemperatur größer als 318 K ist **und**
 $A2 <> 0$ und $B2 = 0$ und $B1 < (A2 - 15)$ **oder**
 $A2 <> 0$ und $B2 = 0$ und $B1 > (A1 + 17)$ **oder**
 $A2 = 0$ und $B2 <> 0$ und $A1 < (B2 - 15)$ **oder**
 $A2 = 0$ und $B2 <> 0$ und $A1 > (B1 + 17)$ **oder**
 $A2 = 0$ und $B2 = 0$ und $abs(A1 - B1) > 15$.

7. Auswertung logarithmierter Grenzaktivitätskoeffizienten (LNF)

... $LNF_{12} > 3.2$ **oder** $LNF_{21} > 3.2$ ist.

-
8. Auswertung der Differenz der Löslichkeitsparameter
... *die Differenz der Löslichkeitsparameter betragsmäßig größer gleich 250 ist.*
 9. Auswertung der Tabellen nach DRURY und JACKSON
... *A und B in der Nicht-Mischbarkeitstabelle enthalten sind **und** die Systemtemperatur kleiner gleich 293 K ist.*
 10. Auswertung der SNYDER-Klassenzugehörigkeit
... *A und B den SNYDER-Klassen [0, 2], [0, 4], [0, 8], [0, 9], [4, 6], [4, 7], [4, 8] **oder** [7, 9] angehören.*
 11. Auswertung der EHB-Klassenzugehörigkeit
... *A und B den EHB-Klassen [1, 3], [1, 4], [1, 5] oder [2, 5] angehören.*

A3. Hinweise zur Anwendung experimenteller Bestimmungsmethoden

Die Darstellung erfolgt primär mit dem Ziel, gegenseitige Löslichkeitsdaten zur Anpassung binärer Parameter zu gewinnen. Entsprechend stehen Methoden für die Bestimmung der Phasenzusammensetzung binärer Systeme im Mittelpunkt. Im Fall ternärer Systeme sollte für eine grundsätzliche Beurteilung der Leistungsfähigkeit eines mathematischen Modells die experimentelle Binodalkurve ausreichend sein. Der Typ der ternären Mischungslücke, sowie Größe und Temperaturabhängigkeit sollen richtig beschrieben werden.

Anhand der Binodalkurve kann in ternären Systemen eine erste Einschätzung der Eignung eines Extraktionsmittels zur Trennung eines flüssigen Gemisches vorgenommen werden; die Mischungslücke muß ausreichend groß sein. Durch Tangentenkonstruktion an die Binodalkurve wird die maximal mögliche Anreicherung einer Komponente durch Mehrstufenextraktion abgeschätzt.

Die Bestimmung ternärer Konnoden sind in der Regel erheblich aufwendiger als Bestimmungen der Binodalkurve. Sie enthalten jedoch zusätzliche Informationen, die notwendig sind, wenn

- kritische Mischungspunkte zu bestimmen sind
- Verteilungskoeffizienten von Mischungskomponenten zu beurteilen sind
- die Konzentrationsabhängigkeit von Lösungsmittel-Selektivitäten zu beurteilen ist
- ein mathematisches LLE-Modell, das auf binären Daten basiert, am ternären Experiment überprüft bzw. an das ternäre Experiment angepaßt werden soll.

Die Auswahl einer geeigneten Bestimmungsmethode für binäre bzw. ternäre Systeme wird durch die Abbn. A2 und A3 unterstützt. Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung in polynären Systemen orientiert sich an den Vorschriften für die allgemeinen Phasenanalysen. Als Besonderheit können hier definierte Konzentrationsverhältnisse berücksichtigt werden (Abb. A4).

1. Phasenanalyse mittels Gaschromatographie

Zunächst erfolgt die Temperierung des Gemisches auf die Temperatur T in einem ummantelten Glasgefäß, wobei zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung durch Rühren oder Schütteln beigetragen wird. Nach Klärung der Phasen werden die Gehalte der Komponente (2) in der Phase 1 und der Komponente (1) in der Phase 2 gaschromatographisch bestimmt. Die Temperatur der Gleichgewichtseinstellung sollte unter der Raumtemperatur liegen, um eine nachträgliche Entmischung der Gleichgewichtsphasen nach der Probenahme zu verhindern. Andernfalls ist die entmischende Probe mittels Zusatzlösungsmittel (Lösungsvermittler) oder eventuell auch durch Ultraschallbehandlung zu homogenisieren. Die Probe ist auf dem gesamten Analysenweg zuverlässig zu temperieren.

2. Phasenanalyse mittels physikalischer Methode

Zunächst erfolgt die Temperierung des Gemisches auf die Temperatur T , wobei zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung durch Rühren oder Schütteln beigetragen wird. Nach Klärung der Phasen werden ihre Zusammensetzungen durch Präzisionsmessung einer geeigneten physikalischen Größe (z. B. *Brechungsindex* -> »Eintauchrefraktometer«, Pulfrich-Refraktometer, 5-stelliges Digitalrefraktometer, HPLC-Differentialrefraktometer; *Dichte* -> Biegeschwinger-

Meßgerät; *Dielektrizitätskonstante* -> DK-Meter), die sich für alle Komponenten stark genug unterscheidet, analysiert. Die Auswertung erfolgt über entsprechende Kalibrierfunktionen. Die Temperatur der Gleichgewichtseinstellung sollte unter der Raumtemperatur liegen, um eine nachträgliche Entmischung der Gleichgewichtsphasen nach der Probenahme zu verhindern. Anderenfalls ist die entmischende Probe mittels Zusatzlösungsmittels (Lösungsvermittler) oder eventuell auch durch Ultraschallbehandlung zu homogenisieren. Die Probe ist auf dem gesamten Analysenweg zuverlässig zu temperieren.

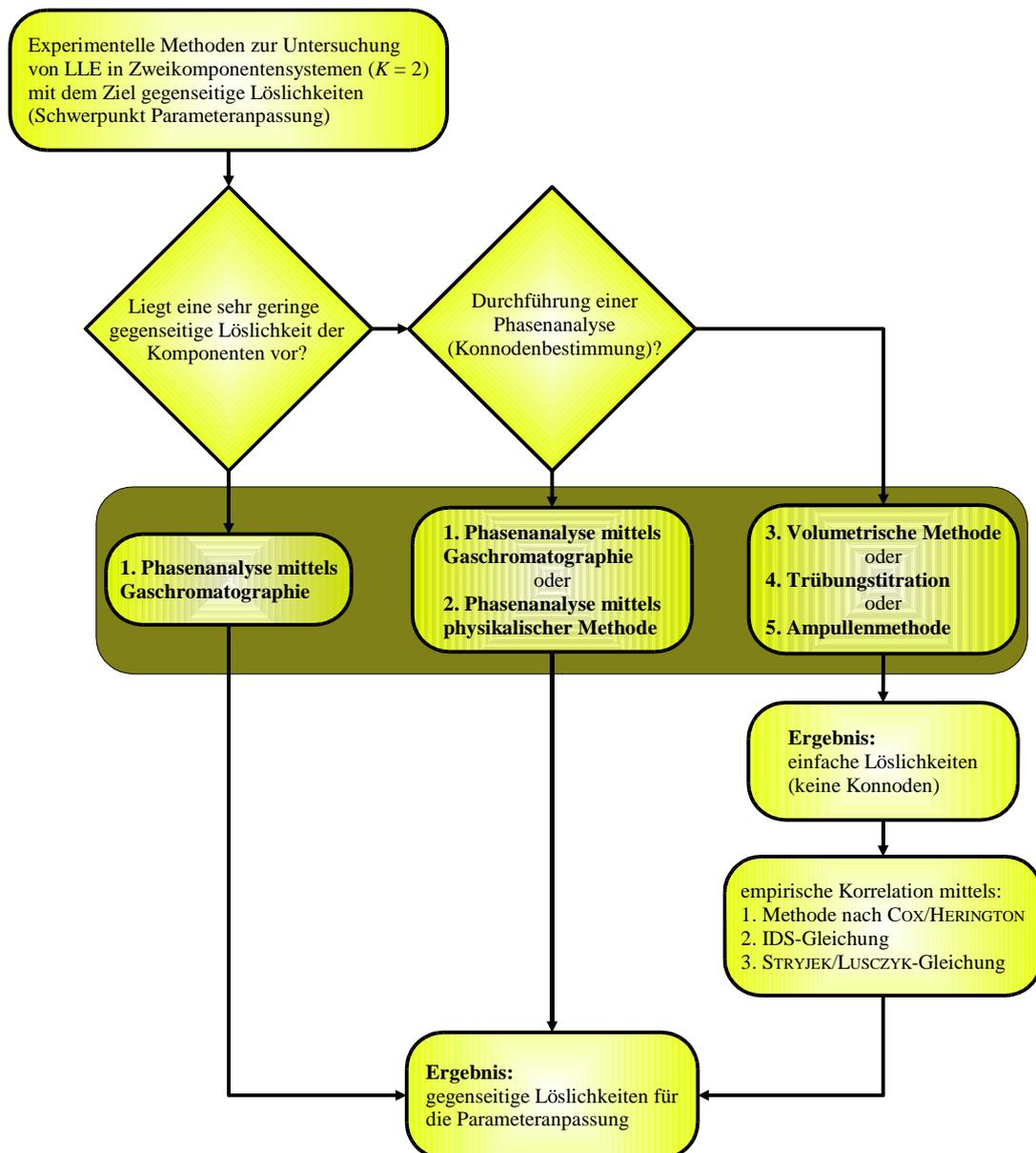


Abb. A2: Auswahl experimenteller Methoden zur Bestimmung von Löslichkeitsdaten binärer Systeme (nach HRADETZKY [83]).

3. Volumetrische Methode

In einer geeigneten Apparatur wird Substanz (1) vorgelegt und Substanz (2) - volumetrisch exakt kontrolliert - in kleinen Schritten zugegeben. Das Volumen V_D der sich bildenden zweiten Phase wird in Abhängigkeit vom zudosierten Volumen an (2) V_2 verfolgt. Die Sättigungsmenge an (2) wird durch grafische Extrapolation als V_2 für $V_D = 0$ erhalten. Ein Vorschlag für die Projektierung einer derartigen Spezialapparatur wird durch RENON et al. [114] gegeben.

4. Trübungstitation (binär)

Die reine Substanz (1) wird in einem geeigneten Gefäß vorgelegt und auf die Temperatur T gebracht. Unter Rühren (Magnetrührer) wird die Substanz (2) aus einer Bürette solange zuge tropft, bis Trübung eintritt. Die Löslichkeit der Substanz (1) in Substanz (2) wird in analoger Weise nach Tausch von Vorlage und Zugabe bestimmt. Die Methode liefert dem unerfahrenen Beobachter nur dann befriedigende Ergebnisse, wenn das Stoffsystem einen deutlichen Trübungseffekt aufweist. Zu beachten ist, daß zahlreiche Systeme bei der Titration Entmischung ohne Trübung zeigen. In diesen Fällen ist die Ampullenmethode zu bevorzugen.

5. Ampullenmethode (binär)

Nach Vorgabe einer Gemischzusammensetzung wird das Gemisch durch Einwiegen in eine Glasampulle hergestellt. Die Ampulle wird durch Abschmelzen oder mittels Schliffstopfens verschlossen und in einem Temperierbad (Durchsicht-Thermostat) plaziert. Die Temperatur im Thermostat wird so eingestellt, daß das Gemisch gerade homogen ist. Durch sehr langsame Temperaturänderung (meistens Temperaturabsenkung) und gelegentliches Schütteln wird die Entmischungstemperatur gefunden, wenn erste Trübungserscheinungen wahrgenommen werden. Die Methode besitzt den Vorteil, daß beliebig viele Wiederholungsmessungen durchgeführt werden können. Die Gewährleistung der Ampullendichtheit ist u. U. problematisch. Bewährt hat sich der Verschluß mittels Normschliffstopfens mit zwischengelegtem Spezial-Teflonring. Wird die Ampulle abgeschmolzen, besteht die Gefahr der Probenverunreinigung durch einkondensierendes Wasser.

6. Verteilungskoeffizient durch spezifische Analysenmethode

Zunächst erfolgt die Temperierung des Gemisches auf die Temperatur T , wobei zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung durch Rühren oder Schütteln beigetragen wird. Nach Klärung der Phasen wird der Gehalt der Komponente (3) in den Phasen (1) und (2) mittels einer empfindlichen spezifischen Methode bestimmt:

- Spektroskopie/Photometrie (eventuell nach spezifischer Farbreaktion für Komponente (3))
- Szintillationsmessung radioaktiv markierter Substanzen
- chromatografische Methoden
- speziell für Wasser: KARL-FISCHER-Titration, NIR-Spektroskopie, DK-Metrie

7. Allgemeine Mehrstoffphasenanalyse mittels GC und HPLC

Zunächst erfolgt die Temperierung des Gemisches auf die Temperatur T , wobei zur schnelleren Gleichgewichtseinstellung durch Rühren oder Schütteln beigetragen wird. Nach Klärung der Phasen erfolgt eine Komplettanalyse der Probe durch eine geeignete Methode – vorzugsweise durch Gaschromatografie oder HPLC. Bei Anwendung der chromatografischen Me-

thoden ist für höhere Ansprüche die Konzentrationsabhängigkeit der Flächenfaktoren zu berücksichtigen.

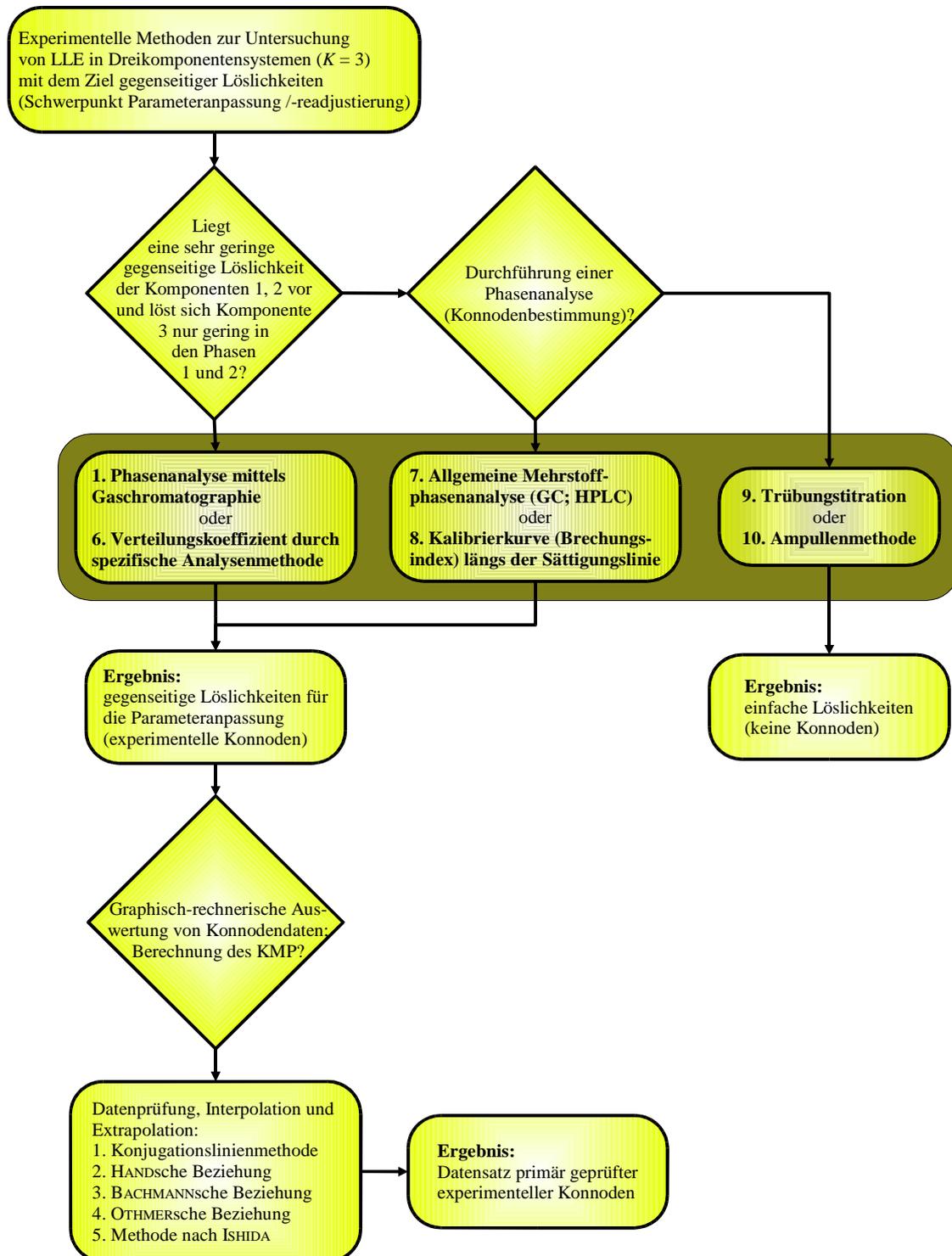


Abb. A3: Auswahl experimenteller Methoden zur Bestimmung von Löslichkeitsdaten ternärer Systeme (nach HRADETZKY [83]).

Die Temperatur der Gleichgewichtseinstellung sollte unter der Raumtemperatur liegen, um eine nachträgliche Entmischung der Gleichgewichtsphasen nach der Probenahme zu verhindern. Anderenfalls ist die entmischende Probe mittels Zusatzlösungsmittels (Lösungsvermittler) oder eventuell auch durch Ultraschallbehandlung zu homogenisieren. Die Probe ist auf dem gesamten Analysenweg zuverlässig zu temperieren.

Zur Prüfung der experimentellen Konnodendaten sind unbedingt die aus den Einwaagen der Versuche zugänglichen Totalkonzentrationen $x_i^{(0)}$ heranzuziehen. Der berechnete Wert muß exakt auf der ermittelten Konnode liegen.

8. Kalibrierkurve längs der Sättigungslinie

Im ersten Arbeitsgang erfolgt die Messung der Binodalkurve durch Trübungstiteration entsprechend Punkt 9. Von den austitrierten Lösungen wird der Brechungsindex gemessen, wobei die Temperatur zur Gewährleistung der Homogenität der Probe einige Kelvin höher als die Gleichgewichtstemperatur gewählt wird.

Im zweiten Arbeitsgang wird eine Reihe von eingewogenen ternären Zweiphasengemischen unter Rühren oder Schütteln temperiert. Nach Einstellung des Phasengleichgewichtes und nach Klärung der Phasen wird von jeder der koexistierenden Phasen der Brechungsindex bei der gleichen Temperatur wie im ersten Arbeitsgang gemessen.

Durch Auftragung der im ersten Arbeitsgang gemessenen Brechungsindizes gegen den Molenbruch einer geeigneten Komponente, der aus dem Titrationsergebnis berechnet wurde, wird die Kalibrierkurve erhalten. Anhand der Kalibrierdaten kann den Brechungsindizes aus dem zweiten Arbeitsgang eine bestimmte Zusammensetzung auf der Binodalkurve zugeordnet werden, womit zu jedem Versuch des zweiten Arbeitsgangs die Konnodendaten bestimmt sind. Zur Prüfung der Konnoden sind unbedingt die aus den Einwaagen der Versuche zugänglichen Totalkonzentrationen $x_i^{(0)}$ heranzuziehen. Der berechnete Wert muß exakt auf der ermittelten Konnode liegen.

Diese Methode liefert sehr gute Ergebnisse, falls einzelne Komponenten nicht zu hygroskopisch und nicht zu stark flüchtig sind.

9. Trübungstiteration (ternär)

Eine Flüssigkeit (Reinstoff oder binäres Gemisch) wird vorgelegt und temperiert. Unter Rühren (Magnetrührer) wird eine zweite Flüssigkeit (Reinstoff oder binäres Gemisch) aus einer Bürette zugetropft bis Trübung eintritt.

Zunächst werden die gegenseitigen Löslichkeiten in den drei binären Teilsystemen (1 – 2), (1 – 3) und (2 – 3) mittels Trübungstiteration ermittelt, wobei Vorlage- und Bürettenflüssigkeit Reinstoffe sind. Mit diesen Informationen wird die vermutete Form der ternären Mischungslücke in einem GIBBSschen Dreiecksdiagramm skizziert und die günstigste Art der Durchführung der ternären Trübungstiteration geplant. Dazu sind vorgelegte Flüssigkeit und Bürettenflüssigkeit jeweils durch eine Gerade zu verbinden, so daß die Gerade die Binodalkurve möglichst im stumpfen Winkel schneidet. Es sollte prinzipiell nur in Richtung homogen -> heterogen titriert werden.

Bei entsprechendem Verlauf der Binodalkurve kann auch die spezielle Variante der »OTHERMERSchen Stufentiteration« zweckmäßig sein, wobei in der Regel mit einem binären Vorlagegemisch und zwei zuzutitrierenden Stoffen gearbeitet wird. Bei einer binären Mischungslücke

zwischen den Komponenten (1) und (3) würde zu einem vorgelegten homogenen Gemisch (1 – 2), die Komponente (3) solange zutitriert, bis Trübung eintritt; anschließend würde das Gemisch durch Zugabe einer definierten Menge (2) wieder homogenisiert, danach wieder (3) bis zur Trübung zugegeben und so fort.

10. Ampullenmethode (ternär)

Es wird eine »pseudobinäre« Gemischzusammensetzung [(1) – (2)] – (3) vorgegeben und dieses Gemisch in eine Glasampulle eingewogen. Die Ampulle wird durch Abschmelzen oder mittels Schliffstopfens verschlossen und in einem Temperierbad (Durchsicht-Thermostat) plaziert. Die Temperatur im Thermostat wird so eingestellt, daß das Gemisch gerade homogen ist. Durch sehr langsame Temperaturänderung (meistens Temperaturabsenkung) und gelegentlichem Schütteln wird die Entmischungstemperatur gefunden, sobald erste Trübungsercheinungen wahrgenommen werden.

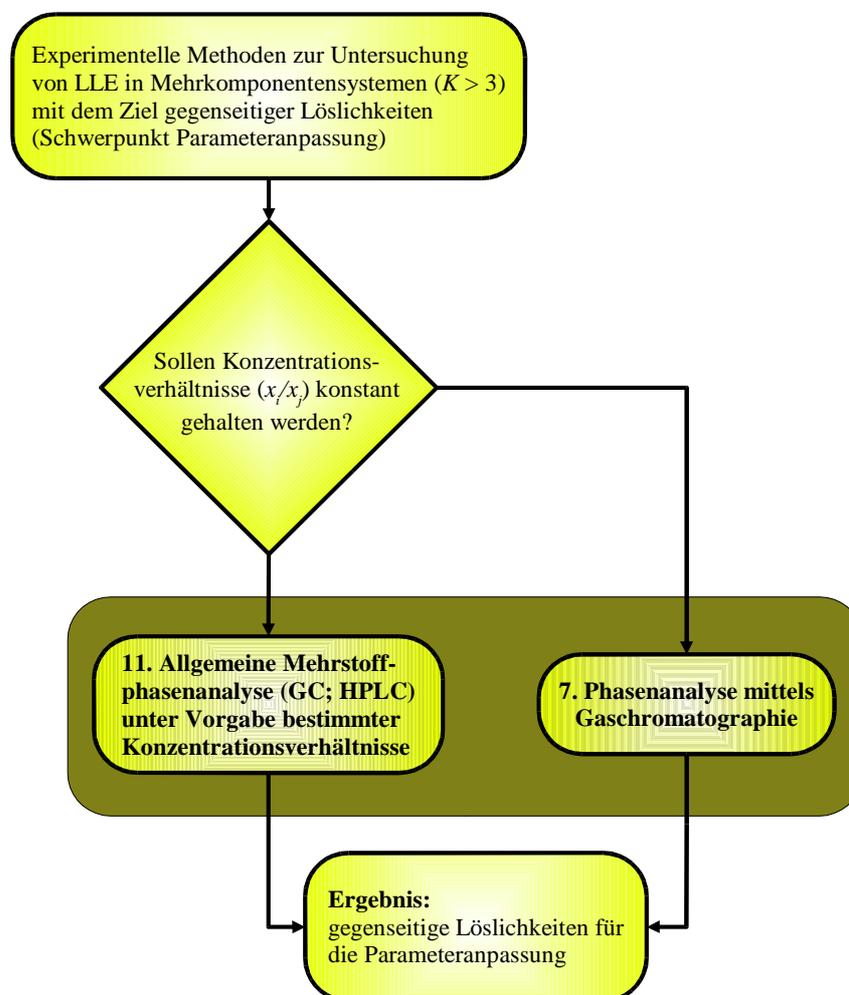


Abb. A4: Auswahl experimenteller Methoden zur Bestimmung von Löslichkeitsdaten polynärer Systeme (nach HRADETZKY [83]).

Für unterschiedliche Gemischreihen (1) – (2) – (3) mit jeweils konstantem Verhältnis der Komponenten (1) : (2) werden auf diese Weise pseudobinäre $T - x_3$ – Kurven gemessen. Aus der Schar dieser Kurven, die sich durch jeweils unterschiedliche Verhältnisse (1) : (2) unterscheiden, können durch grafische Interpolation für jeweils eine vorgegebene Temperatur isotherme ternäre Binodalkurvenpunkte konstruiert werden.

Vorteil dieser Methode ist ihre hohe Genauigkeit. Daher ist sie besonders für die Untersuchung ternärer Stoffsysteme mit kompliziertem Mischungsverhalten geeignet. Die Methode ist jedoch sehr zeitaufwendig.

Die Gewährleistung der Ampullendichtheit ist u. U. problematisch. Bewährt hat sich der Verschuß mittels Normschliffstopfens mit zwischengelegtem Spezial-Teflonring. Wird die Ampulle abgeschmolzen, besteht die Gefahr der Probenverunreinigung durch einkondensierendes Wasser.

11. Allgemeine Mehrstoffphasenanalyse unter Vorgabe bestimmter Konzentrationsverhältnisse

Bei der Konnodenbestimmung polynärer Systeme ($K > 3$) entsprechend Punkt 7 können bestimmte Konzentrationsvorgaben für eine Phase zweckmäßig sein (z. B. ein konstantes Verhältnis zweier Lösungsmittelkomponenten in der Extraktphase bei der Untersuchung von Extraktionsverhältnissen mit gemischten Lösungsmitteln). Durch geeignete Substanzeinwaagen in Verbindung mit einem speziellen Meßgefäß kann eine solche Vorgabe experimentell realisiert werden.

Die Einwaagen sind so zu wählen, daß aus einer relativ großen Einwaagemenge eine nur sehr geringe Menge an Raffinatphase entsteht. Damit entspricht die Zusammensetzung der Extraktphase praktisch der Einwaagekonzentration. Eine starke Verjüngung des Gleichgewichtsgefäßes am oberen Ende sorgt dafür, daß trotz des geringen Volumens eine einwandfreie Probenahme mittels Mikrometerspritze möglich ist. Nach Einstellung des Phasengleichgewichtes kann das kleine Oberphasenvolumen beispielsweise mittels Quecksilber in den verjüngten Teil des Gleichgewichtsgefäßes geschoben werden.

A4. Tabellen

Tab. A2: Bereitstellungsmethoden für Basisdaten im System POLPERT.

<i>Nr.</i>	<i>Stoffeigenschaften</i>	<i>Methoden der Bereitstellung</i>	<i>Anzahl Modelle</i>
1	Kritische Größen (T_{kr} , p_{kr} , ρ_{kr} , ω)	Datenbankzugriff	-
2	Molmasse	Datenbankzugriff	-
3	Van der Waals-Volumen r	Datenbankzugriff	-
	Van der Waals-Oberfläche q	Datenbankzugriff	-
4	Modellparameter aller Korrelationen	Datenbankzugriff	-
5	Inkrementierung unterschiedlicher UNIFAC-Modelle	Datenbankzugriff	2
		Benutzereingabe	5
6	Volumen der WILSON-Gleichung ($T = \text{const}$)	Datenbankzugriff	-
7	Homomorph	Datenbankzugriff	-
8	Strukturcode (aliphatisch, ungesättigt, aromatisch, cyclisch)	Datenbankzugriff	-
9	EHB-Klassifizierung	Datenbankzugriff	-
10	SNYDER-Klassifizierung	Datenbankzugriff	-
11	Enthalpie, Referenz-, Idealgas	Datenbankzugriff	-
12	Freie Enthalpie, Referenz-, Idealgas	Datenbankzugriff	-
13	Flüssigkeitsdichte bzw. -volumen	Korrelation	2
		Zustandsgleichung	8
14	Dampfdruck (Temperaturkoeffizient) bzw. Siedetemperatur	Korrelation	3
		Zustandsgleichung	8
15	Verdampfungsenthalpie	Korrelation	1
		Dampfdruckgleichung	3
		Zustandsgleichung	8
16	Wärmekapazität	Korrelation	1
17	Polare und unpolare Anteile des Löslichkeitsparameters	Korrelation	1
		Homomorph-Konzept	1
18	Kompressibilitätsfaktor	Zustandsgleichung	8
19	Fugazitätskoeffizient	Zustandsgleichung	8
20	Aktivitätskoeffizient	G^E -Modelle	3
		Gruppenbeitragsmethoden	5
21	Grenzaktivitätskoeffizient	Korrelation	1
		G^E -Modelle	3
		Gruppenbeitragsmethoden	5
22	Kritische Mischungstemperatur	KMT-Variante	3
		GAK-Variante	9

Tab. A3: Korrelationsansätze für die Berechnung von Reinstoffdaten in POLPERT.

<i>Korrelation für Stoffeigenschaft</i>	<i>Modell</i>
Dampfdruck (Temperaturkoeffizient) und Siedetemperatur	ANTOINE [115] FROST/KALKWARF/MILLER [116] WAGNER [117]
Flüssigkeitsdichte und -volumen	RACKETT generalisierter Dichteansatz [43]
Verdampfungsenthalpie	MAJER/SVOBODA [118]

Tab. A4: Exzeßmodelle in POLPERT.

<i>Methode</i>	<i>Modell</i>	<i>Quelle</i>
Korrelationsmethoden	NRTL	[119]
	UNIQUAC	[120]
	WILSON	[121]
	WILSON/PORTER	[87]
Theoretische Modelle	HILDEBRAND/SCATCHARD/FLORY	[35]
	WEIMER/PRAUSNITZ	[39]

Tab. A5: Gruppenbeitragsmethoden.

<i>Modell</i>	<i>Quelle</i>
Original UNIFAC	[122-126]
Original LLE-UNIFAC	[127]
Modified LLE-UNIFAC (Berkeley)	[128]
Modified UNIFAC (Lungby)	[129]
Modified UNIFAC (Dortmund)	[30, 31, 130]
(PSRK, ASOG, DISQUAC, MOSCED)*	[131, 132, 133, 134]

(* nicht in POLPERT implementiert).

Tab. A6: Zustandsgleichungen in POLPERT.

<i>Zustandsgleichung</i>	<i>Quelle</i>
Idealgasgleichung	
generalisierte 4-Parameter Zustgl., umfaßt:	[78]
VAN DER WAALS	[135]
BERTHELOT	[136]
REDLICH/KWONG	[137]
REDLICH/KWONG/Soave	[138]
PENG/ROBINSON	[139]
PENG/ROBINSON/STRYJEK/VERA	[140]
3-Parameter (ZIELKE/LEMPE)	[78]
3-Parameter (Ji/LEMPE)	[141]

Tab. A7: In Verbindung mit Zustandsgleichungen anwendbare Mischungsregeln in POLPERT.

<i>Mischungsregel</i>
VAN DER WAALS (arithmetisches Mittel)
VAN DER WAALS (geometrisches Mittel)
generalisiert G^E -EOS-NRTL [78, 142]
generalisiert G^E -modified-EOS-NRTL [78, 142]
VAN LAAR
REDLICH/KISTER [143]
generalisiert G^E -EOS-WILSON [78]

Tab. A8: Temperaturabhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten unterschiedlicher Stoffe im Lösungsmittel DMF¹⁰.

<i>DMF -</i>	<i>A ± s_A</i>	<i>B ± s_B</i>	<i>Datenquelle</i>
n-Butan	0,792	670	[91]
n-Pentan	0,56	620	[91]
n-Hexan	-0,848 ± 0,109	1111 ± 34	[144]
n-Heptan	-0,696 ± 0,133	1137 ± 41	[144]
n-Octan	-1,156 ± 0,124	1358 ± 39	[144]
n-Nonan	-0,619 ± 0,207	1246 ± 64	[144]
n-Decan	-1,433 ± 0,291	1560 ± 92	[144]
n-Undecan	-0,892 ± 0,036	1438 ± 11	[91]
n-Dodecan	-2,011 ± 0,333	1836 ± 104	[91]
Cyclohexan	-0,952 ± 0,213	1017 ± 66	[144]
Methylcyclopentan	0,67	523	[91]
Methylcyclohexan	-1,071 ± 0,155	1112 ± 48	[109]
Ethylcyclohexan	-1,138 ± 0,141	1231 ± 43	[91]
Benzen	-0,130 ± 0,097	152 ± 29	[91]
Toluen	-1,750 ± 0,217	730 ± 66	[91]
Ethylbenzen	-4,684 ± 0,829	1710 ± 252	[91]
Cyclopenten	0,35	343	[91]
Cyclohexen	0,09	496	[91]
Chlorethan	1,03	17	[91]

¹⁰ Weitere 92 Parametersätze (*A*, *B*) wurden für Gemische mit folgenden Lösungsmitteln berechnet: N-Methylpyrrolidon, Ethanol, Anilin, Methanol, Ethylenglycol, Aceton, Diethylenglycol, Benzen, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Wasser. Grundlage waren Daten aus [145].

Tab. A9: Temperaturabhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten unterschiedlicher Stoffe im Lösungsmittel NMC.

<i>NMC -</i>	<i>A ± s_A</i>	<i>B ± s_B</i>	<i>Datenquelle</i>
n-Butan	-2,6	1310	[91]
n-Pentan	-0,096 ± 0,124	559 ± 39	[144]
n-Hexan	-0,111 ± 0,072	607 ± 22	[144]
n-Heptan	-0,260 ± 0,114	683 ± 36	[144]
n-Octan	-0,676 ± 0,393	841 ± 126	[91]
n-Nonan	-0,306 ± 0,144	780 ± 44	[91]
n-Decan	-0,324 ± 0,210	832 ± 64	[91]
n-Undecan	-0,599 ± 0,326	961 ± 101	[91]
n-Dodecan	-0,45	958	[91]
Cyclopentan	0,17	373	[91]
Cyclohexan	-0,598 ± 0,253	613 ± 79	[91]
Cycloheptan	-0,281 ± 0,192	524 ± 60	[91]
Methylcyclopentan	-0,110 ± 0,275	471 ± 86	[91]
Methylcyclohexan	-0,269 ± 0,125	561 ± 39	[144]
Ethylcyclohexan	-0,82	761	[91]
Benzen	1,890 ± 0,494	-616 ± 157	[91]
Toluen	-0,248 ± 0,684	117 ± 217	[91]
Ethylbenzen	1,565 ± 1,893	-414 ± 607	[91]
Chlorethan	-0,83	264	[91]

Tab. A10: NRTL-Modellparameter zur Abschätzung der Trenneffekte im 5-Stoffgemisch Aceton (1) – Ethanol (2) – Butanol (3) – 2-Ethylhexanol (4) – Wasser (5) ($[\Delta g_{ij}] = \text{J/Mol}$).

<i>System</i>	<i>Parameter*</i>	$[A_{ij}, \alpha]^C$	$[A_{ij}, \alpha]^{TC}$	$[A_{ij}, \alpha]^{T2}$
1 - 2	Δg_{12}	1246,00	-9,454	0,01044
	Δg_{21}	1478,10	-2,707	-0,01333
	α	0,48964	2,44E-003	-1,97E-005
1 - 3	Δg_{13}	1403,41	-15,468	0,08396
	Δg_{31}	1383,02	-5,406	-0,03891
	α	0,42830	0	0
1 - 4	Δg_{14}	2569,31	-15,15	0,13237
	Δg_{41}	781,20	-16,48	-0,02057
	α	0,4	0	0
1 - 5	Δg_{15}	3330,93	-6,529	-0,06110
	Δg_{51}	3069,20	19,105	0,01689
	α	0,56599	-2,38E-003	1,01E-005
2 - 3	Δg_{23}	984,75	3,294	-0,02393
	Δg_{32}	-712,49	-2,510	0,01041
	α	0,4	0	0
2 - 4	Δg_{24}	2479,10	7,408	-0,05323
	Δg_{42}	-1213,62	-3,893	-0,00001
	α	0,4	1,35E-004	-4,63E-007
2 - 5	Δg_{25}	303,23	5,759	-0,08253
	Δg_{52}	2917,23	24,067	-0,00773
	α	0,4	0	0
3 - 4	Δg_{34}	1154,5	3,954	-0,01698
	Δg_{43}	-811,02	-2,829	0,00430
	α	0,4	0	0
3 - 5	Δg_{35}	-2554,14	0	0
	Δg_{53}	12321,40	0	0
	α	0,2	0	0
4 - 5	Δg_{45}	3576,60	0	0
	Δg_{54}	30842,10	0	0
	α	0,2	0	0

* Die temperaturabhängigen Parameter der homogenen Teilsysteme werden aus Modified UNIFAC-generierten G^E -Daten im Temperaturintervall von ca. (270 bis 370) K erhalten. Die Parameter der heterogenen Teilsysteme (3 - 5) und (4 - 5) werden mit experimentellen Löslichkeiten bei 294 K (PHUNG [95]) berechnet.

A5. Abbildungen

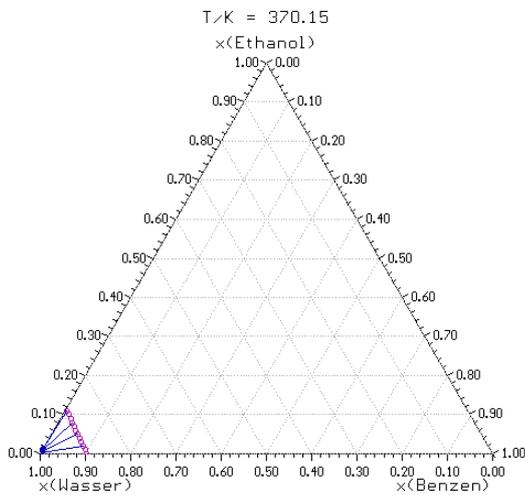


Abb. A5: VLE 3 K unterhalb der Siedetemperatur von Wasser.

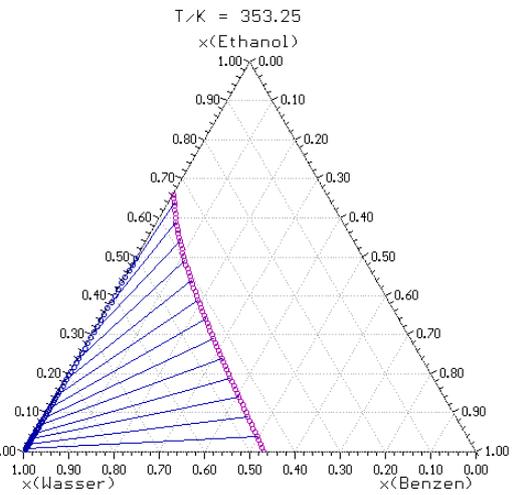


Abb. A6: VLE bei der Siedetemperatur von Benzen.

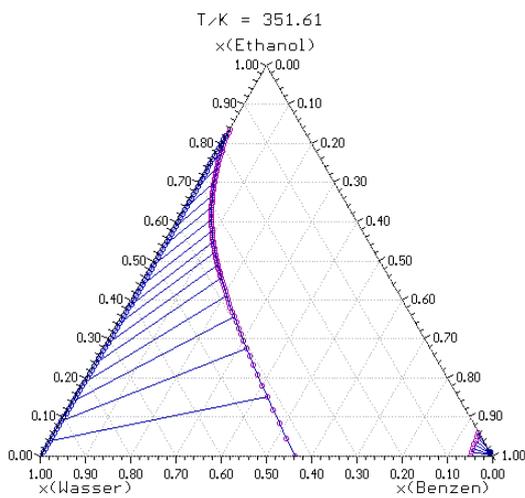


Abb. A7: VLE bei der Siedetemperatur von Ethanol.

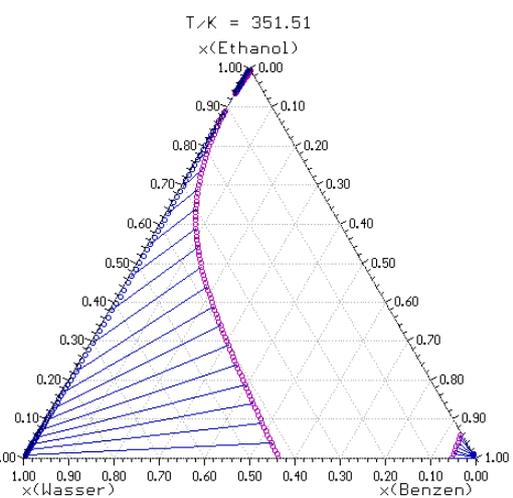


Abb. A8: VLE bei der azeotropen Temperatur des Randsystems Wasser - Ethanol.

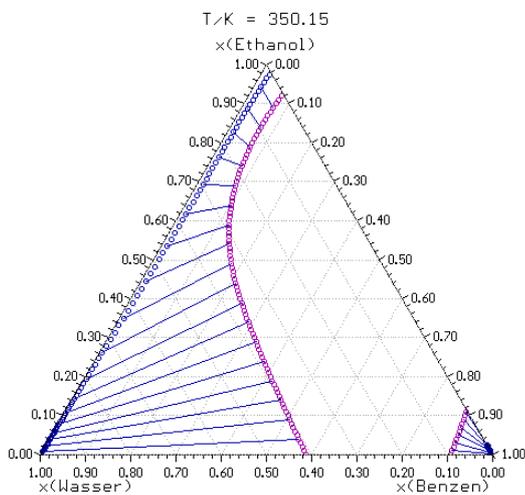


Abb. A9: a) VLE zwischen Azeotrop Wasser - Ethanol und Heteroazeotrop Wasser - Benzen.

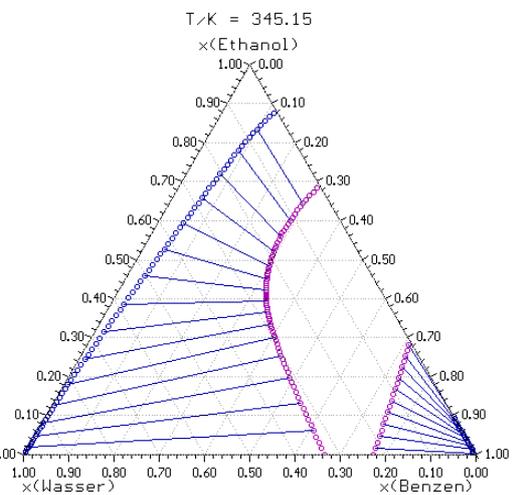


Abb. A10: b) VLE zwischen Azeotrop Wasser - Ethanol und Heteroazeotrop Wasser - Benzen.

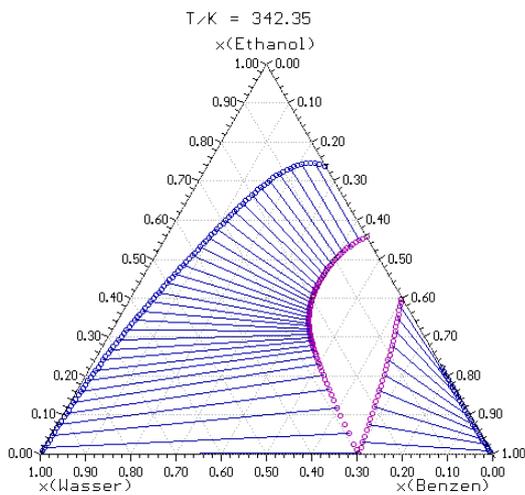


Abb. A11: VLE und VLLE bei der heteroazeotropen Temperatur des Randsystems Wasser - Benzen.

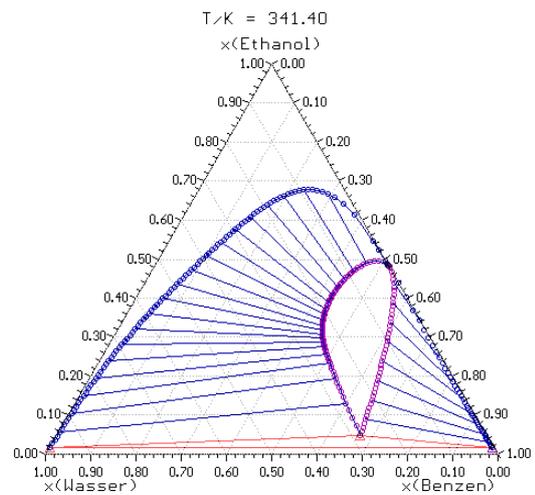


Abb. A12: LLE, VLE und VLLE bei der azeotropen Temperatur des Randsystems Ethanol - Benzen.

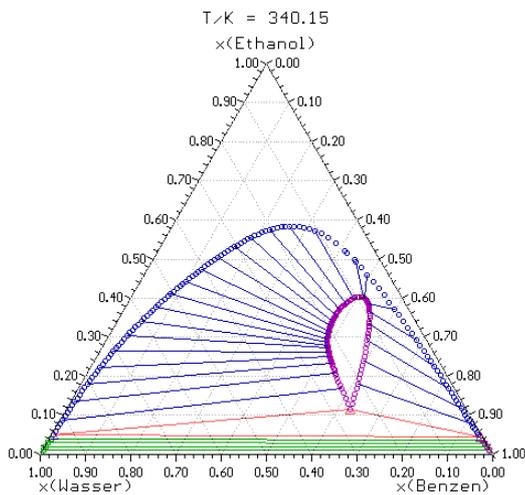


Abb. A13: LLE, VLLE und sich vom Randsystem Ethanol - Benzen ablösendes VLE.

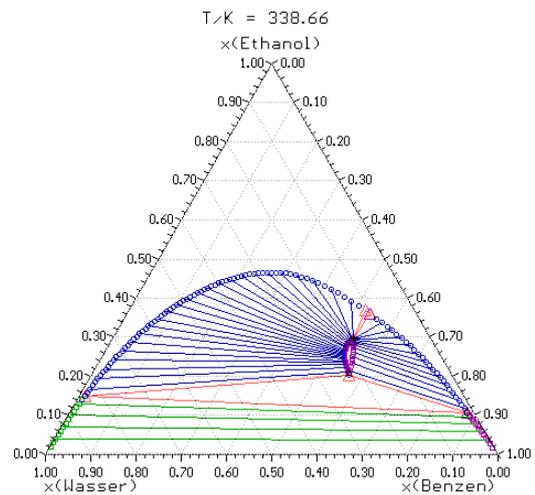


Abb. A14: Ausbildung eines zweiten VLLE mit aufgesetztem LLE im kritischen Punkt.

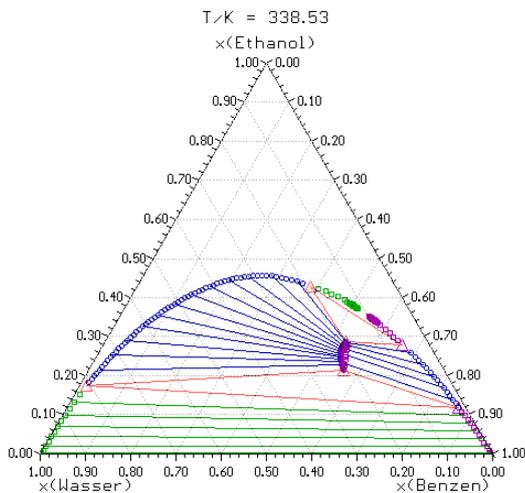


Abb. A15: a) Vergrößerung der ausgebildeten VLLE und LLE bei simultaner Verkleinerung der VLE-Bereiche.

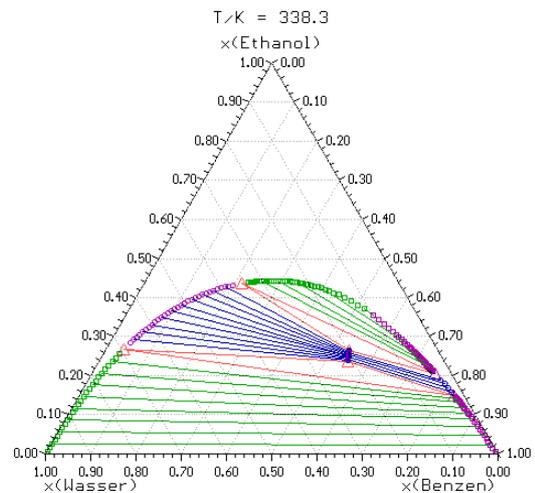


Abb. A16: b) Vergrößerung der ausgebildeten VLLE und LLE bei simultaner Verkleinerung der VLE-Bereiche.

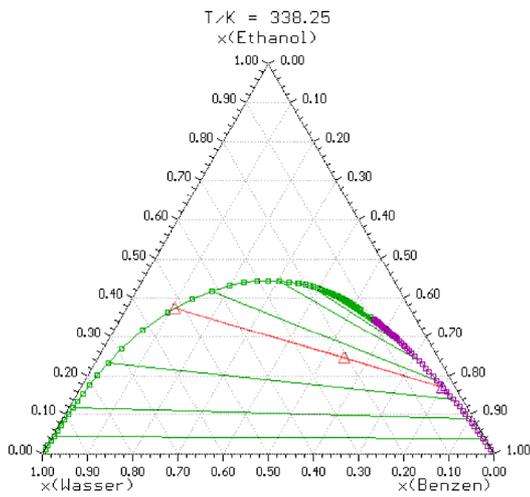


Abb. A17: Verschmelzung der VLLE im Temperaturminimum des ternären Heteroazeotrops.

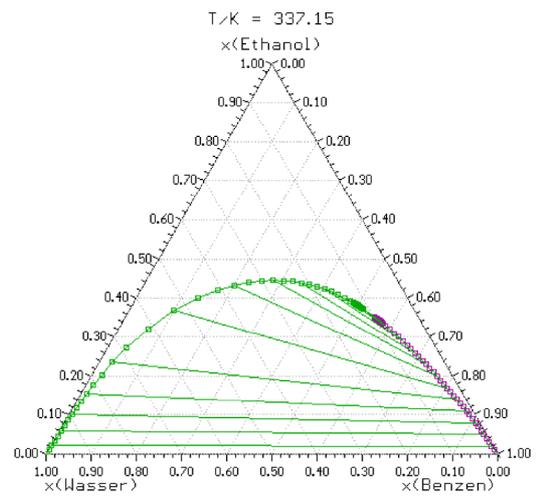


Abb. A18: LLE unterhalb des Temperaturminimums des ternären Heteroazeotrops.

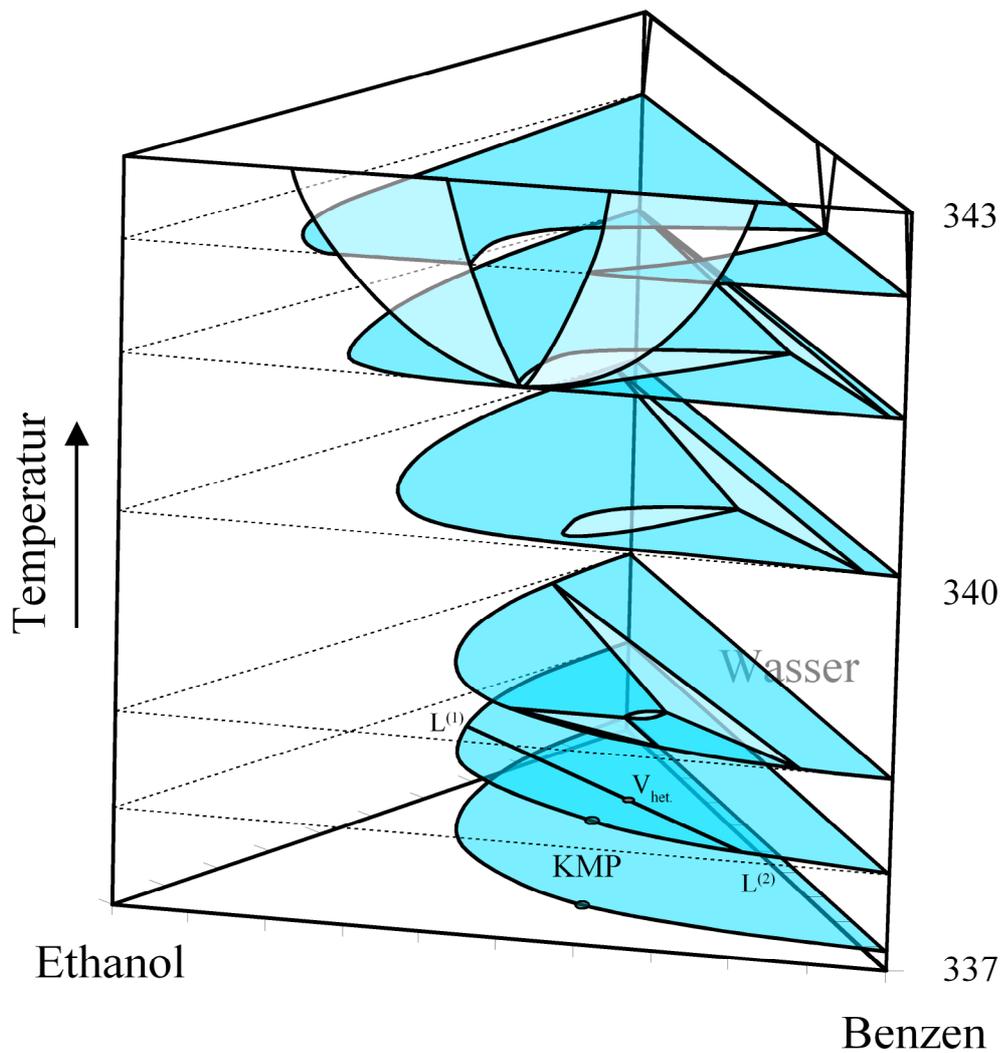


Abb. A19: Prismatische Darstellung von Temperaturschnitten durch das heteroazeotrope System Wasser - Ethanol - Benzen.

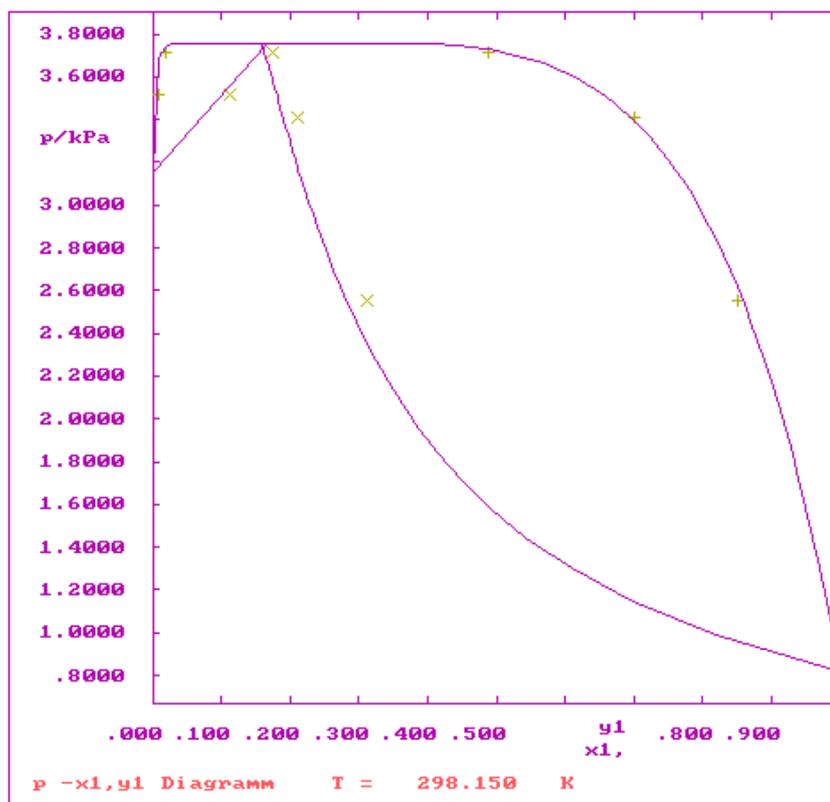


Abb. A20: Vorhersage des VLE aus VLLE-Daten für das System Butan-1-ol - Wasser bei 298 K.

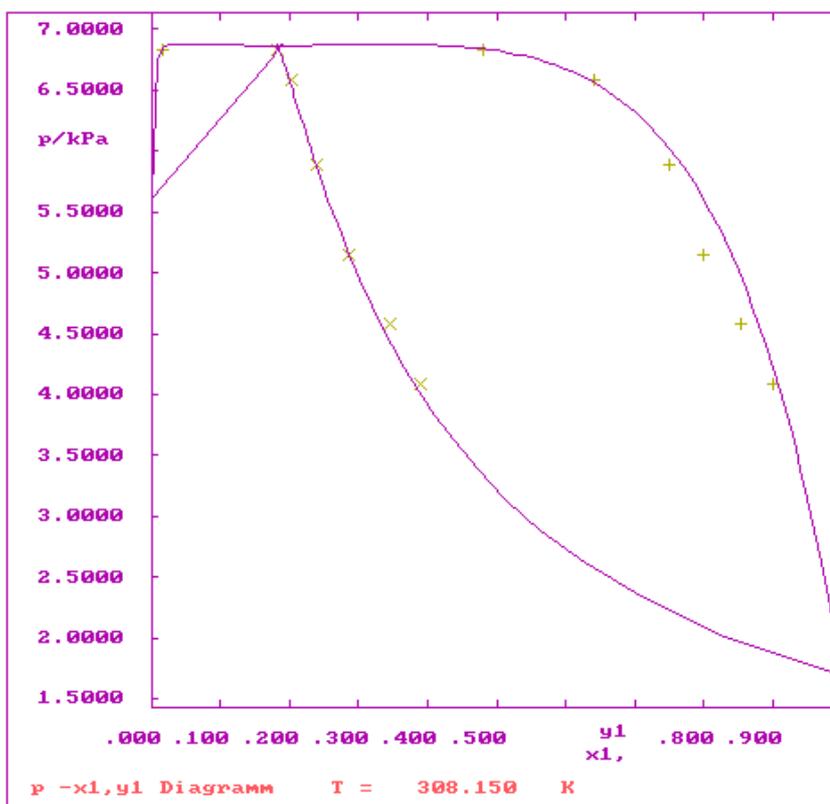


Abb. A21: Vorhersage VLE aus VLLE-Daten für das System Butan-1-ol - Wasser bei 308 K.

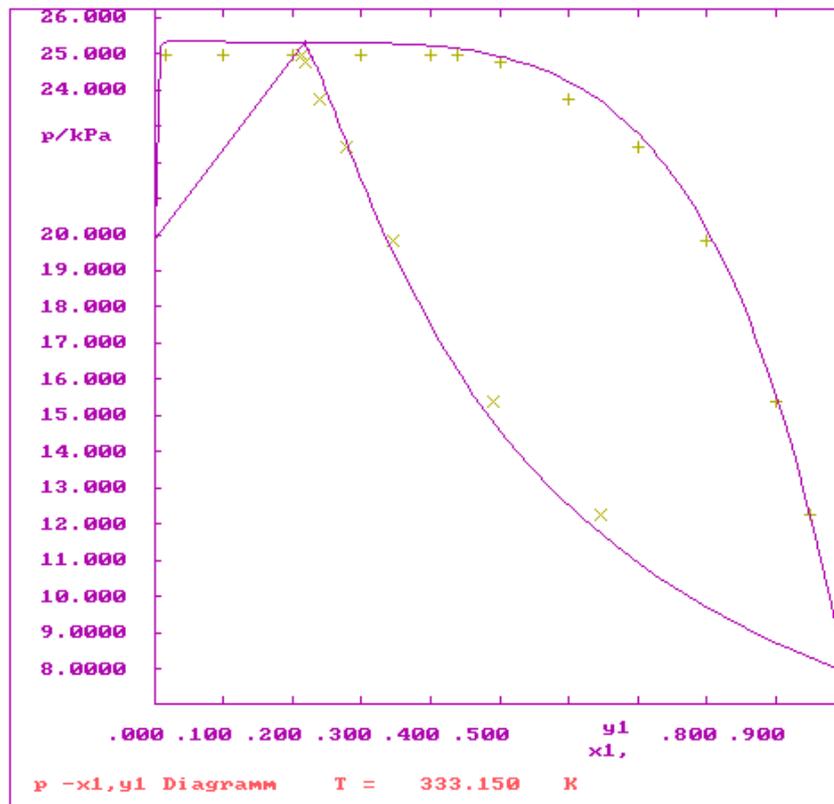


Abb. A22: Vorhersage VLE aus VLLE-Daten für das System Butan-1-ol – Wasser bei 333 K.

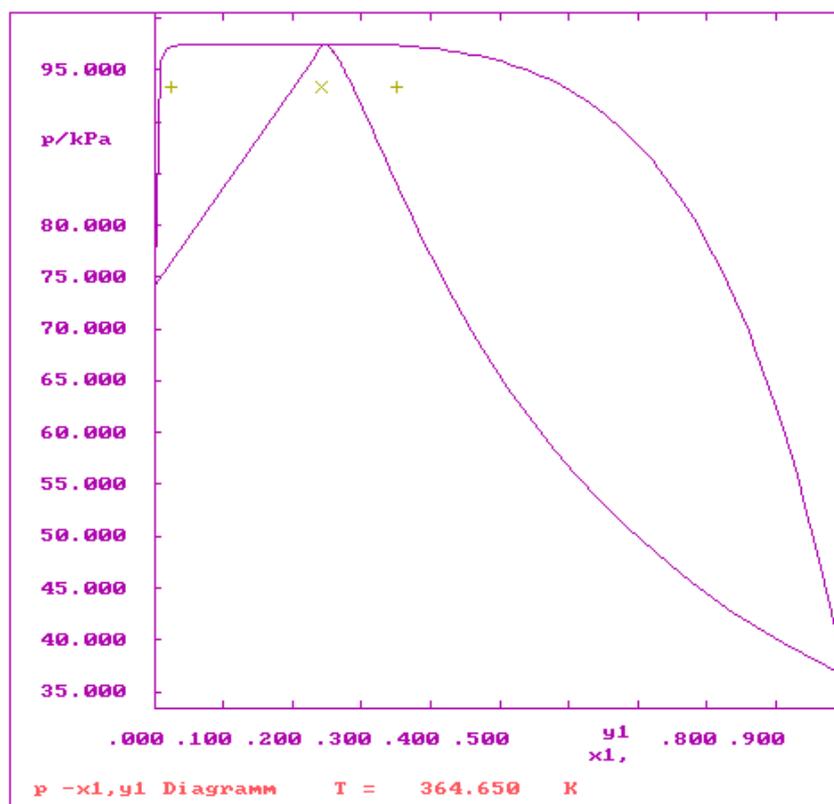


Abb. A23: Vorhersage VLE aus VLLE-Daten für das System Butan-1-ol – Wasser bei 364 K.

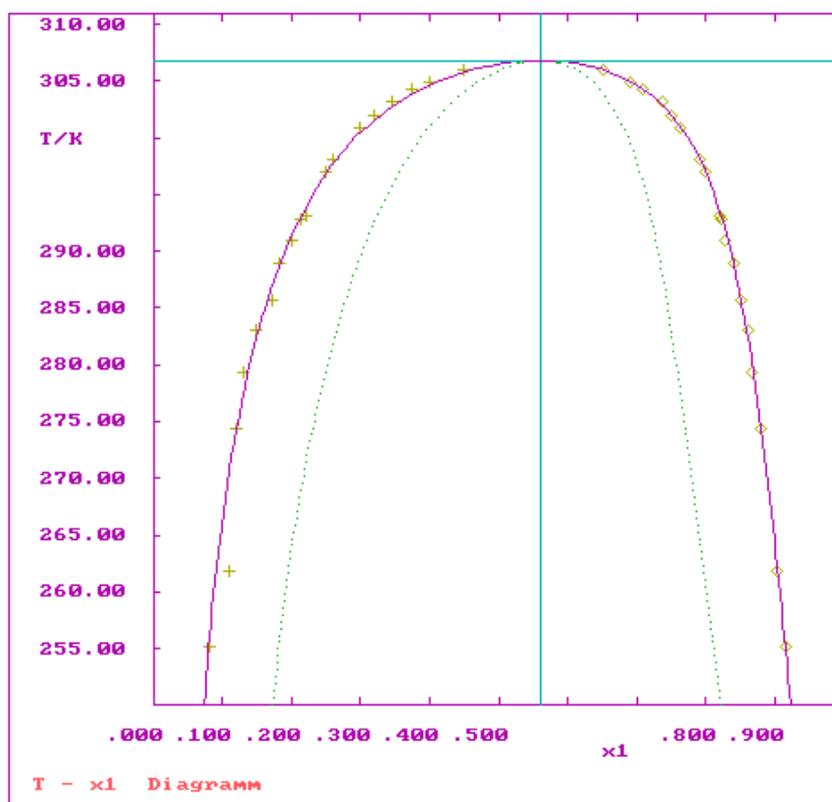


Abb. A24: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Hexan für die Beschreibung des LLE.

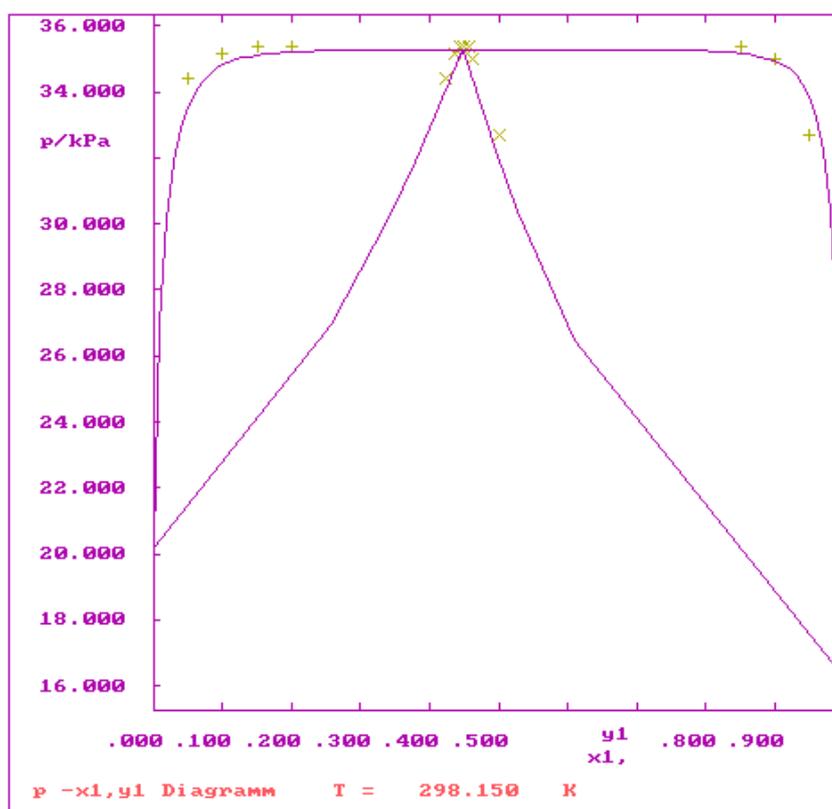


Abb. A25: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Hexan für die Beschreibung des VLE bei 298 K.

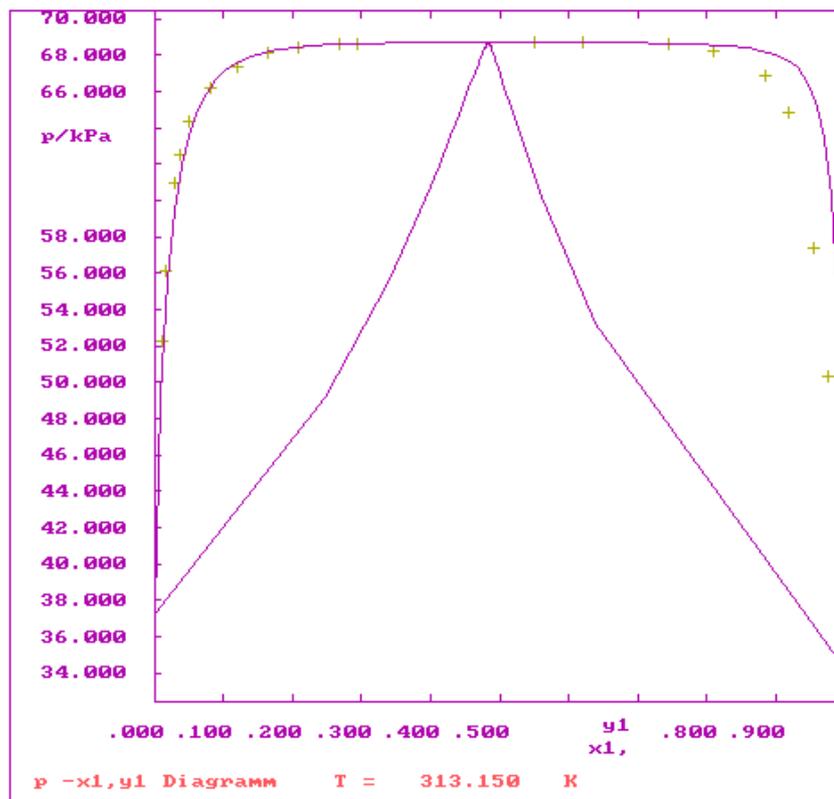


Abb. A26: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Hexan für die Beschreibung des VLE bei 313 K.

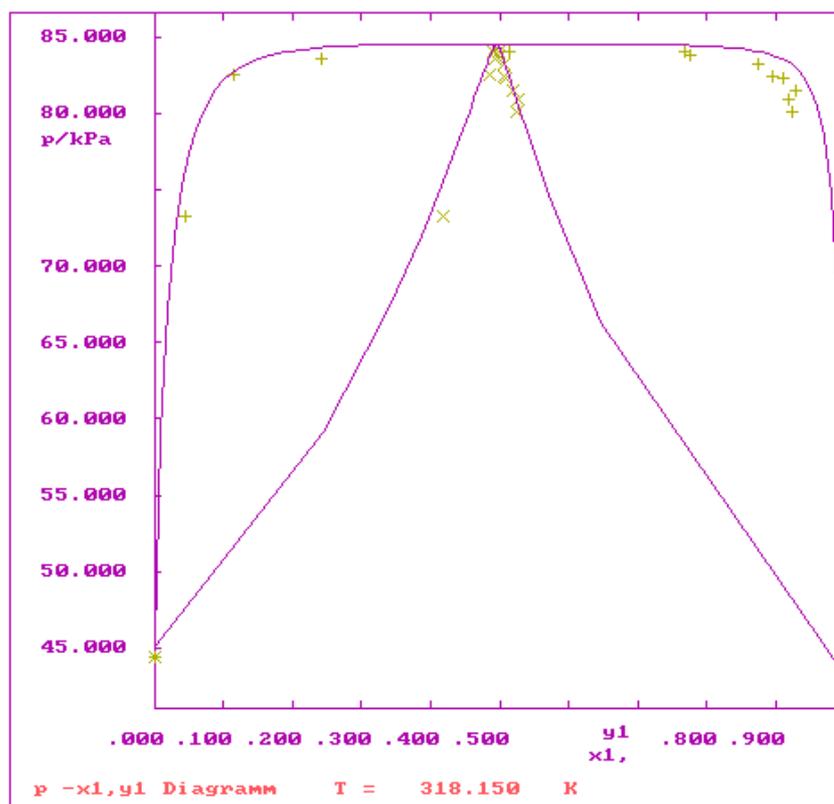


Abb. A27: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Hexan für die Beschreibung des VLE bei 318 K.

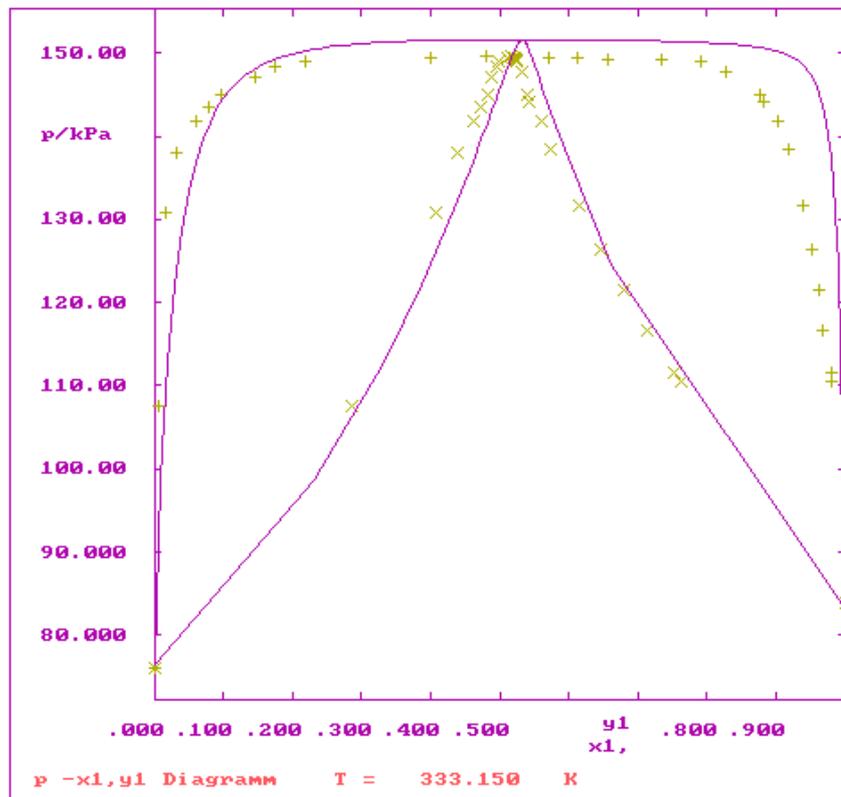


Abb. A28: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Hexan für die Beschreibung des VLE bei 333 K.

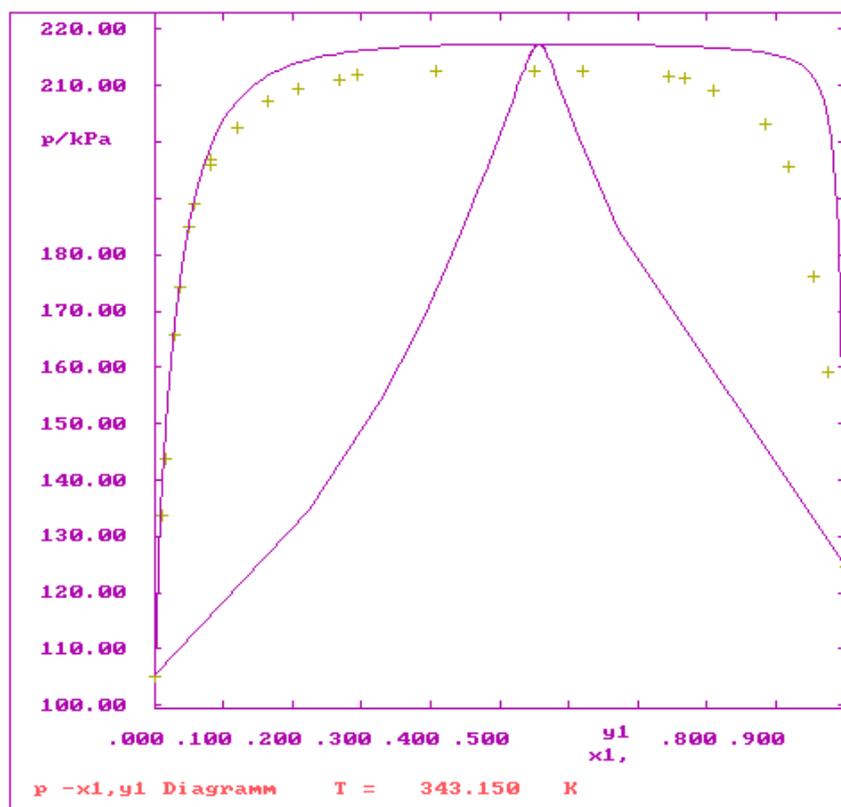


Abb. A29: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Hexan für die Beschreibung des VLE bei 343 K.

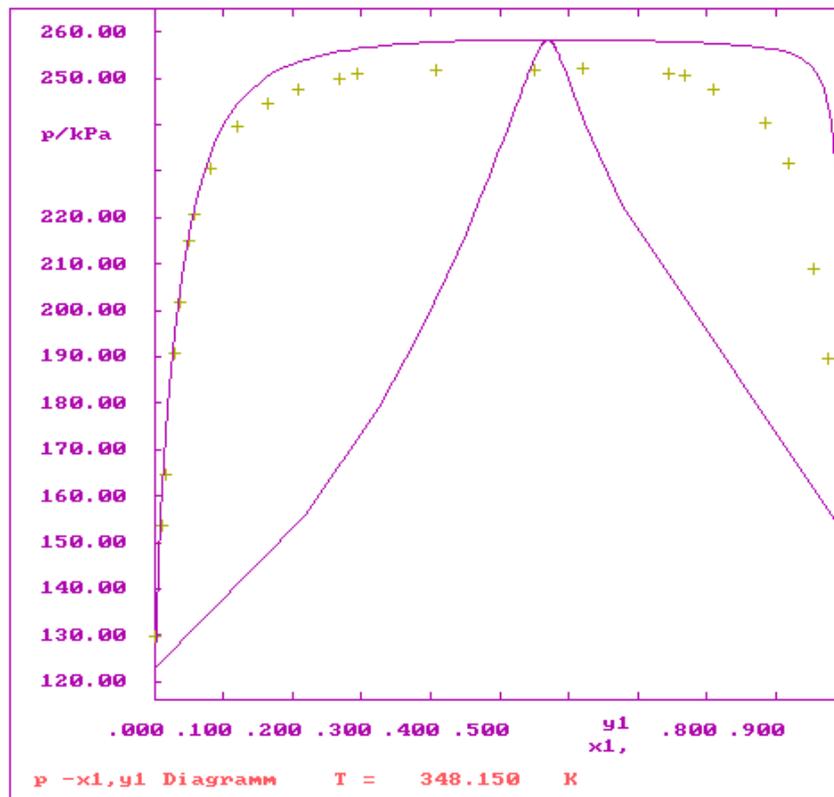


Abb. A30: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Hexan für die Beschreibung des VLE bei 348 K.

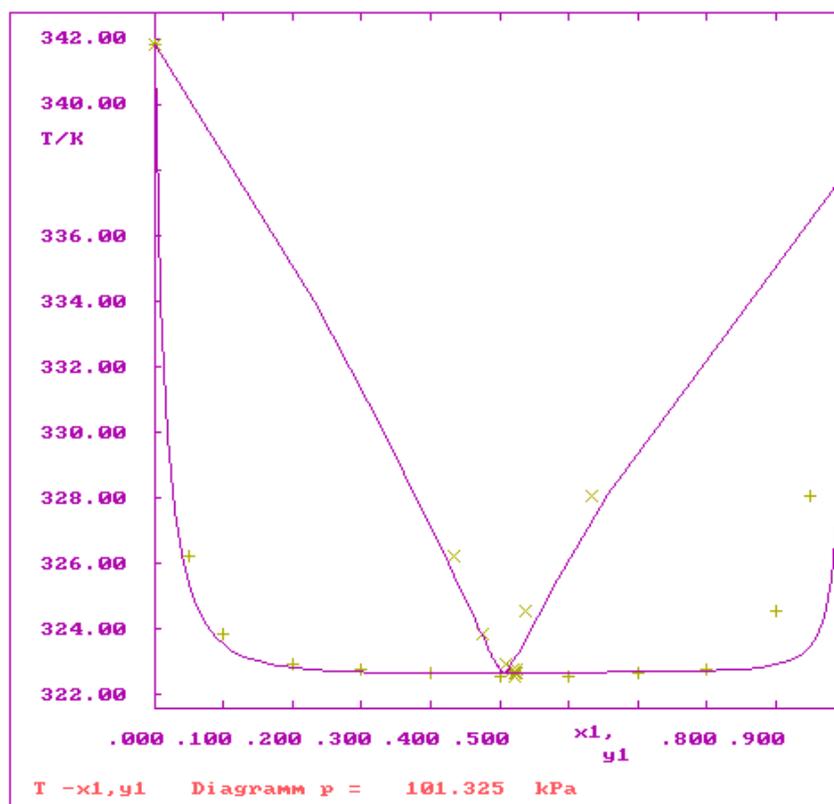


Abb. A31: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Hexan für die Beschreibung des VLE bei 101.3 kPa.

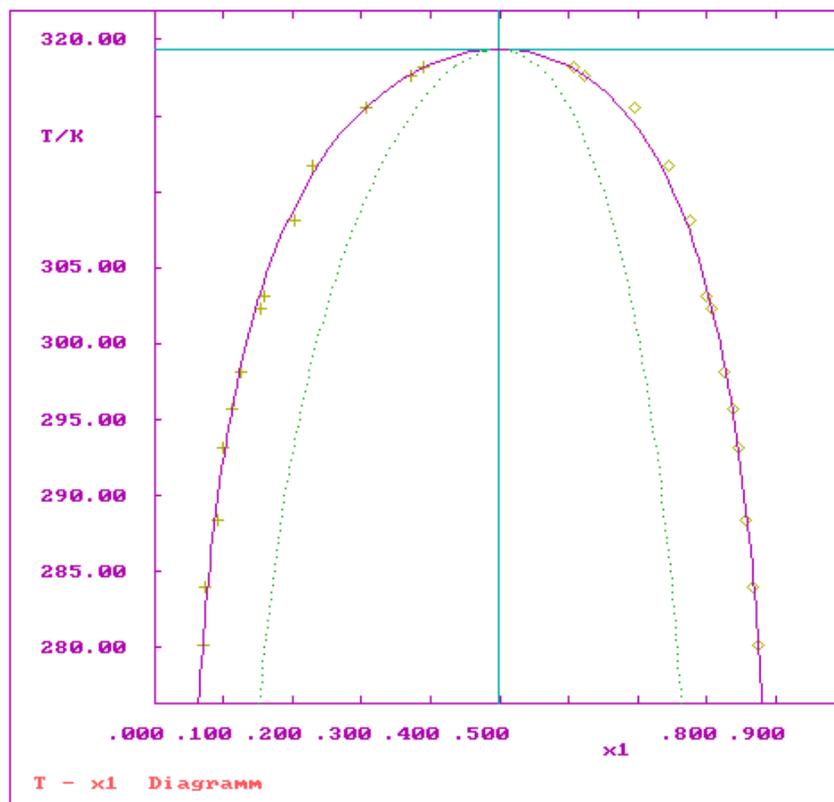


Abb. A32: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Cyclohexan für die Beschreibung des LLE.

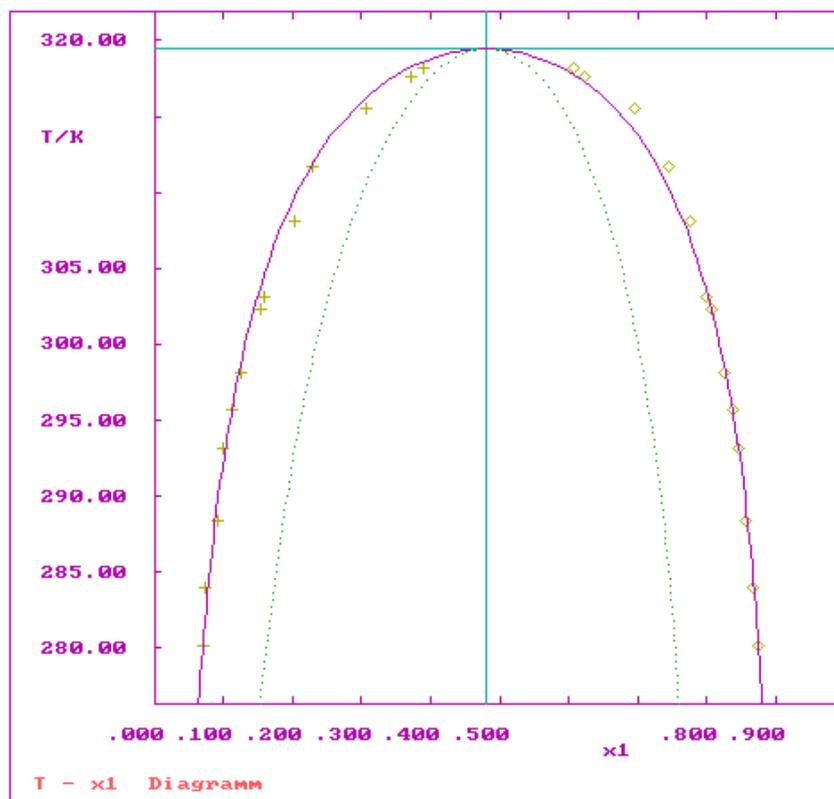


Abb. A33: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE-, VLE- und H^E-Daten im System Methanol – Cyclohexan für die Beschreibung des LLE.

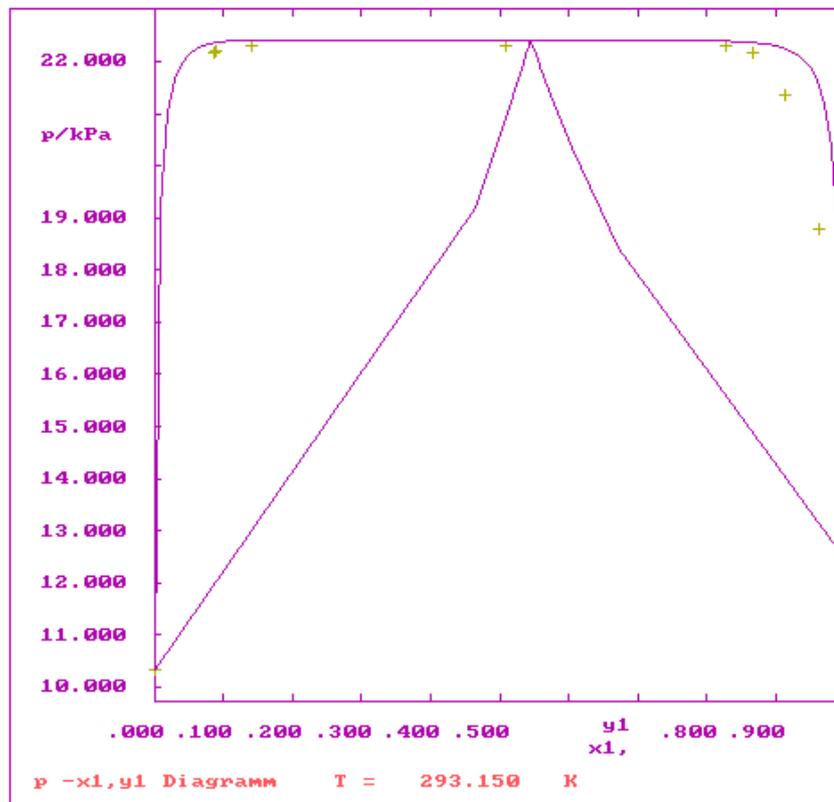


Abb. A34: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Cyclohexan für die Beschreibung des VLE bei 293 K.

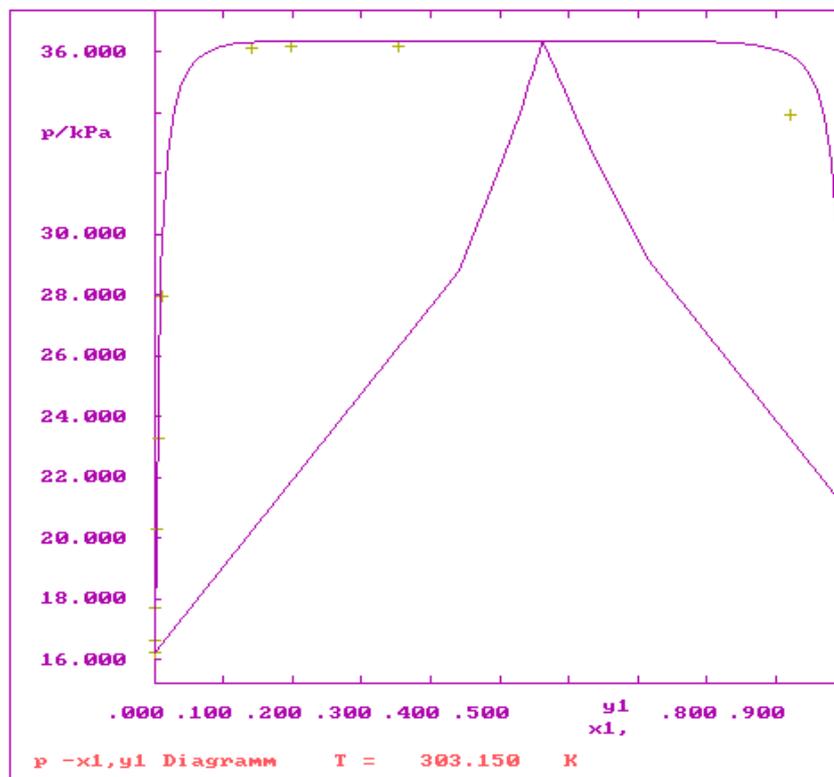


Abb. A35: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Cyclohexan für die Beschreibung des VLE bei 303 K.

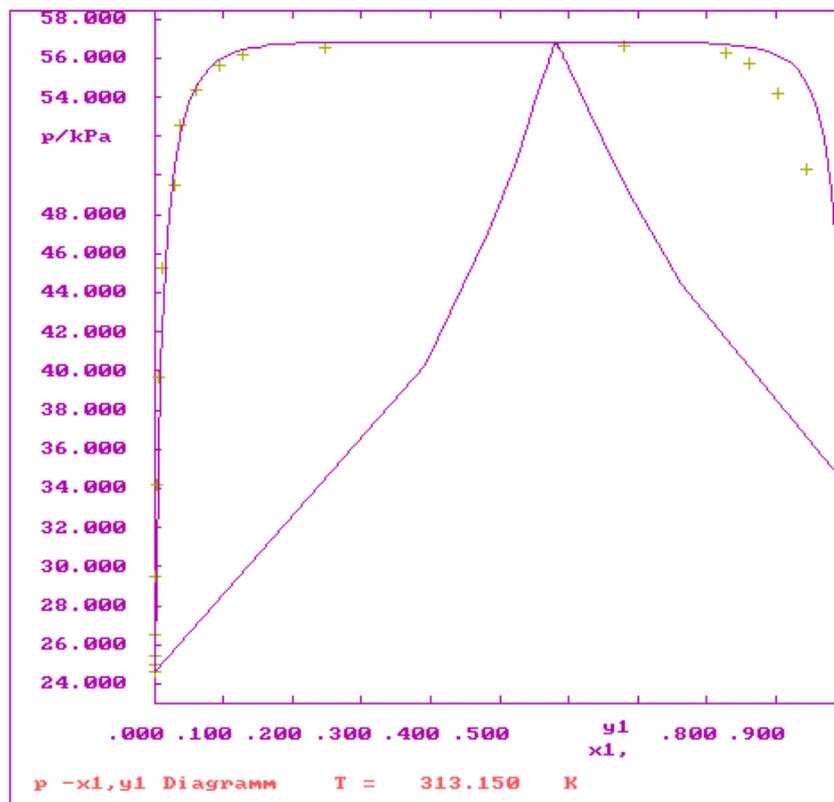


Abb. A36: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Cyclohexan für die Beschreibung des VLE bei 313 K.

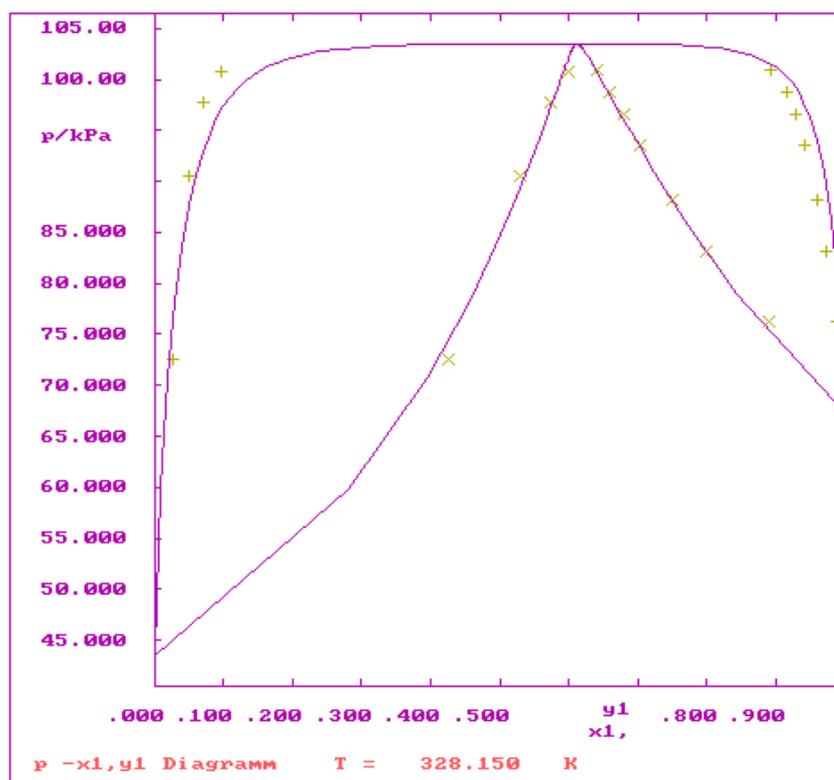


Abb. A37: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Methanol – Cyclohexan für die Beschreibung des VLE bei 328 K.

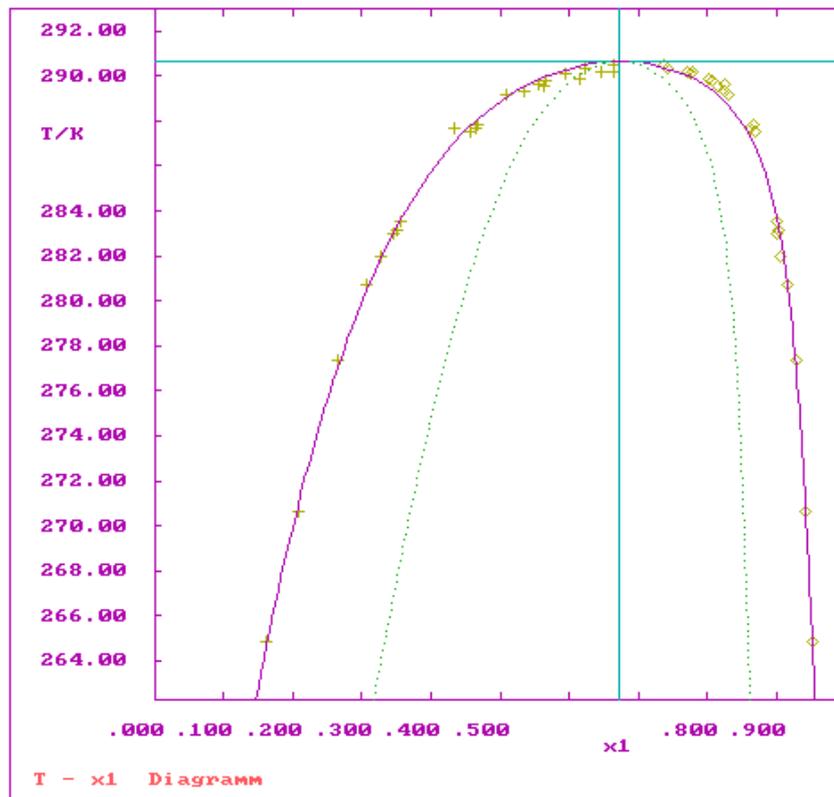


Abb. A38: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Cyclohexan - NMP für die Beschreibung des LLE und Vergleich mit experimentellen Löslichkeitsdaten [89].

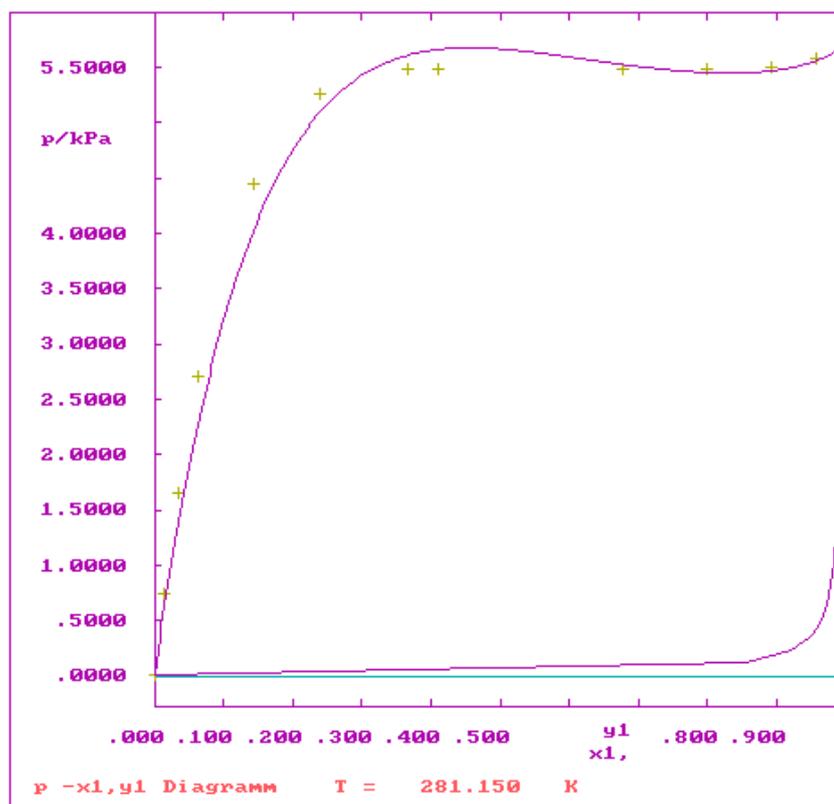


Abb. A39: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Cyclohexan - NMP für die Beschreibung des VLE bei 281 K und Vergleich mit experimentellen p - x -Daten [90].

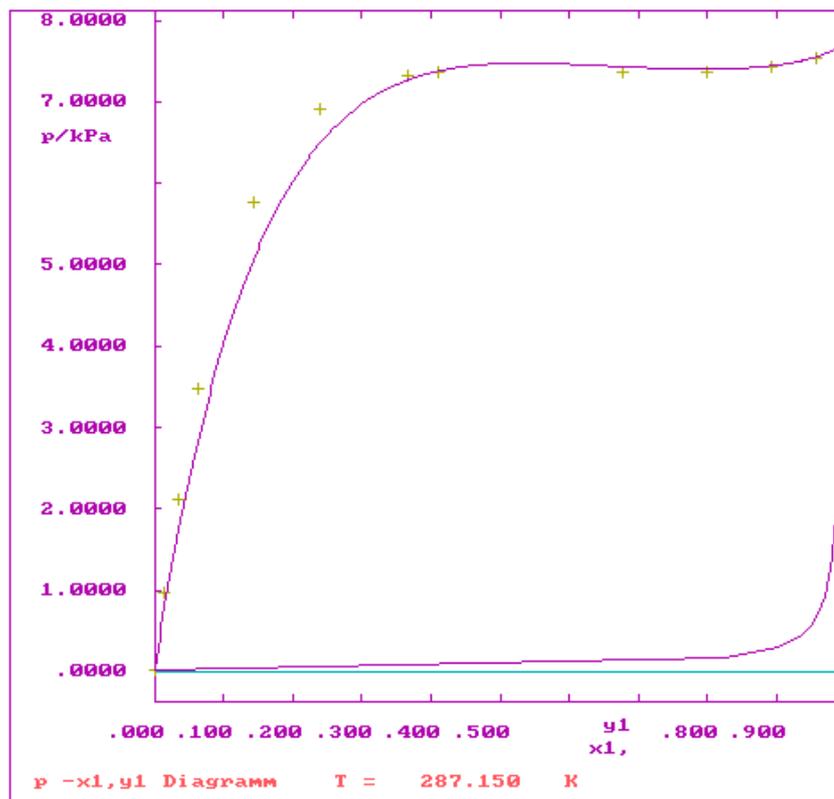


Abb. A40: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Cyclohexan - NMP für die Beschreibung des VLE bei 287 K und Vergleich mit experimentellen p - x -Daten [90].

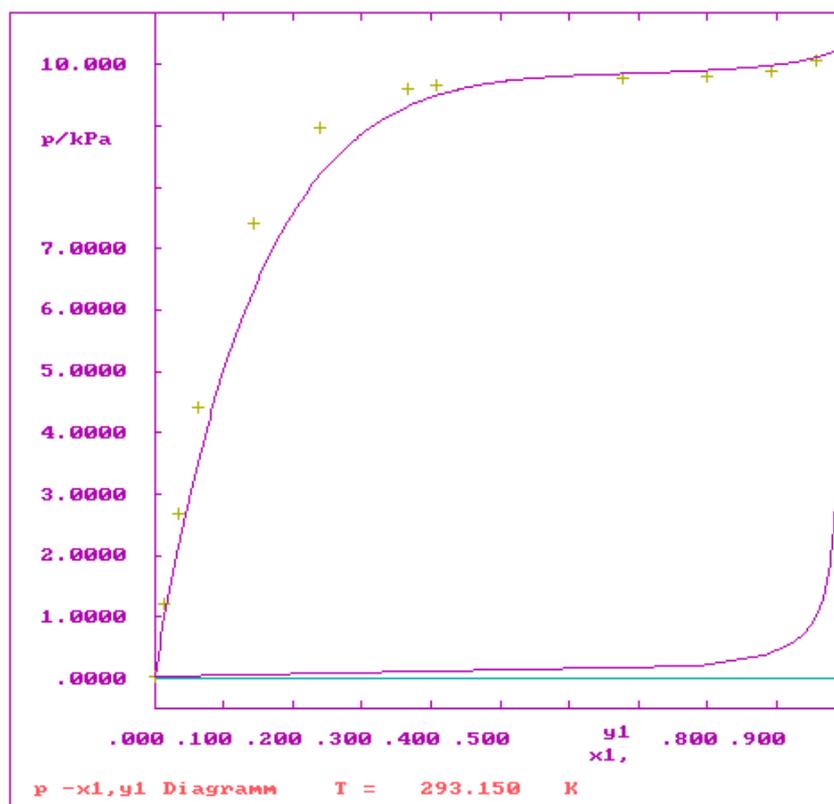


Abb. A41: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Cyclohexan - NMP für die Beschreibung des VLE bei 281 K und Vergleich mit experimentellen p - x -Daten [90].

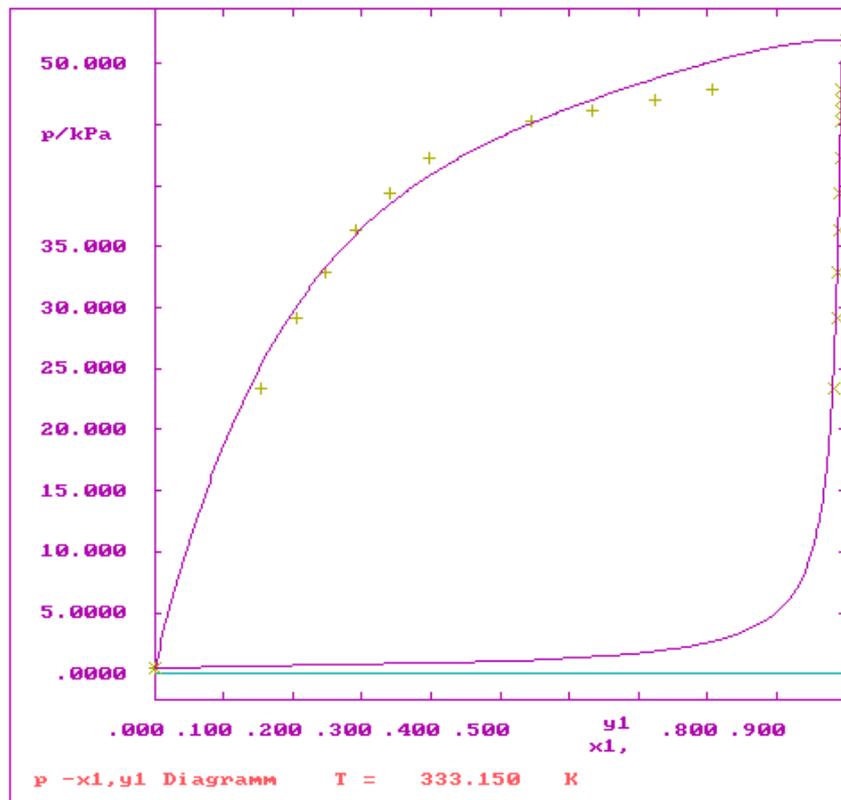


Abb. A42: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Cyclohexan - NMP für die Beschreibung des VLE bei 333 K und Vergleich mit experimentellen p - x -Daten [91].

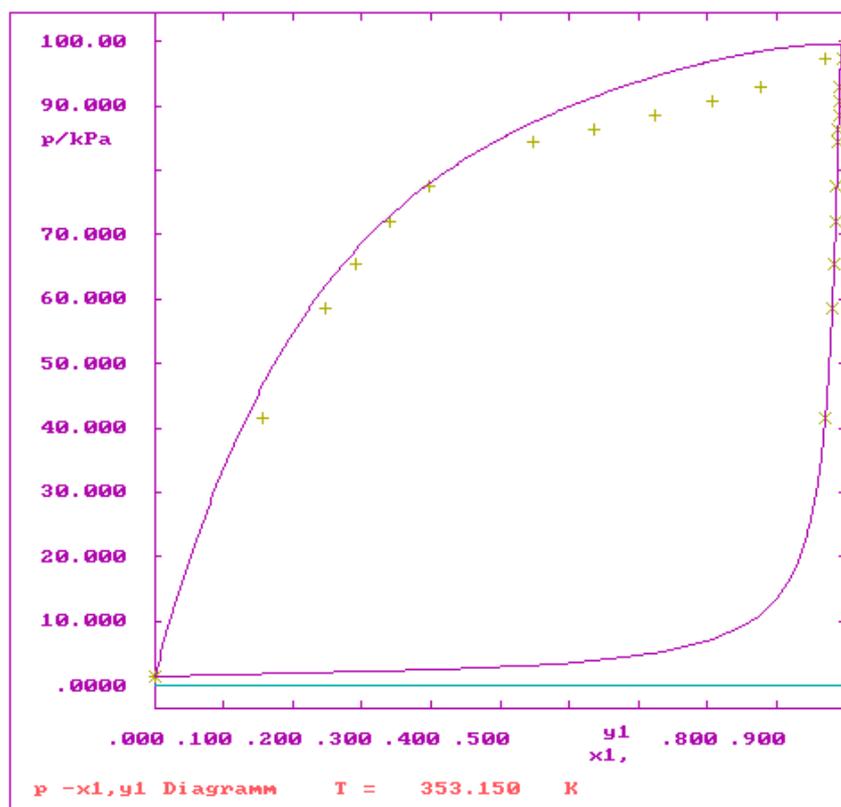


Abb. A43: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE- und VLE-Daten im System Cyclohexan - NMP für die Beschreibung des VLE bei 353 K und Vergleich mit experimentellen p - x -Daten [91].

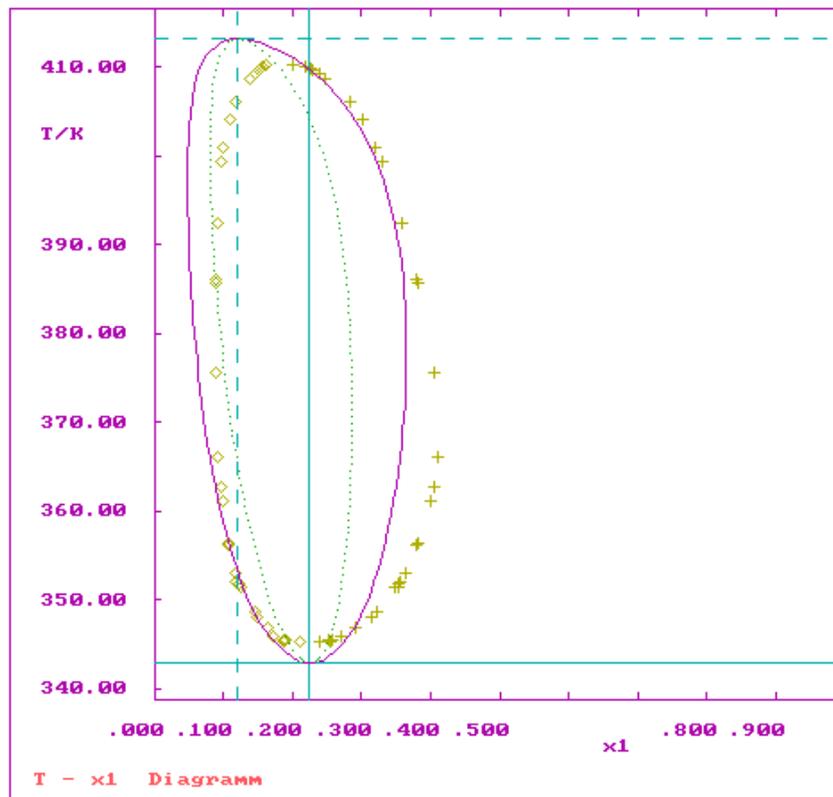


Abb. A44: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE-, VLE- und H^E -Daten im System THF – Wasser für die Beschreibung des LLE.

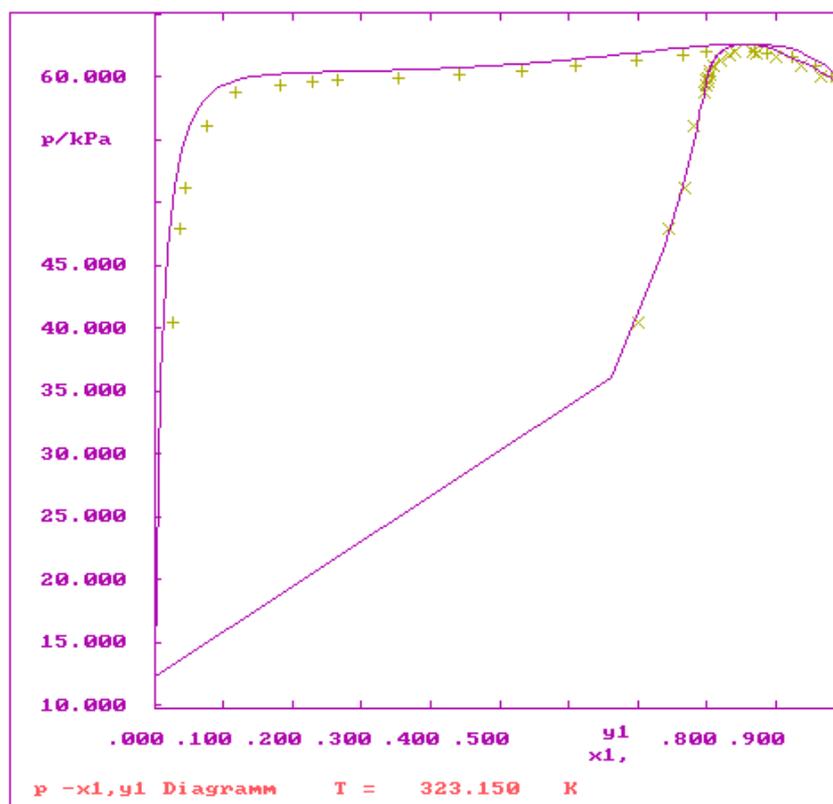


Abb. A45: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE-, VLE- und H^E -Daten im System THF – Wasser für die Beschreibung des VLE bei 323 K.

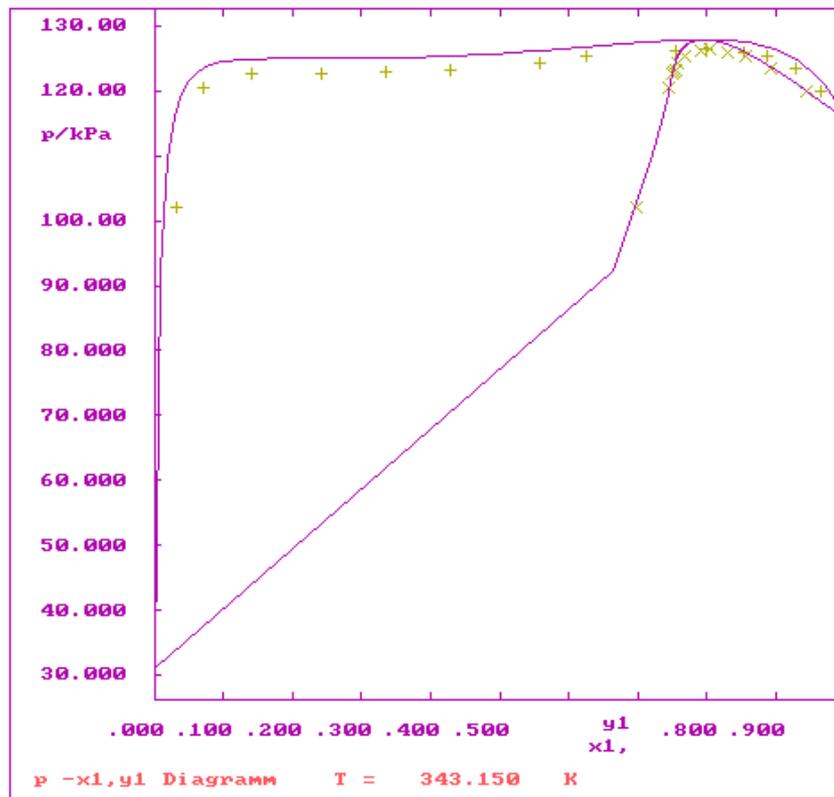


Abb. A46: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE-, VLE- und H^E -Daten im System THF – Wasser für die Beschreibung des VLE bei 343 K.

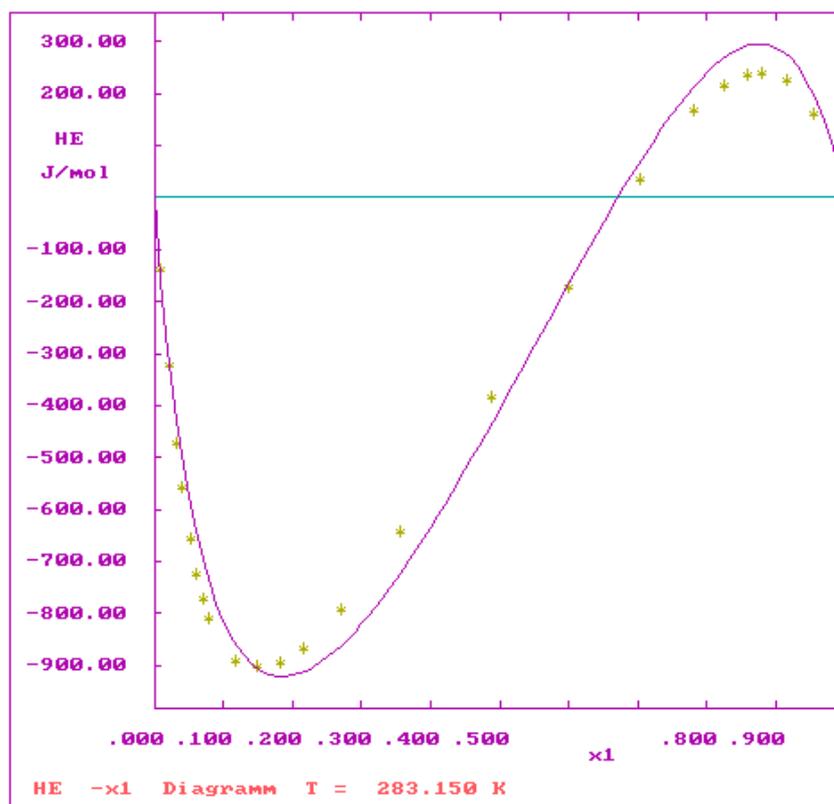


Abb. A47: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE-, VLE- und H^E -Daten im System THF – Wasser für die Beschreibung von H^E bei 283 K.

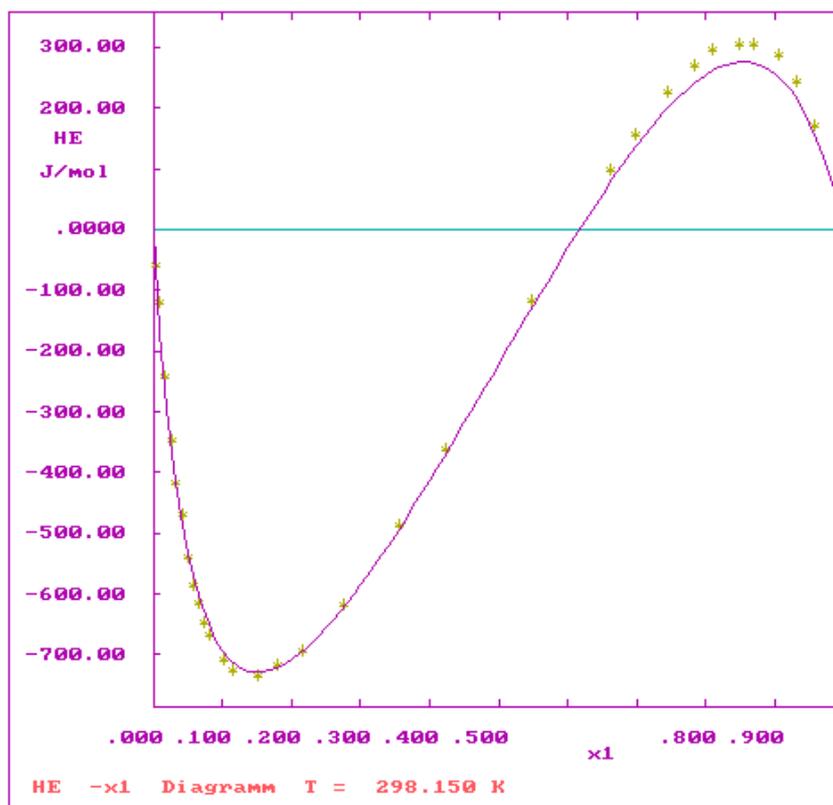


Abb. A48: Ergebnis der gemeinsamen Regression von LLE-, VLE- und H^E -Daten im System THF – Wasser für die Beschreibung des VLE bei 298 K.

A6. Programm- und Bibliotheksverzeichnis

REIN V 1.1 - FORTRAN-Bibliothek zur Berechnung von Reinstoffdaten¹¹

Programmiersprache: FORTRAN

Plattform: unabhängig (DOS, UNIX)

Mit dieser Bibliothek werden Routinen für die Berechnung von Reinstoffdaten bereitgestellt. Vorrangig erfolgt die Implementierung von Berechnungsmethoden, die im Zusammenhang mit Phasengleichgewichtsberechnungen benötigt werden. Die Routinen basieren auf Korrelationsansätzen und Zustandsgleichungen. In der Regel existieren deshalb mehrere Berechnungsmöglichkeiten für eine Stoffeigenschaft. Folgende Eigenschaften können berechnet werden:

- Zustandsgleichungsparameter, deren 1. und 2. Ableitung nach T
- Fugazitätskoeffizienten, deren 1. und 2. Ableitung nach T , 1. Ableitung nach p
- Idealgasanteile thermodynamischer Zustandsfunktionen (c_p , H , S , G , V)
- Residualanteile thermodynamischer Zustandsfunktionen (c_p , H , S , G , V)
- Flüssigkeitsdichte/ -volumen
- Dampfdruck und Temperaturabhängigkeit
- Siedetemperatur
- Kompressibilitätsfaktor
- Wärmekapazität
- Verdampfungsenthalpie
- Löslichkeitsparameter
- polarer und unpolarer Anteil des Löslichkeitsparameters

Neben den Methoden zur Berechnung von Stoffeigenschaften, liefert die Bibliothek grundlegende Datenstrukturen für die Handhabung von Gleichgewichtsdaten in FORTRAN-Programmen, sowie eine FORTRAN-Schnittstelle zur Reinstoffdatenbank MDB [43].

MISCH V 1.1 - FORTRAN-Bibliothek zur Berechnung von Gemischdaten¹¹

Programmiersprache: FORTRAN

Plattform: unabhängig (DOS, UNIX)

Mit dieser Bibliothek werden Routinen zur Berechnung von Gemischdaten bereitgestellt. Es werden unterschiedliche Berechnungsmethoden berücksichtigt, die auf Verwendung von Gruppenbeitrags- und Korrelationsmethoden, sowie von Zustandsgleichungen beruhen. Für folgende Gemischdaten werden Berechnungsroutinen angeboten:

- Aktivitätskoeffizienten, Grenzaktivitätskoeffizienten
 - G^E -Modelle: NRTL, UNIQUAC, WILSON (+PORTER)
 - Gruppenbeitragsmethoden : Original UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund, Lungby), Original LLE-UNIFAC, Modified LLE-UNIFAC (Berkeley)
- Fugazitätskoeffizienten
 - EOS-Modelle: VAN DER WAALS, BERTHELOT, REDLICH/KWONG, REDLICH/KWONG/SOAVE, PENG/ROBINSON, PENG/ROBINSON/STRYJEK/VERA, 3C-EOS (ZIELKE/LEMPE), 3C-EOS (JI/LEMPE)

¹¹ Berechnungsgleichungen und Quellcode bezüglich Zustandsgleichungen: ZIELKE [148].

- Mischungsregeln: VAN DER WAALS (arithmetisches/geometrisches Mittel), generalisiert G^E -NRTL, generalisierte G^E -modified-NRTL, VAN LAAR, REDLICH/KISTER, generalisiert G^E -WILSON)
- Gemischparameter, sowie deren Ableitungen nach n_i und T
- Idealanteile von Mischungsfunktionen (c_p, H, S, G, V)
- Allgemeiner Exzeßanteil Z^E von Mischungsfunktionen aus den Residualanteilen
- Allgemeine Mischungsfunktion Z^M aus Ideal- und Exzeßanteil
- Partielle molare Größe Z_i einer Zustandsfunktion aus Idealgasanteil, Idealanteil und der Residualfunktion
- Gemisch- (Gesamt-) funktion aus den partiellen molaren Größen einer Zustandsfunktion
- kritische Mischungstemperatur
 - Vorausberechnung auf Basis des modifizierten HSF-Modells
 - Vorausberechnung auf Basis von Grenzaktivitätskoeffizienten
 - Vorausberechnung auf Basis des WEIMER/PRAUSNITZ-Modells

Weiterhin werden grundlegende Dateioperationen zum Lesen und Speichern von Datensätzen für Gemischdaten (Parametersätze G^E -, EOS-Modelle) bereitgestellt.

POLPERT V 1.0 - System zur Modellierung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten

Programmiersprache: IF/Prolog 4.1.15.

Bibliotheken: X/IF-Utilities (Universität Dortmund)

Plattform: UNIX

Das System POLPERT ist als Prototyp eines heuristisch-numerischen Systems zur Stoffdatenmodellierung mit dem Schwerpunkt der modellmäßigen Behandlung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten (max. 10 Komponenten, 5 Phasen) einzuordnen. Es dient der interaktiven Koordinierung und automatischen Durchführung notwendiger Arbeitsschritte. Folgende Komplexe der Modellierung können mit dem System bearbeitet werden:

- Vorhersage von Reinstoffdaten
- Vorhersage von Gemischdaten
- Eigenschaftsvorhersage - Abschätzung der Mischbarkeit binärer Systeme
- Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichtsberechnung

POLDBV V 1.0 - DB-Programm zur Verwaltung der Parameter von G^E -Modellen

Programmiersprache: Turbo Pascal V 7.0

Plattform: DOS

Das Programm erlaubt die komfortable Verwaltung (Eingabe, Löschen, Editieren, Suchen) von Parametersätzen unterschiedlicher G^E -Modelle (Tab. A4). Der Anwender wird durch den automatischen Zugriff auf die Synonymdatenbank [43] bei der Suche nach Synonymen und CAS-Nummern unterstützt.

Für jedes G^E -Modell wird eine eigene DB-Datei angelegt. Die Eingabe und Änderung der Parameter kann in unterschiedlicher Dimensionierung erfolgen (cal/mol, J/mol, K, dimensionslos); gespeichert wird generell in Kelvin. Weitere Optionen sind:

- Eigenschaftsvorhersage - Abschätzung der Mischbarkeit binärer Systeme
- Automatische Suche nach LL-Bereichen (Beschreiben die Parameter Entmischungsgebiete?) und Eintrag des Bereichs in das Feld »Bemerkung«.

- Berechnung und grafische Anzeige der 0. bis 6. Ableitung der freien Mischungsenthalpie (NRTL, UNIQUAC, WILSON+PORTER)
- Berechnung und grafische Anzeige von Löslichkeitsdiagrammen ($T - x$) (NRTL, UNIQUAC WILSON + PORTER)
- Ausdruck der Datensätze in Form von Datenblättern
- Konsistenzkontrolle (Automatische Konvertierung von Synonymen, alphabetische Sortierung der Datensätze)

Tab. A11: Struktur der Datensätze der Merseburger-Modellparameter-Datenbanken.

Feldbeschreibung

Namen der Komponenten 1 und 2
CAS-Nr. der Komponenten 1 und 2
Temperaturbereich, in dem die Parameter gültig sind
Quelle
Bemerkung (z. B. nur für VLE; Datenbasis der Parameter)
Erfassungs- (Änderungs-) datum
vier temperaturabhängige Modellparameter (lineare, quadratische, logarithmische T -Funktion)

POLMEPHA V 2.0 - Programm zur Berechnung von Mehrkomponenten-Mehrphasen-Gleichgewichten

Programmiersprache: FORTRAN

Plattform: unabhängig (DOS, UNIX)

POLMEPHA (Berechnung **POL**ynärer **MEhrPHAsen**-Gleichgewichte) ist ein Projekt zur Berechnung komplexer Phasengleichgewichte mit bis zu 10 Komponenten und 5 Phasen. Die UNIX-Version liegt als Kommandozeilenversion vor. Die DOS-Version ist mit einem eigenen Initialisierungsprogramm ausgestattet. Merkmale:

- online-Zugriff auf Reinstoffdatenbank MDB [43]
- online-Zugriff auf Modellparameterdatenbanken für G^E -Modelle
- Modellgleichungen
 - G^E -Modelle (NRTL, UNIQUAC, WILSON+PORTER, Original UNIFAC, Original LLE-UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund), Modified UNIFAC (Lungby), Modified LLE-UNIFAC (Berkeley))
 - Zustandsgleichungen (VAN DER WAALS, BERTHELOT, REDLICH/KWONG, REDLICH/KWONG/SOAVE, PENG/ROBINSON, PENG/ROBINSON/STRYJEK/VERA, 3C-EOS (ZIELKE/LEMPE), 3C-EOS (JI/LEMPE))
 - Mischungsregeln (VAN DER WAALS (arithmetisches/geometrisches Mittel), generalisiert G^E -NRTL, generalisiert G^E -modified-NRTL, VAN LAAR, REDLICH/KISTER, generalisiert G^E -WILSON)
- Anwendung von Zustandsgleichungen sowohl auf Dampf- **und** Flüssigkeitsphasen (Globalkonzept der Phasenbeschreibung) oder nur auf die Dampfphase während die Flüssigkeitsphase durch ein G^E -Modell beschrieben wird (Partialkonzept)
- Berücksichtigung unterschiedlicher Aufgabenstellung sowohl in bezug auf Temperatur und Druck als auch bezüglich der Vorgabe anderer am Gleichgewicht beteiligter Größen (Globalzusammensetzungen, Phasenanteile, Stoffmengenanteile)
 - Vorgabe der Konzentration einer Phase
 - Vorgabe von Phasenanteilen und Berechnung der korrespondierenden Zusammensetzungen

- Vorgabe der Globalzusammensetzung über alle oder einen Teil der Phasen (Flash- und Teilflash-Berechnung)
- Vorgabe definierter Konzentrationsschnitte längs derer die Lösung der Phasengleichgewichtsaufgabe gesucht wird (z. B. Vorgabe definierter Molverhältnisse für Extraktionsaufgaben)
- einheitliche Initialisierung des Berechnungsalgorithmus unabhängig von der Art des Gleichgewichtes und der Zahl der am Gleichgewicht beteiligten Komponenten und Phasen
- ein- und zweidimensionale Konnodenfeldberechnungen mit beliebiger Festlegung der Konnodenfeldvariablen
- Berechnung des Stabilitätsverhaltens bei Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichten

POLMOD V 1.0 - Programm zum externen Zugriff auf die Reinstoffdatenbank MDB

Programmiersprache: Turbo Pascal V 7.0

Plattform: DOS

POLMOD realisiert im Initialisierungsprogramm von POLMEPHA den Online-Zugriff auf die Reinstoffdatenbank MDB [43]. Die Auswahl der Reinstoffdatensätze kann durch Synonymsuche oder CAS-Nr.-Suche erfolgen.

POLPARAM V 1.0 - Programm zum externen Zugriff auf die Modellparameterdatenbank

Programmiersprache: Turbo Pascal V 7.0

Plattform: DOS

POLPARAM realisiert im Initialisierungsprogramm von POLMEPHA den online-Zugriff auf die Modellparameterdatenbank. Die Auswahl der Datensätze kann durch Synonymsuche oder CAS-Nr.-Suche erfolgen.

PGP2D/PGP3D V 4.0 - Programme zur zwei- und dreidimensionalen Visualisierung von Stoffdaten

Programmiersprache: Turbo Pascal V 7.0

Plattform: DOS

Die Programme PGP2D/PGP3D (POLMEPHA Grafik Programm - 2/3-Dimensionale Darstellung) dienen allgemein der Visualisierung zwei- und dreidimensionaler Datenmengen. Sie sind in ihrem Funktionsumfang auf die Darstellung von Datensätzen aus Phasengleichgewichtsberechnungen zugeschnitten und bilden mit den Projekten POLPERT bzw. POLMEPHA eine Einheit. Folgende Darstellungsoptionen stehen zur Verfügung (vgl. Abbn. A49 bis A54):

- Gleichgewichtsgrößen
 - Konzentrationen im GIBBSschen Phasendreieck (ternäre Systeme, 2 und 3 Phasen)
 - Konzentrationen im Tetraeder (ternäre Rand-, quaternäre Systeme, 2 bis 4 Phasen)
 - Löslichkeits- und Siedediagramme $T - x_i$ (binäre, ternäre Systeme (prismatische Darstellung))
 - Dampfdruckdiagramme $p - x_i$ (binäre, ternäre Systeme)
 - freie Enthalpie-Temperatur-Konzentrations-Flächen (binäre, ternäre Systeme)
 - Verteilungsdiagramme $x_i - y_i$ (binäre Systeme, VLE)
 - Verteilungsdiagramme $x_i' - x_i''$ (ternäre Systeme, LLE)
 - Verteilungskoeffizient $K_i - x_i$ (ternäre Systeme, LLE)

- Thermodynamische Eigenschaften
 - freie Mischungsenthalpie - Konzentration
 - freie Exzeßenthalpie - Konzentration
 - Aktivität/Fugazität - Konzentration
 - Aktivitätskoeffizient/Fugazitätskoeffizient - Konzentration
 - Selektivität - Konzentration

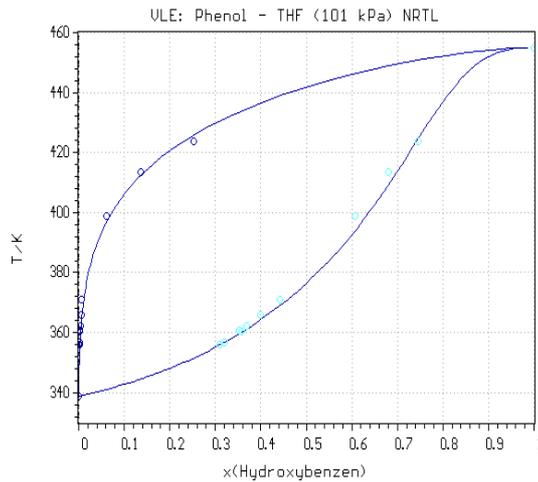


Abb. A49: Siedediagramm Phenol - Tetrahydrofuran bei Normaldruck.

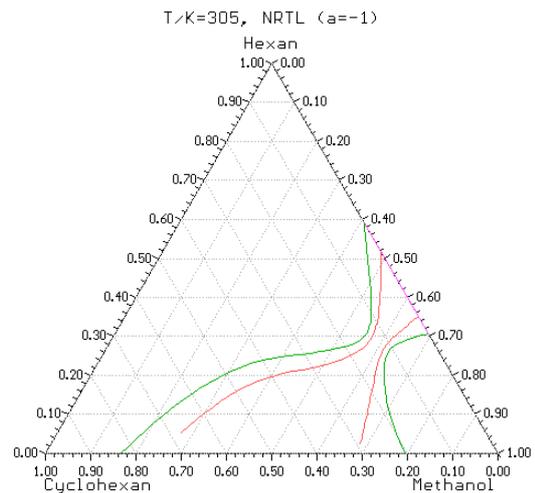


Abb. A50: Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht mit eingezeichneter Stabilitätsgrenze.

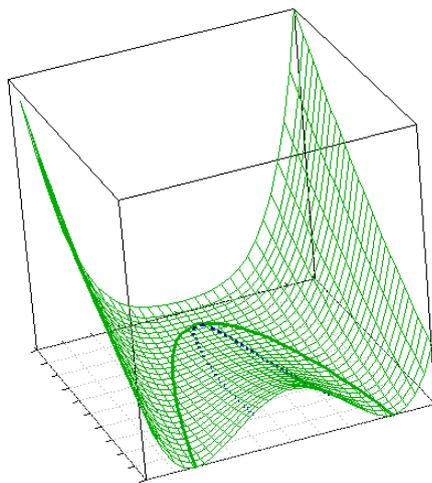


Abb. A51: Freie Mischungsenthalpie eines binären Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichtes als Funktion von Temperatur und Konzentration.

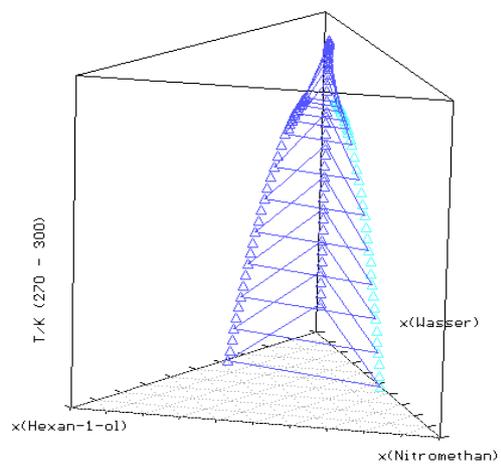


Abb. A52: Temperaturabhängigkeit eines ausgewählten Dreiphasengleichgewichtes (LLLE).

Die Diagramme können nahezu in beliebiger Weise den individuellen Darstellungswünschen angepaßt werden:

- optionale Anzeige und freie Positionierbarkeit einer Legende
- gleichzeitige Darstellung von bis zu 10 unterschiedlichen Datensätzen bei 2D-Diagrammen
- Zoomfunktion für (x, y)-Diagramme, Phasendreieck (!), und 3D-Objekte
- Rotationsfunktion für dreidimensionale Objekte
- Speicherung aller Bildschirmausgaben als PCX oder BMP-Datei

- Invertierungsfunktion für Einbindung von PCX/BMP-Grafiken in Textverarbeitungen
- freie Beschriftung (horizontal/vertikal; beliebige Textgröße) bei Bearbeitung von PCX/BMP-Grafiken
- Druckausgabe

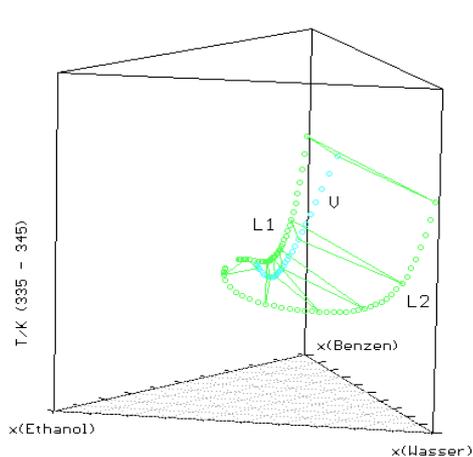


Abb. A53: Dreiphasen-Gleichgewicht (VLE) mit Minimum-Heteroazeotrop.

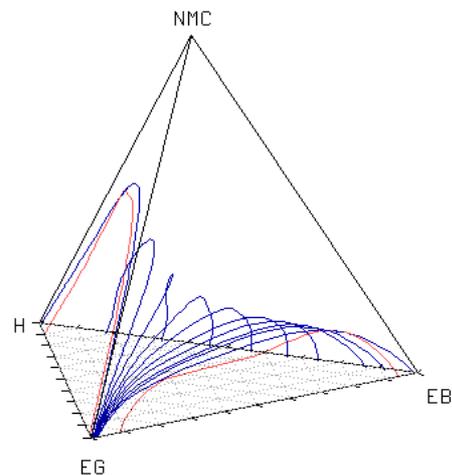


Abb. A54: Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Hexan - Ethylenglykol - Ethylbenzen - N-Methylcaprolactam.

TKRDBV V 1.0 - DB-Programm zur Verwaltung von Daten kritischer Mischungspunkte

Programmiersprache: Turbo Pascal V 7.0

Plattform: DOS

Das Programm erlaubt die komfortable Verwaltung (Eingabe, Löschen, Editieren, Suchen) von Datensätzen kritischer Mischungspunkte (Tab. A5). Der Anwender wird durch den automatischen Zugriff auf die Synonymdatenbank [43] bei der Suche nach Synonymen und CAS-Nummern unterstützt.

Tab. A12: Struktur der Datensätze der Merseburger-KMP-Datenbank.

Feldbeschreibung

Namen der Komponenten 1 und 2

CAS-Nr. der Komponenten 1 und 2

Temperatur des oberen und/oder unteren KMP

Stoffmengenanteil des oberen und/oder unteren KMP

Systemdruck

Quelle

Zugriffsschlüssel für zugehörige Löslichkeitsdaten

Bemerkung (z. B. Ausgleichsmodell)

Erfasser

Erfassungs- (Änderungs-) datum

FKREG V 4.1- Programm zur Parameteranpassung von Dampfdruckgleichungen**Programmiersprache:** Turbo Pascal V 7.0**Plattform:** DOS

Das Programm FKREG (**F**ROST/**K**ALKWARF-**R**EGression) ermöglicht die Anpassung der Parameter der implizit gegebenen ANTOINE-, der modifizierten FROST/KALKWARF-Gleichung

$$\lg(p) = A + \frac{B}{(C+9)} + D \lg(T) + E \frac{P}{T^{(2+F)}} + GT + HT^I \quad (\text{A4})$$

sowie der WAGNER-Dampfdruckgleichung

$$\ln(p_{\text{red}}) = \frac{A(1-T_{\text{red}}) + B(1-T_{\text{red}})^{3/2} + C(1-T_{\text{red}})^D + E(1-T_{\text{red}})^F}{T_{\text{red}}} \quad (\text{A5})$$

an experimentelle Dampfdruckdaten (T, p).**MUNIFAC – Programm zur Berechnung thermodynamischer Eigenschaften auf Basis von Modified UNIFAC-Gruppenbeiträgen****Programmiersprache:** Turbo Pascal V 7.0**Plattform:** DOS

Das Programm ermöglicht die Berechnung von f_i , G^E , $\Delta^M G$ und H^E auf Basis von UNIFAC-Gruppenbeiträgen.. Es kann zwischen zwei Matrizen aus [30, 31] und [130] gewählt werden. Für eine gegebene Temperatur im Konzentrationsintervall zwischen Null und Eins mit vorzugebender Schrittweite erfolgt dann die Berechnung. Die Ergebnisse können als ASCII-Datei gespeichert und grafisch dargestellt werden.

UNIFPAR - Programm zur Berechnung von temperaturabhängigen NRTL- und UNIQUAC-Parameter auf Basis von Modified UNIFAC-Gruppenbeiträgen**Programmiersprache:** Turbo Pascal V 7.0**Plattform:** DOS

Das Programm ermöglicht, ausgehend von vorzugebenden Startwerten, die automatische Berechnung temperaturabhängiger Modellparameter für die NRTL- und die UNIQUAC-Gleichung. Die Berechnungsergebnisse können grafisch kontrolliert werden.

Erklärung gemäß § 5 Abs. 2 b der Promotionsordnung

Ich erkläre, die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe, nur unter Verwendung der aufgeführten Quellen und Hilfsmittel verfaßt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen von benutzten Werken wurden als solche gekennzeichnet.

Steffen Jung

Angaben zur Person, Ausbildung und Tätigkeit

Persönliche Daten

Name: Jung
Vorname: Steffen
Geburtsdatum: 19.12.1967
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt (Chemnitz)
Nationalität: deutsch
Staatsangehörigkeit: BRD
Familienstand: ledig

Schulbildung

1974 - 1984 Polytechnische Oberschule Kröllwitz in Halle/Saale
1984 - 1986 Abitur an den Spezialklassen für Chemie der »TH Carl Schorlemmer Leuna - Merseburg«

Studium

1988 - 1993 Chemiestudium an der »TH Carl Schorlemmer Leuna-Merseburg« (heute »Martin-Luther-Universität Halle - Wittenberg«)
1993 Diplom am »Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Prozeßgrundlagen«
1994 - 1998 Promotion am »Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Prozeßgrundlagen«

Beruf

seit 1998 Angestellter der SKET EDV GmbH Magdeburg

Magdeburg, den 11. Juli 2002