

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Fakultät 5 IRAC, Technische Chemie

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **15345N**

***Weiterentwicklung einer universellen Gruppenbeitragszustandsgleichung "VTPR"***

(Bewilligungszeitraum: 01.03.2008-30.11.2010)

der AiF-Forschungsvereinigung

Dechema

Oldenburg, 09.02.2011

Ort, Datum

Prof. Dr. J. Gmehling

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Im Rahmen des Projekts konnte die universelle Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR erfolgreich weiterentwickelt und alle Projektziele erreicht werden.

Ein wichtiger Bestandteil für die Evolutionsschritte des VTPR-Modells stellt das systematische Messen von zuverlässigen, thermodynamischen Gemischdaten dar, mit deren Hilfe die VTPR-Matrix um die notwendigen Wechselwirkungsparameter erweitert werden kann.

Hier wurde durch die systematische Überarbeitung der Prozedur zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten sowie der Molekülzerlegungsvorschriften eine signifikante Steigerung der Vorhersagequalität der volumentranslatierten Peng-Robinson Gruppenbeitragszustandsgleichung erreicht. Die Verwendung einer deutlich breiteren Datenbasis (neben VLE und azeotropen Daten,  $h^E$ -, und  $\gamma^\infty$  auch SLE- und LLE-Daten) bei der Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter für das VTPR-Modell führt zu einer Erweiterung des Anwendungsspektrums. So wird VTPR inzwischen neben der Vorhersage des Phasengleichgewichtsverhaltens von Multikomponenten-, Elektrolyt- und Polymersystemen ebenso erfolgreich zur Vorhersage von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten sowie Flüssigdichten und der zuverlässigen Auswahl von Entrainern eingesetzt.

Da sich die Anwendbarkeit eines universellen Modells in der chemischen Industrie nicht auf die Vorausberechnung von Phasengleichgewichten und thermodynamische Größen beschränken darf, konnte gezeigt werden, dass das VTPR-Modell auch zur Berechnung chemischer Gleichgewichte ( $K\gamma$  bzw.  $K\phi$ ) eingesetzt werden kann. Neben den bisher genannten Anwendungsgebieten ist das VTPR-Modell auch in der Lage, die Anforderungen auf dem Gebiet der Wärmekraftmaschinen zu erfüllen. So ist es gelungen, die Gruppenbeitragsmethode in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten zur Auslegung von Kreisprozessen heranzuziehen. Des Weiteren wurde die Zuverlässigkeit der Twu- $\alpha$ -Funktion bei überkritischen Bedingungen überprüft sowie zusätzliche Twu-Parameter ermittelt.

Die Überprüfung der breiten Anwendbarkeit des VGTPR-Modells, mit dessen Hilfe ein großer Teil der Wechselwirkungsparameter des modified UNIFAC (Dortmund)-Modells direkt übernommen werden könnte, führte zu dem Ergebnis, dass eine Anwendung für den Fall unterkritischer Systeme mit allen Vorteilen einer Gruppenbeitragszustandsgleichung möglich ist. Für den überkritischen Bereich konnten jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden.

Damit steht am Ende des Projektes eine universell einsetzbare Gruppenbeitragszustandsgleichung zur zuverlässigen Vorausberechnung thermophysikalischer Eigenschaften von Reinstoffen und Gemischen zur Verfügung. Diese erleichtert den kmU's die Auslegung und Optimierung ihrer vielfältigen Anlagen, insbesondere von Trennprozessen, indem sie eine Vielzahl thermophysikalischer Daten verlässlich vorausberechnet. So können zeit- und kostenaufwändige, experimentelle Arbeiten auf ein Minimum reduziert und die Wettbewerbsfähigkeit der kmU's durch Kosteneinsparungen und kürzere Entwicklungszeiten von neuen Produkten gesteigert werden.

## Die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR

Im Jahr 2001 wurde von Ahlers und Gmehling mit VTPR die volumentranslatierte Peng-Robinson Gruppenbeitragszustandsgleichung publiziert. Sie basiert auf der Peng-Robinson Zustandsgleichung, dem Konzept der Volumentranslation nach Peneloux et al. sowie dem  $g^E$ -Modell mod. UNIFAC (Do) und stellt das Ergebnis der konsequenten Weiterentwicklung des predictive Soave-Redlich-Kwong Modells (PSRK) dar. Mit VTPR (Gl. (1.1)) konnten die meisten Schwächen des PSRK-Modells wie die schlechte Vorhersage von asymmetrischen Systemen, Grenzaktivitätskoeffizienten, Mischungsenthalpien und Flüssigkeitsdichten beseitigt werden.

$$P = \frac{R \cdot T}{(v + c - b)} - \frac{a(T)}{(v + c) \cdot (v + c + b) + b \cdot (v + c - b)} \quad (1.1)$$

Der attraktive Parameter  $a$  und das Co-Volumen  $b$  der reinen Komponente  $i$  kann nach Gl. (1.2) und (1.3) direkt aus den kritischen Daten erhalten werden.

$$a_{ii}(T) = 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{kr}^2}{P_{kr}} \cdot \alpha(T) \quad (1.2)$$

$$b_{ii} = 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_{kr}}{P_{kr}} \quad (1.3)$$

Die Temperaturabhängigkeit des attraktiven Parameters

$$a_{ii}(T) = a_{kr,i} \cdot \alpha_i(T) \quad (1.4)$$

wird mit Hilfe einer  $\alpha$ -Funktion realisiert. Hier führt der Einsatz der Twu- $\alpha$ -Funktion (Gl. (1.5)) im Vergleich zum PSRK-Modell zu einer deutlichen Verbesserung der Vorhersageergebnisse für Reinstoffdampfdrücke bei hohen reduzierten Temperaturen.

$$\alpha_i(T) = T_{r,i}^{N_i \cdot (M_i - 1)} \cdot \exp \left[ L_i \cdot \left( 1 - T_{r,i}^{N_i \cdot M_i} \right) \right], T_r \leq 1 \quad (1.5)$$

Die von Chen et al. vorgeschlagenen Mischungsregeln für den Parameter  $a$  und  $b$  wurden eingeführt. In der Mischungsregel für den attraktiven Parameter  $a$  (Gl. (1.6)) wird nur noch der Restanteil der Gibbsschen Exzessenthalpie berücksichtigt

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^E}{-0.53087}, P_{ref} = 1 \text{ atm} \quad (1.6)$$

und die geänderte Mischungsregel für den  $b$ -Parameter (Gl. (1.7)) führt zu einer deutlichen Verbesserung der Vorhersage von asymmetrischen Systemen.

$$b_{ij}^{3/4} = (b_{ii}^{3/4} + b_{jj}^{3/4}) / 2 \quad (1.7)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$$

Das Konzept der 1981 von Peneloux et al. vorgeschlagenen Volumentranslation wurde zur Kompensation des von kubischen Zustandsgleichungen verursachten systematischen Fehlers in der Volumenberechnung eingeführt. Der c-Parameter berechnet sich nach Gl. (1.8) aus den Molenbrüchen  $x_i$  und dem Translationsparameter  $c_i$ .

$$c = \sum_i x_i \cdot c_i \quad (1.8)$$

Dieser wird bei einer reduzierten Temperatur von 0.7 als Differenz aus den mit der PR-Gleichung berechneten und experimentell ermittelten Dichten berechnet:

$$c_i = v_{i,PR} - v_{i,exp} \quad \text{bei } T_r = 0.7 \quad (1.9)$$

## Überprüfung der Twu- $\alpha$ -Funktion

Um thermodynamische konsistente Ergebnisse zu erhalten, muss eine  $\alpha$ -Funktion im Wesentlichen folgenden Anforderungen gerecht werden:

- Erfüllung des Korrespondenzprinzips, d.h. am kritischen Punkt muss der Funktionswert 1 betragen.
- Positiver und endlicher Verlauf, da attraktive Kräfte beschrieben werden.
- Für hohe Temperaturen asymptotisch gegen Null gehender Verlauf, da die attraktiven Kräfte mit steigender Temperatur abnehmen.
- Sie sollte stetig sein, da zur Berechnung von  $h^E$  und  $c_p$  die erster bzw. zweite Ableitung benötigt wird.

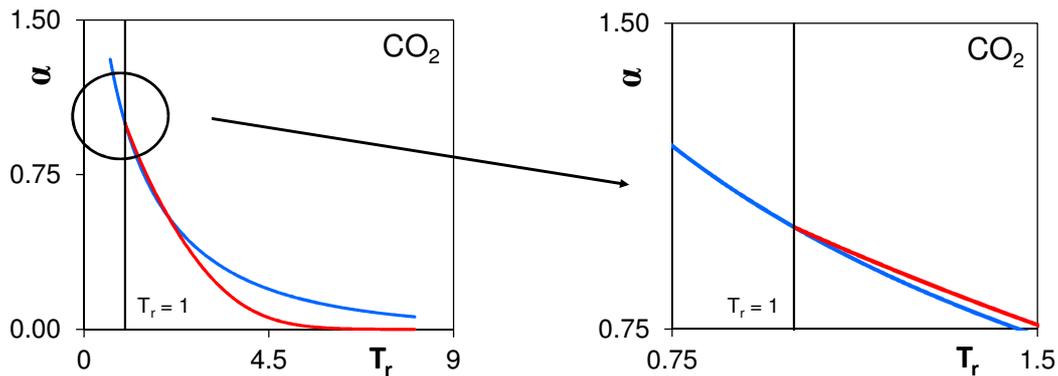
Die Twu- $\alpha$ -Funktion erfüllt bis auf das Kriterium der Stetigkeit diese Anforderungen. Sie besteht aus einem dreiparametrischen Ansatz, der sich von einer Wahrscheinlichkeitsverteilung ableitet. Sie nimmt für den unterkritischen Bereich eine andere Form (Gl. (1.5) als für den überkritischen Bereich (Gl.(1.10), generalisierte Form) an.

$$\alpha(T_r) = \alpha^{(0)} + \omega \cdot (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}), T_r \geq 1 \quad (1.10)$$

$$\alpha^{(0)} = T_r^{N(M-1)} \cdot \exp\left[L \cdot (1 - T_r^{M \cdot N})\right] \quad (1.11)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{N(M-1)} \cdot \exp\left[L \cdot (1 - T_r^{M \cdot N})\right] \quad (1.12)$$

Während sich die stoffspezifischen L, M und N Parameter für den unterkritischen Bereich durch Anpassungen an experimentelle Reinstoffdampfdrücke und Wärmekapazitäten ergeben, wird für überkritische Systeme eine generalisierte Form der  $\alpha$ -Funktion eingesetzt, die mit Hilfe des azentrischen Faktors und durch Anpassung an experimentelle Gaslöslichkeiten von Stickstoff und Wasserstoff in langkettigen Alkanen gewonnenen N, M und L-Parametern der  $\alpha$ -Funktionswert berechnet. Wie in Abb. 1 exemplarisch am Beispiel des Kohlendioxids dargestellt ist, kommt es durch diesen Wechsel der Gleichungen am kritischen Punkt von unterkritischer zu generalisierter Form zu einem Bruch in der Stetigkeit der Funktion.



**Abb. 1:** Unstetiger Übergang am kritischen Punkt (extrapolierte (—) und generalisierte  $\alpha$ -Funktion (—)) am Beispiel von Kohlendioxid.

Des Weiteren ist zu erkennen, dass die  $\alpha$ -Funktionswerte der extrapolierten, unterkritischen Form (Gl. (1.5)) im überkritischen Bereich einen anderen Verlauf als die mittels generalisierter Form (Gl. (1.10)) berechneten  $\alpha$ -Funktionswerte haben. Um den Einfluss dieses unterschiedlichen Verlaufes auf die Vorhersagequalität abschätzen zu können, wurden Gruppenwechselwirkungsparameter für die drei Kombinationen Kohlendioxid - CH<sub>2</sub>, Methan - CH<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S - CH<sub>2</sub> unter Wechsel der Gleichungen am kritischen Punkt sowie unter Extrapolation der unterkritischen Form der Twu- $\alpha$ -Funktion in den überkritischen Bereich unter Minimierung der in Gl.(1.13) dargestellten Zielfunktion angepasst.

$$F = w_{\text{VLE}} \sum \Delta \text{VLE} + w_{\text{AZD}} \sum \Delta \text{AZD} + w_{\text{h}^E} \sum \Delta h^E + w_{\text{SLE}} \sum \Delta \text{SLE} + w_{\text{LLE}} \sum \Delta \text{LLE} = \text{Minimum} \quad (1.13)$$

Wie aus den Tabellen Tab.1 bis Tab. 3 hervorgeht, liefern Extrapolation und Wechsel der Gleichung am kritischen Punkt nahezu identische Ergebnisse in der Qualität der Vorhersagen.

CO <sub>2</sub> – CH <sub>2</sub>	P [%]	y <sub>abs</sub>	h <sup>E</sup> [%]
<b>F<sub>generalisiert</sub></b>	3.9	0.0088	17.5
<b>F<sub>extrapoliert</sub></b>	3.8	0.0088	18.6
<b>Datensätze</b>	142	112	10

**Tab. 1:** Vergleich der Abweichung zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten für VLE und h<sup>E</sup> – Daten der Kombination CO<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>.

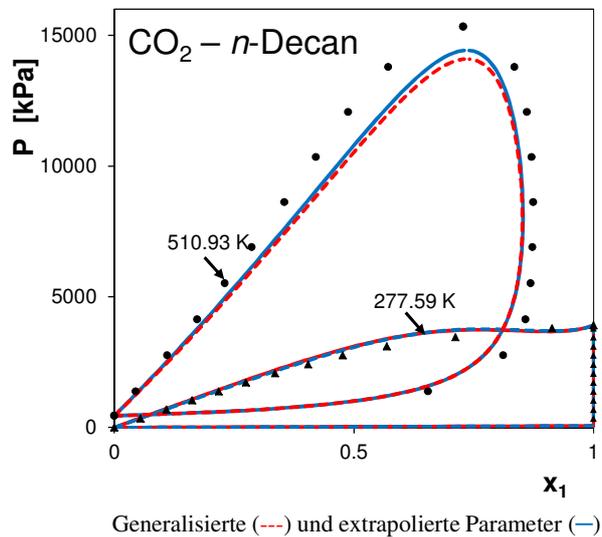
$\text{CH}_4 - \text{CH}_2$	P [%]	T [%]	$y_{\text{abs}}$	$h^E$ [%]
$F_{\text{generalisiert}}$	4.7	0.04	0.0093	24.5
$F_{\text{extrapoliert}}$	4.7	0.04	0.0090	29.6
<b>Datensätze</b>	288	288	182	4

**Tab. 2:** Vergleich der Abweichung zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten für VLE und  $h^E$  – Daten der Kombination  $\text{CH}_4 - \text{CH}_2$ .

$\text{H}_2\text{S} - \text{CH}_2$	P [%]	T [%]	$y_{\text{abs}}$
$F_{\text{generalisiert}}$	3.7	0.17	0.01369
$F_{\text{extrapoliert}}$	3.7	0.16	0.01393
<b>Datensätze</b>	144	144	71

**Tab. 3:** Vergleich der Abweichung zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten für VLE – Daten der Kombination  $\text{H}_2\text{S} - \text{CH}_2$ .

Dieses Ergebnis findet sich auch in Abb. 2 wieder. Während beide Parametersätze für den unterkritischen Bereich die gleichen Ergebnisse liefern, ist die Vorhersage des überkritischen Systems mit Hilfe der durch Extrapolation der Twu- $\alpha$ -Funktion gewonnenen Gruppenwechselwirkungsparameter sogar etwas besser im Vergleich zu den experimentellen Daten.

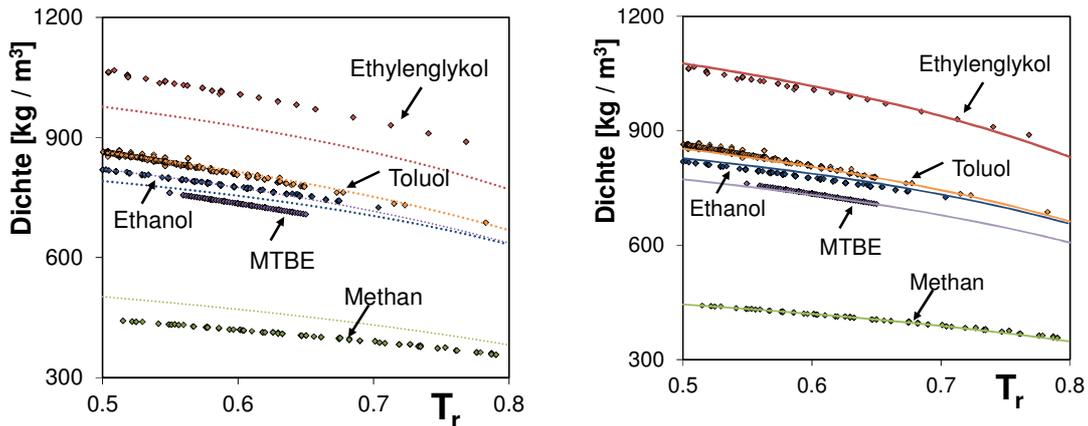


**Abb. 2:** Experimentelles und vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten des binären Systems  $\text{CO}_2$  (1) –  $n$ -Decan (2) bei 277.59K und 510.93K.

Als Resultat der Überprüfung der Twu- $\alpha$ -Funktion bleibt festzustellen, dass fortan auf den Wechsel der Gleichungen am kritischen Punkt verzichtet wird und die unterkritische Form in den überkritischen Bereich extrapoliert wird. So wird auch der vierte Punkt der Anforderungen an eine  $\alpha$ -Funktion, nämlich die Forderung nach Stetigkeit, erfüllt.

### Vorhersage von Flüssigkeitsdichten

Um einen Eindruck von der Verbesserung in der Dichteberechnung durch die Einführung des Konzepts der Volumentranslation zu bekommen, sind in Abb. 3 einige Vorhersageergebnisse mit der Peng-Robinson Zustandsgleichung sowie dem VTPR-Modell gegenübergestellt. Während die Ergebnisse von Toluol und Ethanol auch im Falle der Peng-Robinson-Gleichung recht gut sind, kann nur das VTPR-Modell die Reinstoffdichten von Methanol, MTBE und Ethylenglykol in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten vorhersagen.

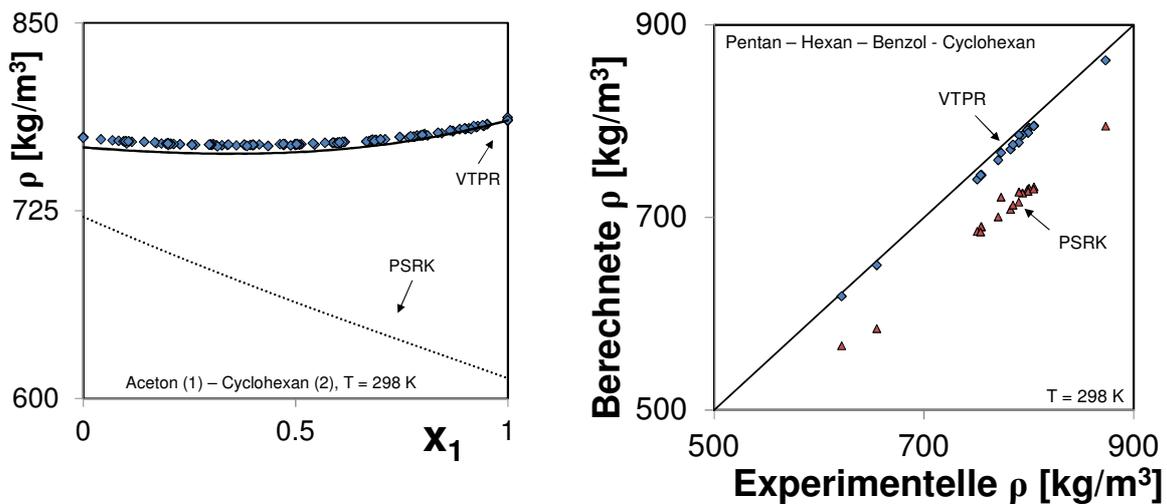


Experimentelle und mit der Peng-Robinson EOS vorhergesagte Flüssigkeitsdichten.

Experimentelle und mit der VTPR GCEOS vorhergesagte Flüssigkeitsdichten.

**Abb. 3:** Einfluss der Volumentranslation auf die Vorhersagequalität von Flüssigkeitsdichten einiger Reinstoffe.

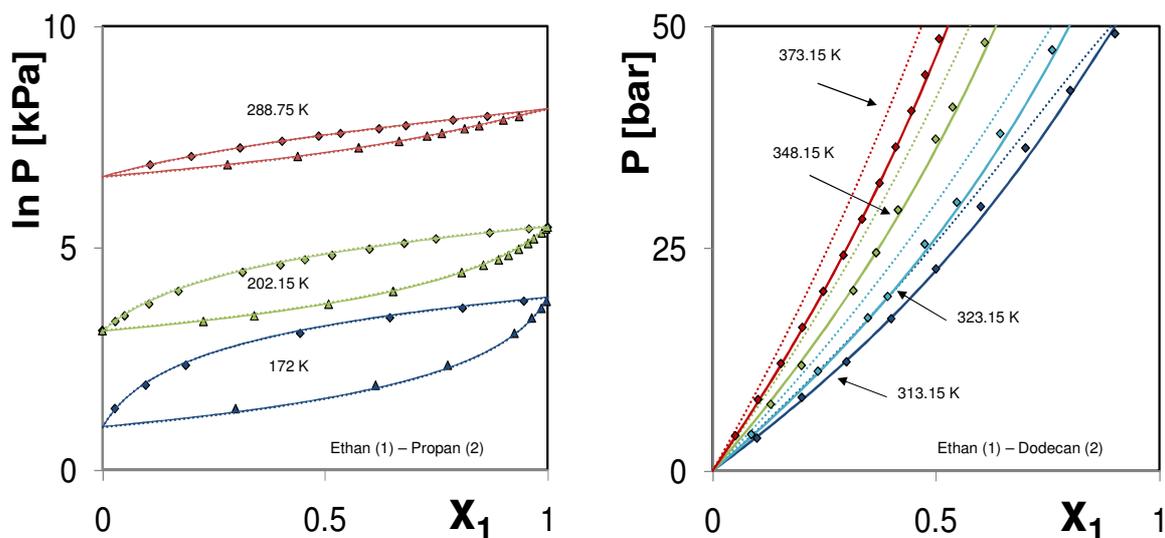
Abb. 4 zeigt die Verbesserung in der Vorhersagequalität der Flüssigkeitsdichten im Vergleich zu PSRK am Beispiel des binären Systems Aceton – Cyclohexan und des quaternären Systems Pentan – Hexan – Benzol – Cyclohexan.



**Abb. 4:** Mit PSRK und VTPR vorhergesagte Flüssigkeitsdichten im Vergleich zu experimentellen Daten.

## Vorhersage asymmetrischer Systeme

Sowohl PSRK als auch VTPR liefern für symmetrische Systeme wie z.B. dem in Abb. 5 gezeigten binären System Ethan - Propan annähernd gleiche Ergebnisse in der Vorhersagequalität des Phasengleichgewichtsverhaltens über einen weiten Temperaturbereich. Durch die Einführung der von Chen et al. vorgeschlagenen b-Mischungsregel ist die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR im Gegensatz zu PSRK auch in der Lage, das Phasengleichgewichtsverhalten stark asymmetrischer Systeme wie das des ebenfalls in ABB gezeigten binären Systems Ethan – Dodecan über einen weiten Temperaturbereich in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu beschreiben.



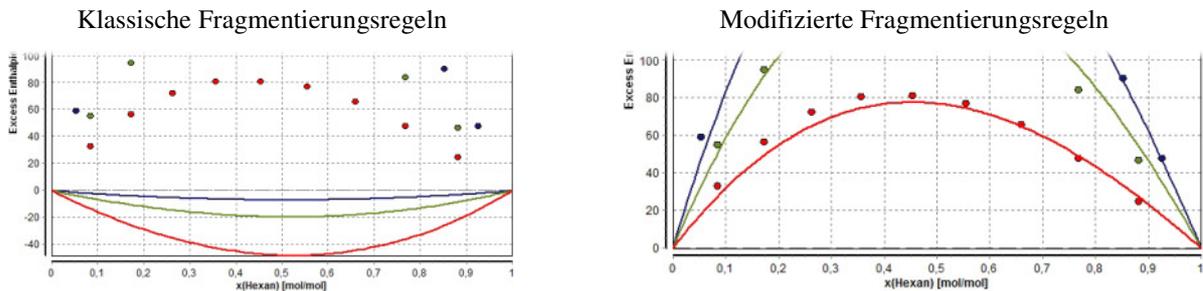
**Abb. 5:** Experimentelle Daten und mit PSRK (...) und VTPR (—) vorhergesagtes Phasengleichgewichtsverhalten symmetrischer und asymmetrischer Systeme.

Während zur Beschreibung von *n*-Alkan – *n*-Alkan Systemen keinerlei Gruppenwechselwirkungsparameter benötigt werden, müssen zur Vorhersage aller anderen Systeme zunächst Gruppenwechselwirkungsparameter an binäre Phasengleichgewichtsdaten angepasst werden.

## Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern

Die Regeln zur Zerlegung von Molekülen in ihre Strukturgruppen beeinflussen maßgeblich die Vorhersagequalität von Gruppenbeitragsmethoden. Nur ein sorgfältiges Abwägen zwischen notwendiger und zu detaillierter Berücksichtigung von Moleküleigenschaften führt zu einer zuverlässigen Berücksichtigung von Moleküleigenschaften, ohne das Gruppenbeitragskonzept aufzugeben. Bisher basierte die Molekülzerlegung der VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung analog dem PSRK-Modell auf erweiterten Fragmentierungsregeln des UNIFAC-Modells. Diese sind im Rahmen des Projektes geändert worden und basieren nun auf einer Modifikation der wesentlich detaillierteren Segmentierungsvorschriften von mod. UNIFAC (Do). Dadurch ist es möglich geworden, Moleküleigenschaften wesentlich differenzierter zu berücksichtigen. Abb. 6 zeigt dies exemplarisch am Beispiel der Einführung einer cyclischen Kohlenwasserstoffgruppe. Während nach den klassischen Mischungsregeln nicht zwischen cyclischen und azyklischen Kohlenwasserstoffen unterschieden

werden kann, führt die Einführung einer cyclischen Kohlenwasserstoffgruppe zu einer korrekten Beschreibung der Mischungswärmen des Systems Hexan – Cyclohexan.

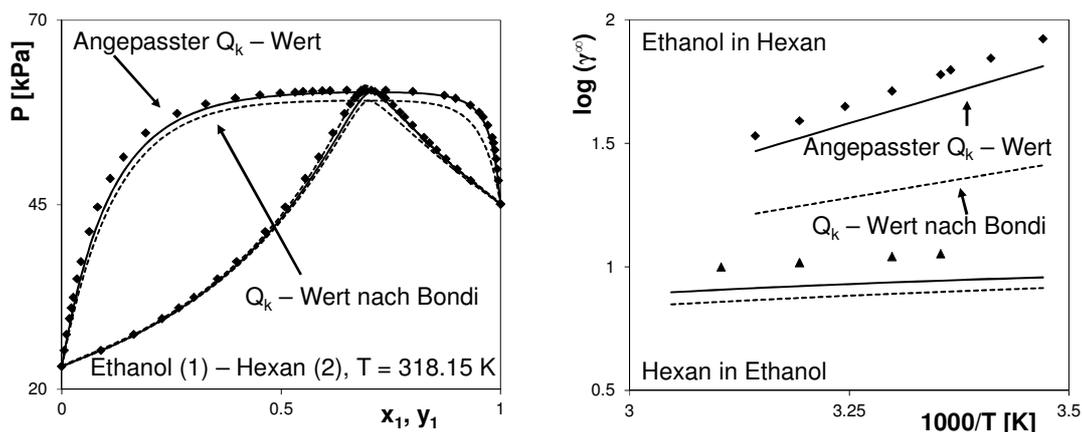


Keine Unterscheidung zwischen cyclischen / azyklischen Kohlenwasserstoffen → Mischungswärmen zwischen Hexan – Cyclohexan werden falsch beschrieben.

Unterscheidung zwischen cyclischen / azyklischen Kohlenwasserstoffen → Mischungswärmen zwischen Hexan – Cyclohexan werden korrekt vorhergesagt.

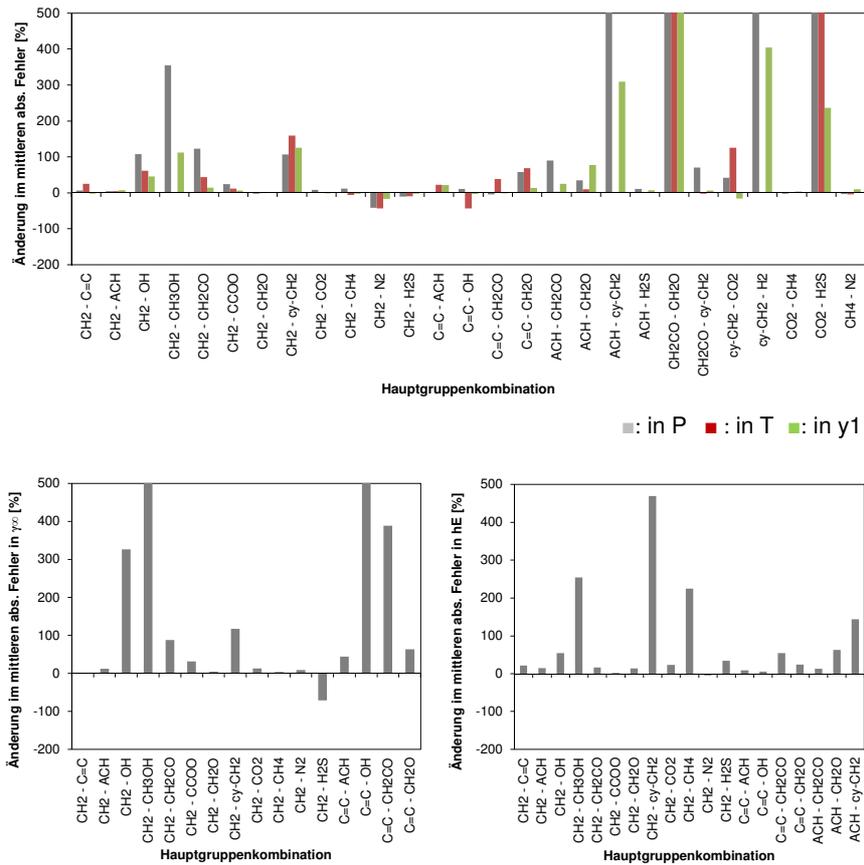
**Abb. 6:** Einfluss der Fragmentierung auf die Vorhersagequalität

Neben der Molekülzerlegung stellen die van der Waalsschen Gruppenoberflächen  $Q_k$  eine wichtige Größe zur Beschreibung der Eigenschaften der einzelnen Fragmente dar. Sie errechnen sich nach der von Bondi publizierten Methode, können jedoch in Einzelfällen nicht zu den gewünschten Ergebnissen führen. Dies lässt sich besonders im Falle von Alkan – Alkohol-Systemen zeigen. Abb. 7 zeigt am Beispiel des Systems Ethanol – Hexan, dass eine Überarbeitung der nach Bondi ermittelten  $Q_k$  – Werte zu einer deutlich besseren Beschreibung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung führt. Diese Änderung der  $Q_k$ -Werte für die  $CH_2$  – Hauptgruppe (Untergruppen  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ ,  $C$ ) macht eine Überarbeitung eines Großteils der bereits vorhandenen Gruppenwechselwirkungsparameter notwendig, da es sich um Basisparameter handelt.



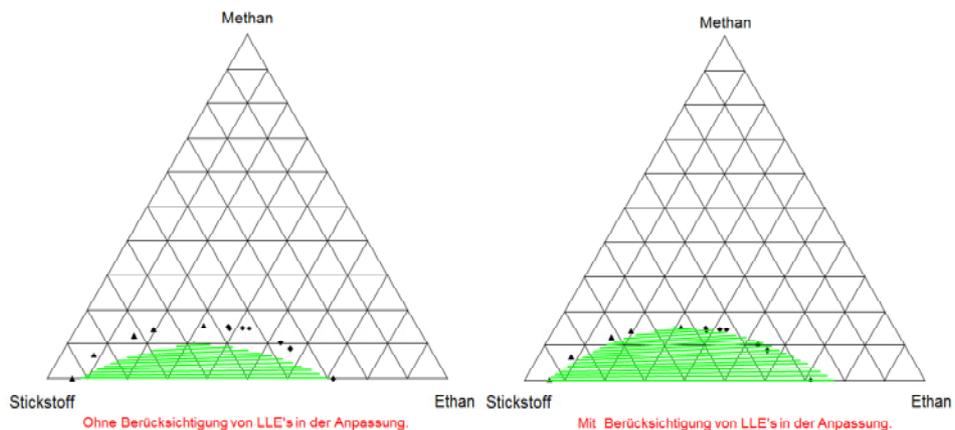
**Abb. 7:** Vergleich der Vorhersagen mit nach Bondi ermittelten und überarbeiteten  $Q_k$  – Werten.

Wie aus Abb. 8 hervorgeht, hat die Änderung der van der Waalsschen Oberflächen für die  $CH_2$  – Gruppe und die damit verbundene Überarbeitung der Wechselwirkungsparameter eine deutliche Verbesserung der Vorhersagequalität des VTPR-Modells zur Folge. Dargestellt ist die Änderung in der Abweichung zwischen Vorhersage und experimentellen Daten. Positive Werte bedeuten eine Verbesserung, negative Werte eine Verschlechterung im Vergleich zu den vorherigen Parametern.



**Abb. 8:** Änderung in der Abweichung zwischen bisherigen und überarbeiteten Parametern in der Vorhersage und experimentellen Daten.

Eine weitere Steigerung der Vorhersagequalität konnte durch die im Rahmen dieses Projektes erfolgte Einführung der Berücksichtigung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten (LLE Daten) und dem Test auf Mischungslücken im Rahmen der Parameter-Anpassungs-Prozedur erzielt werden. Abb. 9 zeigt am Beispiel des ternären Systems Stickstoff – Methan – Ethan die durch die Berücksichtigung binärer LLE-Daten in der Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter erreichte Verbesserung in der Vorhersage der ternären Mischungslücke.



**Abb. 9:** Einfluss der Berücksichtigung binärer LLE-Daten auf die Vorhersagequalität der ternären Mischungslücke.

Abb. 10 zeigt am Beispiel von  $h^E$ -Daten den Einfluss der Berücksichtigung von Mischungslücken auf die Zielfunktion. Während im oberen Beispiel nicht auf das Vorhandensein einer Mischungslücke getestet wird und damit die Beiträge der einzelnen experimentellen Punkte zur Zielfunktion falsch wiedergegeben werden, führt die im unteren Beispiel gezeigte Berücksichtigung von Mischungslücken während der Anpassung zu einer sicheren Konvergenz der Anpassungsroutine.

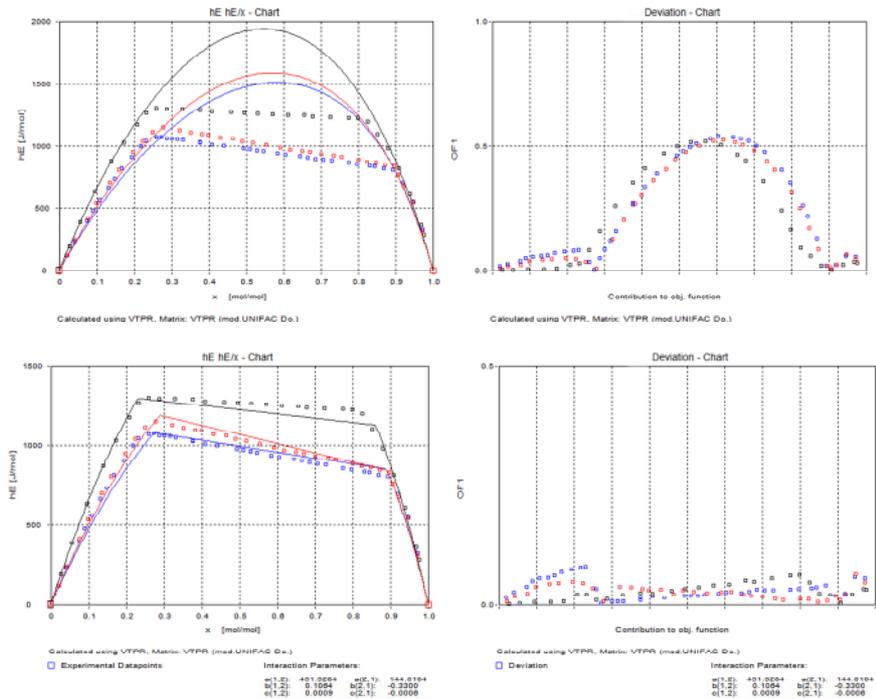


Abb. 10: Änderung der Beiträge zur Zielfunktion (rechte Grafiken) durch Test auf Mischungslücken.

Bei der Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern werden verschiedene Phasengleichgewichtsdaten berücksichtigt:

Datentyp	liefert Informationen über
VLE (Normal- und Niedersieder, azeotrope Daten (AZD))	$f(x)$
$h^E, (c_p^E) \quad \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} = \frac{\bar{h}_i^E}{R}$	$f(T)$ Stützstellen bei hohen Temperaturen
Gaslöslichkeiten (GLE)	den verdünnten Bereich
Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung $\gamma^\infty$	den verdünnten Bereich asymmetrische Systeme
SLE eutektischer Systeme	Stützstellen bei niedrigen Temperaturen
LLE	stark reale Systeme

Tab. 4: Beträge der einzelnen Phasengleichgewichtsdaten

VLE –Daten von normal und niedrig siedenden Komponenten sowie Informationen über azeotrope Punkte liefern Informationen über das Verhalten als Funktion des Molenbruches. Mischungswärmen beschreiben die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten und liefern Informationen über das reale Verhalten als Funktion der Temperatur.  $h^E$ -Daten bei Temperaturen  $> 100^\circ\text{C}$  können als Stützstellen bei hohen Temperaturen

genutzt werden. Die verdünnten Bereiche werden von Gaslöslichkeiten und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung abgedeckt und SLE-Daten eutektischer Systeme liefern Informationen über das Verhalten bei tiefen Temperaturen. LLE-Daten sind oft die einzigen Informationen über stark reale Systeme.

Während der Parameteranpassung wird folgende Zielfunktion minimiert:

$$F = w_{VLE} \sum \Delta VLE + w_{AZD} \sum \Delta AZD + w_{h^E} \sum \Delta h^E + w_{c_p^E} \sum \Delta c_p^E + w_{GLE} \sum \Delta GLE + w_{\gamma^\infty} \sum \Delta \gamma^\infty + w_{SLE} \sum \Delta SLE + w_{LLE} \sum \Delta LLE = \text{Minimum} \quad (1.14)$$

Der Einfluss der verschiedenen Phasengleichgewichte kann mittels des Gewichtungsfaktors „w“ angepasst werden. Die Abweichung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten wird mit Ausnahme von  $h^E$  und  $\gamma^\infty$ -Daten analog der hier gezeigten Abweichungsrechnung für VLE-Daten bestimmt.

$$\Delta \text{Datentyp} = \frac{1}{ND} \sum_{i=1}^{ND} \sum_{j=1}^{NV} \left( \left| \frac{\text{Daten}_{ij,ber} - \text{Daten}_{ij,exp}}{\text{Daten}_{ij,exp}} \right| \right) \quad (1.15)$$

Im Falle der  $h^E$ -Daten wird zur besseren Beschreibung der Steigung die Differenz zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem Wert durch den absoluten Maximalwert geteilt

$$\Delta h^E = \frac{1}{ND} \sum_{i=1}^{ND} \sum_{j=1}^{NV} \left( \left| \frac{h_{ij,ber}^E - h_{ij,exp}^E}{h_{ij,max}^E} \right| \right) \quad (1.16)$$

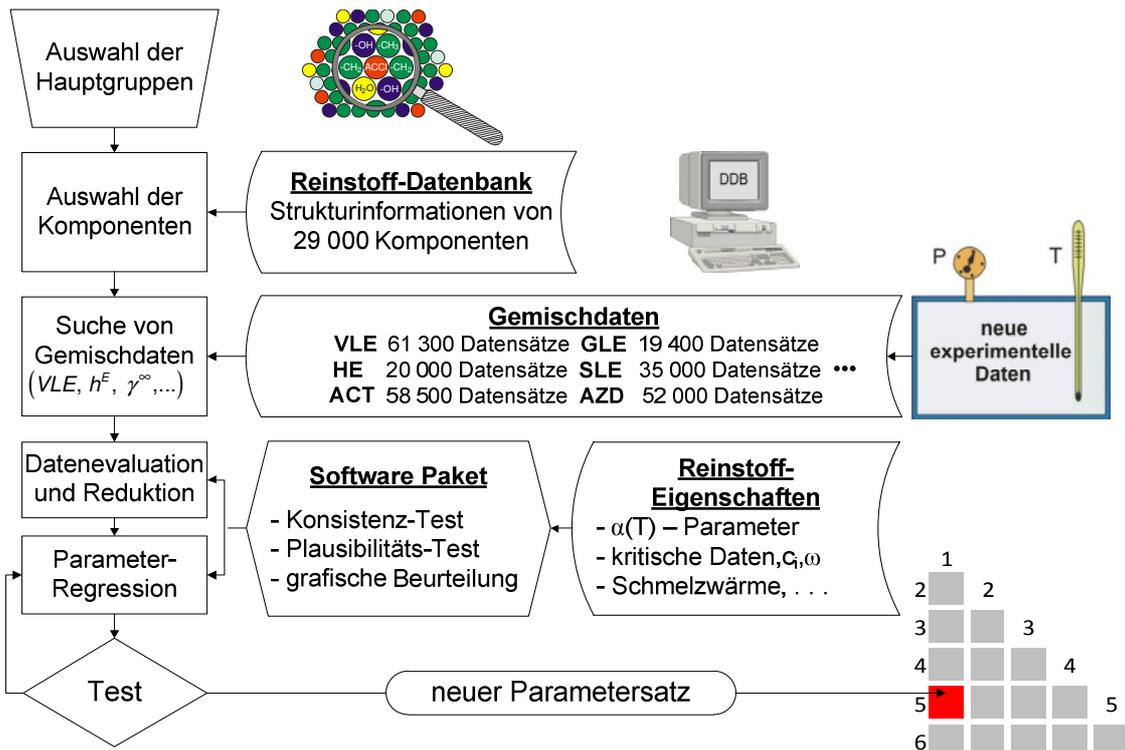
und bei den Grenzaktivitätskoeffizienten wird immer der kleine von dem großen Wert abgezogen. Dadurch bekommt der Optimierungsalgorithmus eine entsprechend realistischerer Zielfunktion.

$$\Delta \gamma^\infty = \frac{1}{ND} \sum_{i=1}^{ND} \left( \left| \frac{\gamma_{gro\beta,i}^\infty - \gamma_{klein,j}^\infty}{\gamma_{klein,j}^\infty} \right| \right) \quad (1.17)$$

Da im VTPR-Modell die Temperaturfunktion von mod. UNIFAC (Do) Verwendung findet, können während der Anpassung bis zu 6 Parameter angepasst werden.

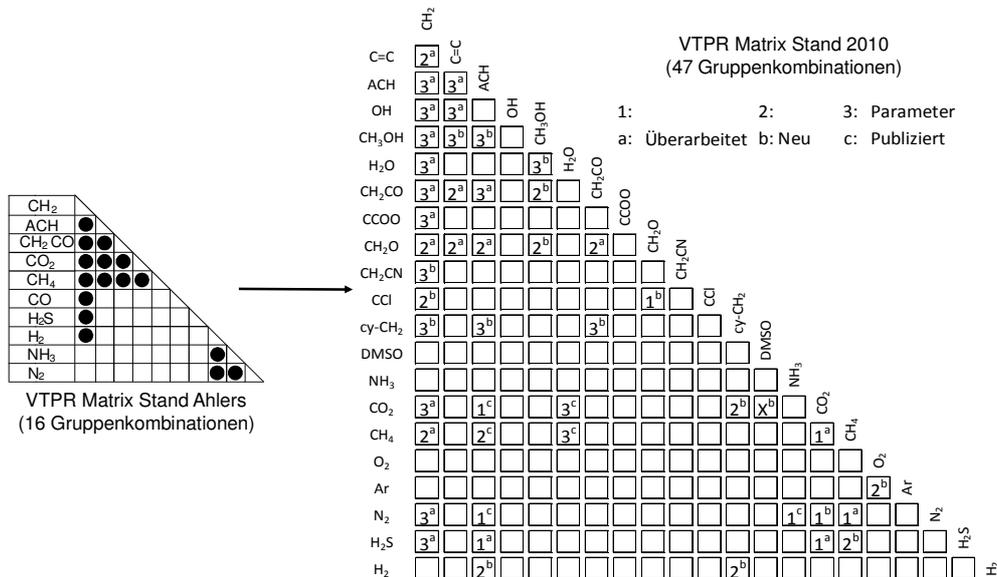
$$\psi_{nm} = \exp \left( - \frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right) \quad (1.18)$$

Die Vorgehensweise zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten (die im Rahmen des Projektes gemessenen Phasengleichgewichtsdaten sind im Anhang in Tabellenform aufgeführt) ist in Abb. 11 schematisch dargestellt.



**Abb. 11:** Schematisch Darstellung der Vorgehensweise zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten.

Die in Abb. 12 gezeigte Parametermatrix konnte im Rahmen des Projektes von ursprünglich 16 Gruppenkombinationen auf aktuell 47 erweitert werden.



**Abb. 12:** Entwicklung der Gruppenwechselwirkungsparametermatrix.

VTPR ist mit derart angepassten Gruppenwechselwirkungsparametern in der Lage, das Phasengleichgewichtsverhalten verschiedener *n*-Alkan – Alkohol Systeme in gleich guter Qualität wie das  $g^E$  – Modell mod. UNIFAC (Do) vorherzusagen (siehe Abb. 13).

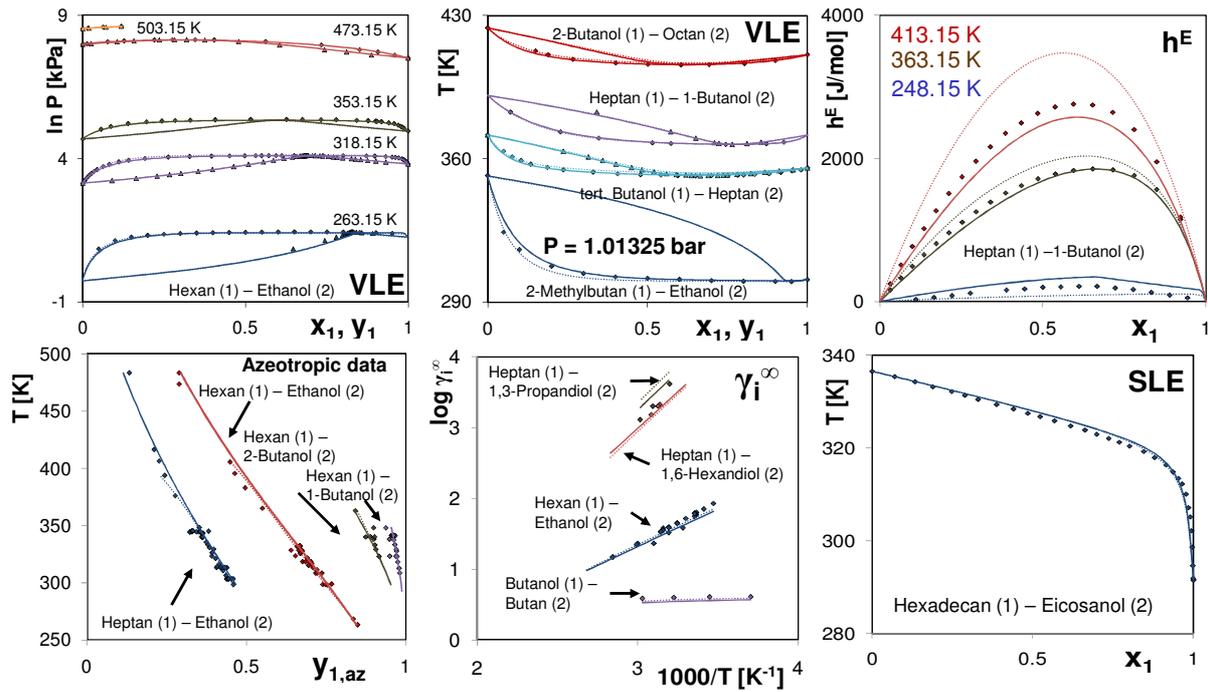


Abb. 13: Experimentelle Daten und Vorhersagen verschiedener Phasengleichgewichtsdaten mit mod. UNIFAC (Do) (...) und VTPR (—).

Im Gegensatz zu diesem ist VTPR als GC-EOS jedoch auch in der Lage, Systeme mit überkritischen Komponenten zuverlässig beschreiben zu können.

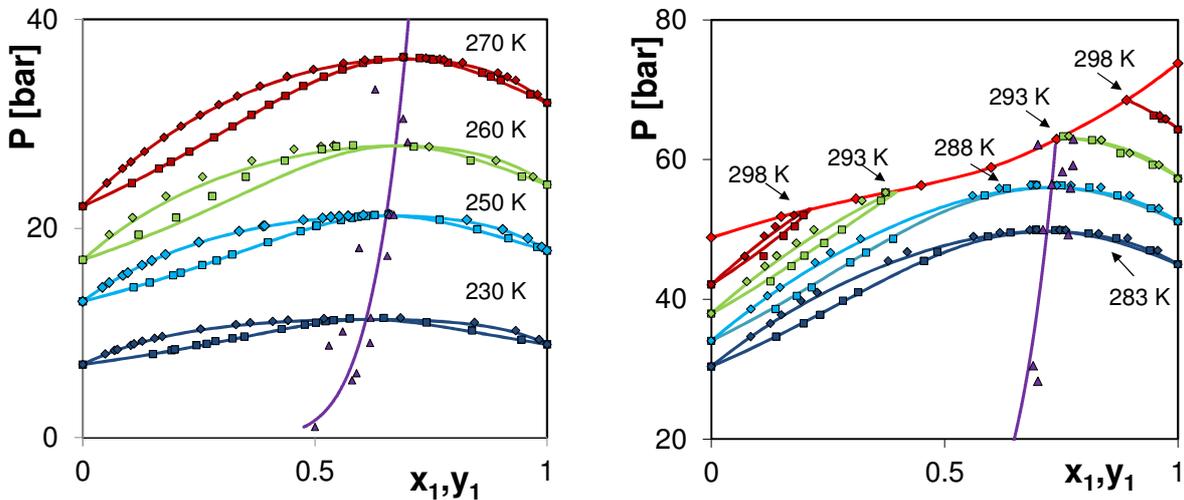
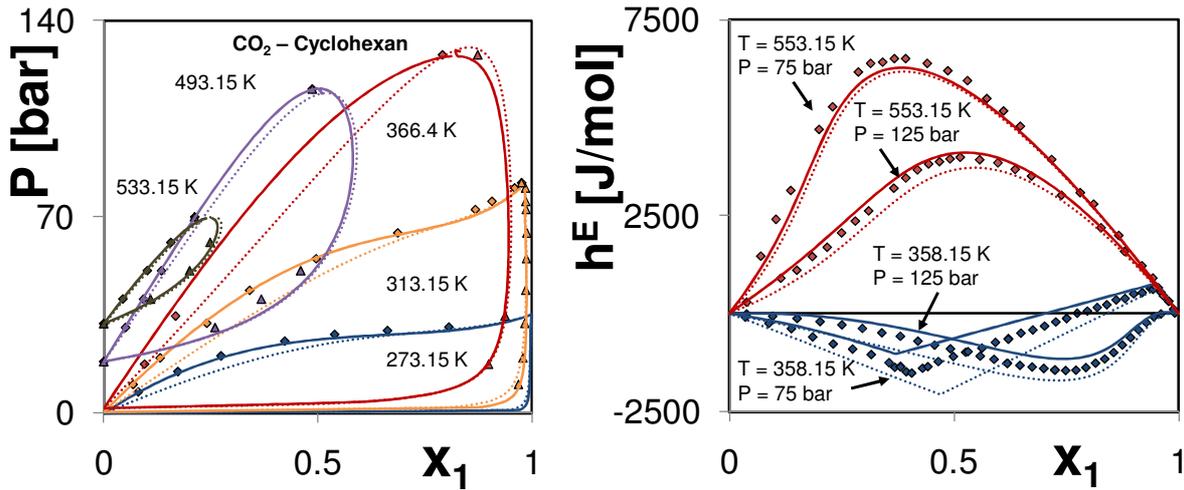


Abb. 14: Unter- sowie überkritische VLEs, azeotrope sowie kritische Daten für die Kombination  $\text{CO}_2(1)$ -Ethan(2) und Vorhersageergebnisse mit VTPR (—).

Das in Abb. 14 gezeigte binäre System  $\text{CO}_2$  – Ethan wird dabei im unter- sowie überkritischen Bereich genauso gut wiedergegeben wie das in Abb. 15 gezeigte System  $\text{CO}_2$  – Cyclohexan.

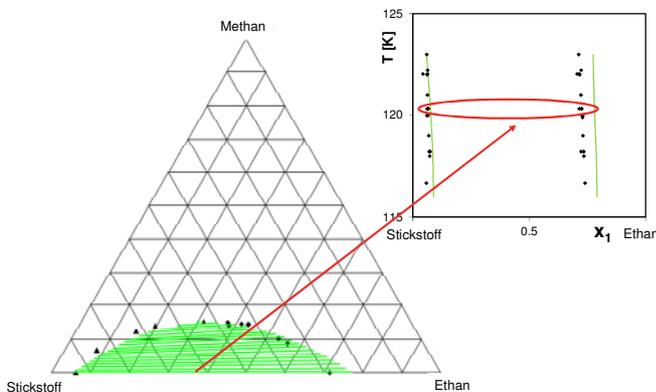


**Abb. 15:** Experimentelle Daten und Vorhersageergebnisse mit PSRK (...) und VTPR (—) einiger unter- sowie überkritische VLEs sowie Exzessenthalpien des binären Systems CO<sub>2</sub>(1) – Cyclohexan(2).

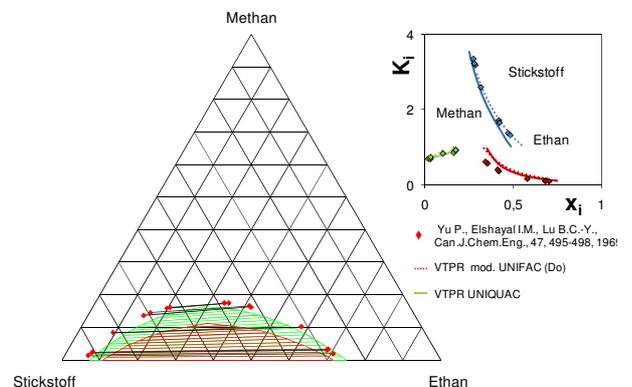
Hier wird außerdem deutlich, dass die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR in der Lage ist, die Druckabhängigkeit der Mischungswärmen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wiederzugeben.

### Vorhersage von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (LLE) können immer dann auftreten, wenn sich Systeme stark real verhalten. Auf dieser Beobachtung basieren zum Beispiel die extractive Stofftrennung sowie die Heteroazetroprektifikation. Beide Verfahren finden in der Praxis Anwendung und verlangen zur optimalen Auslegung eine möglichst genaue Kenntnis der auftretenden Flüssig-Flüssig- Gleichgewichte.  $g^E$ -Modelle wie zum Beispiel mod. UNIFAC (Do) sind zwar in der Lage, Mischungslücken in guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu beschreiben, stoßen jedoch bei technisch interessanten Systemen zum Beispiel aus dem Bereich der Luftverflüssigung oder Erdgasaufbereitung an ihre Grenzen. Auch hier liefert das VTPR-Modell für binäre sowie ternäre Mischungslücken gute Ergebnisse. Dies ist im Folgenden am Beispiel des binären Systems Stickstoff-Ethan bzw. des ternären Systems Stickstoff-Methan-Ethan gezeigt (Abb. 16).



**Abb. 16:** Experimentelle und mit VTPR vorhergesagte LLE's des ternären Systems Stickstoff – Methan – Ethan bei 122 K.

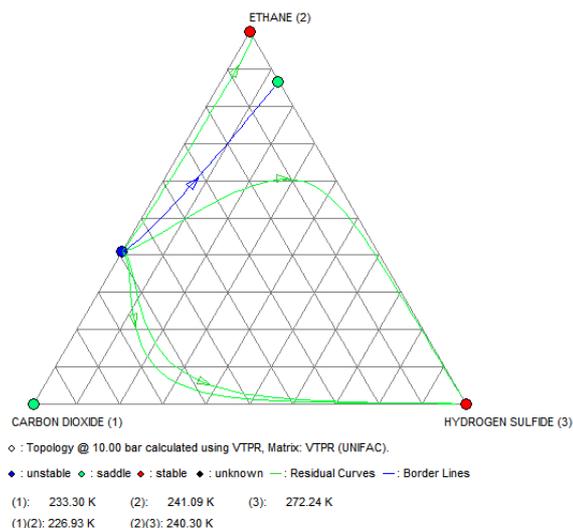


**Abb. 17:** Experimentelles und mit VTPR vorhergesagtes LLE des ternären Systems Stickstoff–Methan–Ethan bei 115 K.

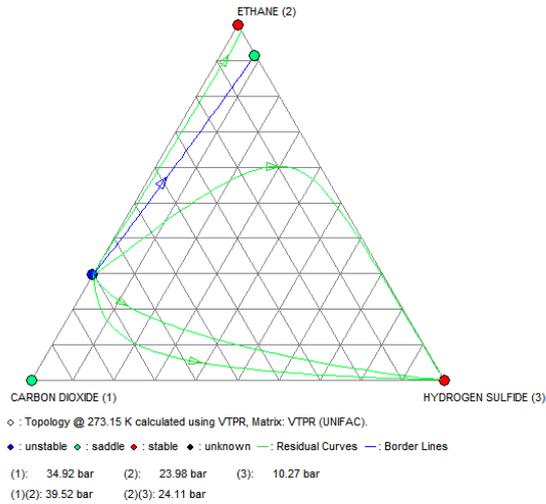
Wie Abb. 17 zeigt, lassen sich die Vorhersageergebnisse der Mischungslücke durch eine Datenkorrelation und der damit verbundenen Kombination des VTPR-Modells mit dem  $g^E$ -Modell UNIQUAC noch deutlich steigern. Rot dargestellt ist das Vorhersageergebnis mit VTPR, grün gibt die genauere Vorhersage mit VTPR UNIQUAC wieder. VTPR beschreibt dabei nicht nur den Verlauf der Mischungslücke, auch die Konoden werden in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen wiedergegeben. Zusätzlich dargestellt sind die entsprechenden Verteilungskoeffizienten. Die Punkte stellen die experimentellen Ergebnisse, die gestrichelte Linie die mit Hilfe von VTPR ermittelten K-Faktoren und die durchgezogene Linie die mit VTPR UNIQUAC berechneten K-Faktoren dar.

## Topologie von Stoffgemischen

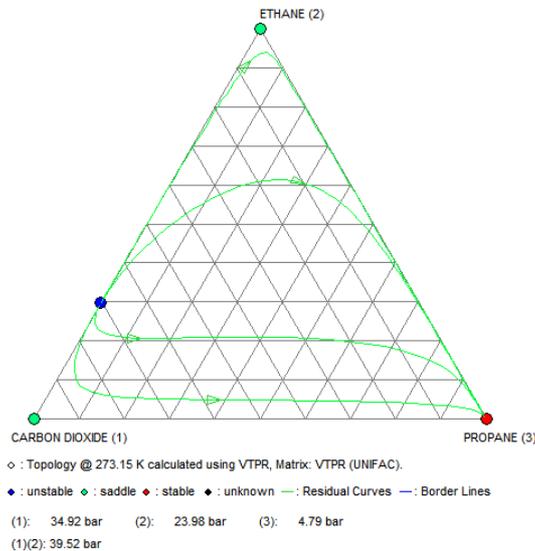
In einer klassischen Chemieanlage entstehen bis zu 80 Prozent der Kosten im Bereich der Reinigung der Reaktionsprodukte. Nicht umgesetzte Edukte müssen ebenso wie eventuell entstandene Nebenprodukte von den gewünschten Produkten abgetrennt werden. Dies geschieht nach Möglichkeit durch den Einsatz thermischer Trennverfahren, wobei die Rektifikation den größten Anteil an den durchgeführten Stofftrennungen hat. Daraus resultiert die Notwendigkeit, bei der Synthese der Trennprozesse besondere Sorgfalt walten zu lassen, da diese die Profitabilität des Gesamtprozesses durch hohe Energiekosten maßgeblich beeinflusst. Wie die folgenden Grafiken zeigen, wird die universelle Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR auch diesen Anforderungen gerecht. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Topologie von Stoffgemischen zuverlässig zu berechnen. Diese beinhaltet neben der Charakteristik der Reinstoffe und azeotropen Punkte (stabil, instabil oder Sattelpunkt) auch den Verlauf von Rückstands- und Grenzdestillationslinien. Anhand dieser Topologiekarten kann der Verfahreningenieur die Machbarkeit von Trennoperationen überprüfen sowie eine Kostenabschätzung derselben durchführen.



**Abb. 18:** Topologie des ternären Systems CO<sub>2</sub> – Ethan - H<sub>2</sub>S bei isobaren Bedingungen berechnet mit der VTPR-Gleichung bei 10 bar.



**Abb. 19:** Topologie des ternären Systems CO<sub>2</sub>–Ethan -H<sub>2</sub>S bei isothermen Bedingungen berechnet mit der VTPR-Gleichung bei 273,15K



**Abb. 20:** Topologie des ternären Systems CO<sub>2</sub>, Ethan, Propan bei isothermen Bedingungen berechnet mit der VTPR-Gleichung bei 273,15K

### Auswahl geeigneter Entrainer

Die rektifikative Trennung azeotroper Gemische ( $\alpha_{12} = 1$ ) bzw. von Gemischen aus Komponenten mit sehr ähnlichen Siedepunkten ( $\alpha_{12}$  ca. 1) erfordert den Einsatz von Sonderverfahren. So kann durch die Zugabe eines geeigneten Entrainers der Trennfaktor günstig beeinflusst werden. Im Gegensatz zu modified UNIFAC (Do.) können mit der Gruppenbeitragszustandgleichung VTPR nun erstmals auch bei Gasgemischen auftretende Trennprobleme berücksichtigt werden. So zeigt VTPR, das durch Zugabe von 80 mol-% Propan bzw. Butan zu dem für das in der tertiären Erdölförderung auftretende Trennproblem CO<sub>2</sub> – Ethan das Azeotrop gebrochen werden kann.

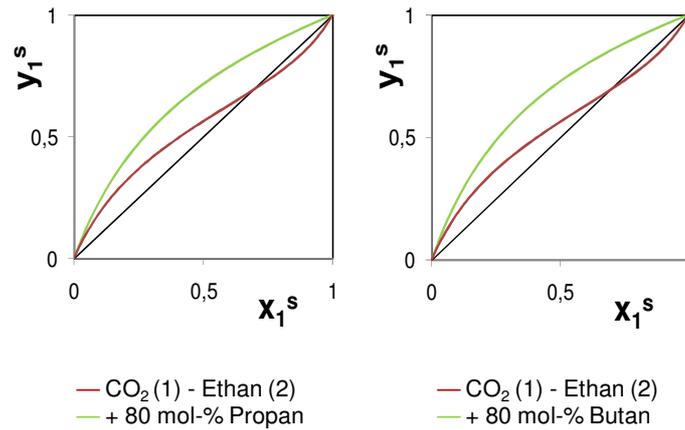


Abb. 21: Mit VTPR vorhergesagtes VLE CO2-Ethanol auf lösungsmittelfreier Basis.

### Berechnung von Multikomponentensystemen

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von VTPR im Bereich der erdölverarbeitenden Industrie besteht in der Vorhersage der Trennfaktoren von Mehrkomponentensystemen. In Abb. 22 sind die K-Faktoren für ein aus 12 Komponenten bestehendes, synthetisches Rohöl dargestellt. Auch im Fall des hier dargestellten Multikomponentensystems liefert VTPR eine sehr gute Vorhersage der experimentell bestimmten K-Faktoren, wobei nur sechs Gruppenwechselwirkungsparameter benötigt werden. Zum Vergleich: Für die Beschreibung des gleichen Systems wären für die typische Vorgehensweise 66 binäre  $g^E$  – Modellparameterkombinationen oder  $k_{ij}$ -Parameter notwendig!

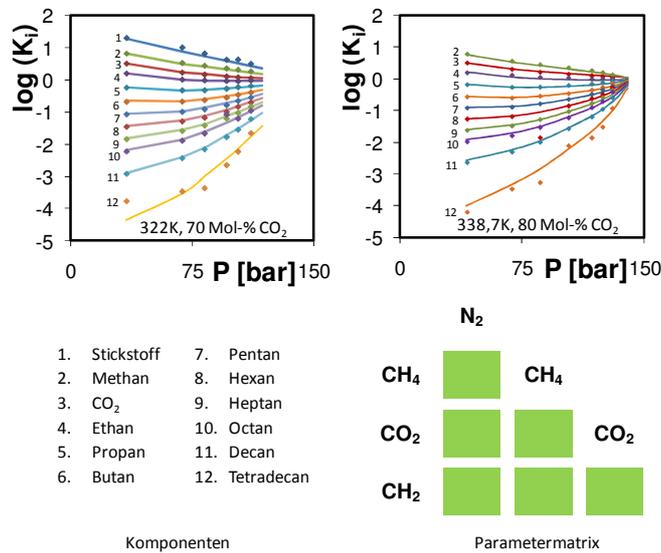


Abb. 22: Experimentell bestimmte und mit VTPR vorhergesagte Verteilungskoeffizienten eines 12-Komponenten-Systems

## Berechnung chemischer Gleichgewichte

Der Gleichgewichtszustand einer Reaktion kann mit Hilfe der Gleichgewichtskonstanten  $K$  beschrieben werden. Diese berechnet sich nach

$$K = K_x \cdot K_\gamma$$

wobei das reale Verhalten durch  $K_\gamma$  berücksichtigt wird. Abb. 23 zeigt, dass das VTPR Modell ebenso wie mod. UNIFAC (Do) gute Ergebnisse für die Beschreibung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung über den gesamten Temperaturbereich liefert. Deutlich zu sehen ist, dass der Verdünnungseffekt, der nach dem Prinzip von Le Chatelier zu einem geringeren Gleichgewichtsumsatz führen sollte, durch  $K_\gamma$  kompensiert wird.

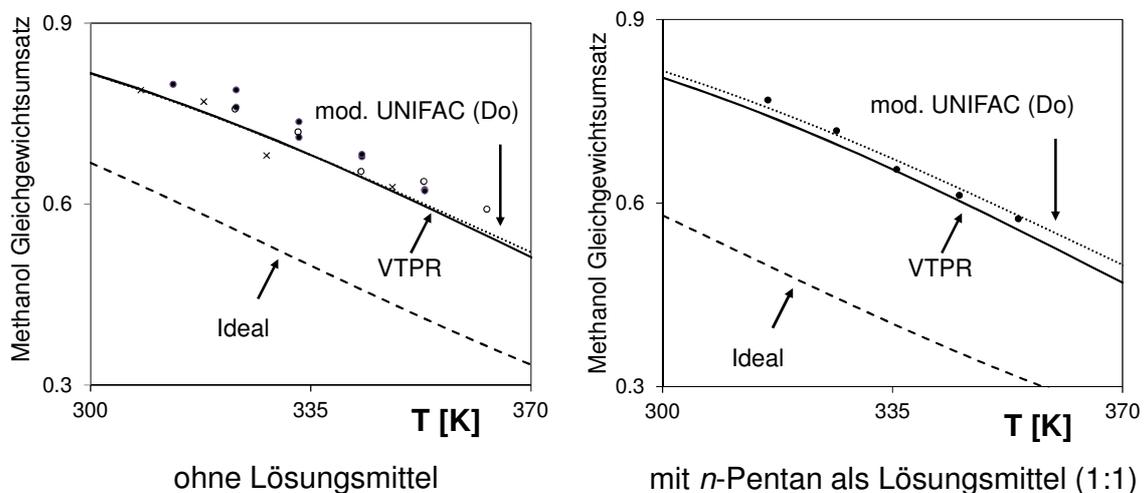


Abb. 23: Chemischer Gleichgewichtsumsatz der mit Amberlyst 36 katalysierten Spaltung von TAME.

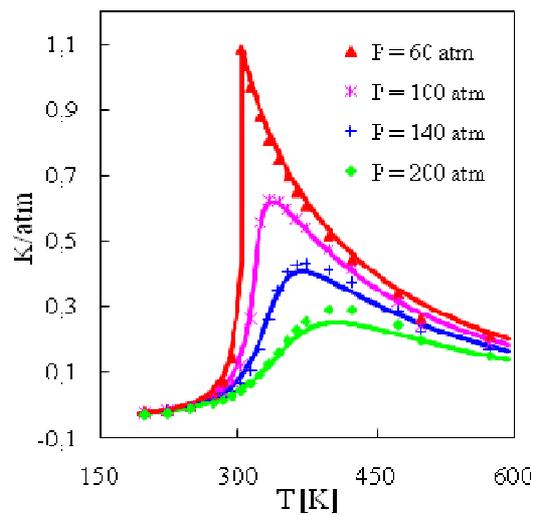
## Berechnung von Kreisprozessen mit VTPR

Die Verflüssigung von Gasen ist eine spezielle Anwendung der Kältetechnik, die in der Industrie eine breite Anwendung findet. Um Gase zu verflüssigen werden verschiedene Methoden verwendet. Eine davon ist die Verflüssigung durch die gedrosselte Entspannung von Gasen (Ausnutzung des Joule-Thomson-Koeffizienten).

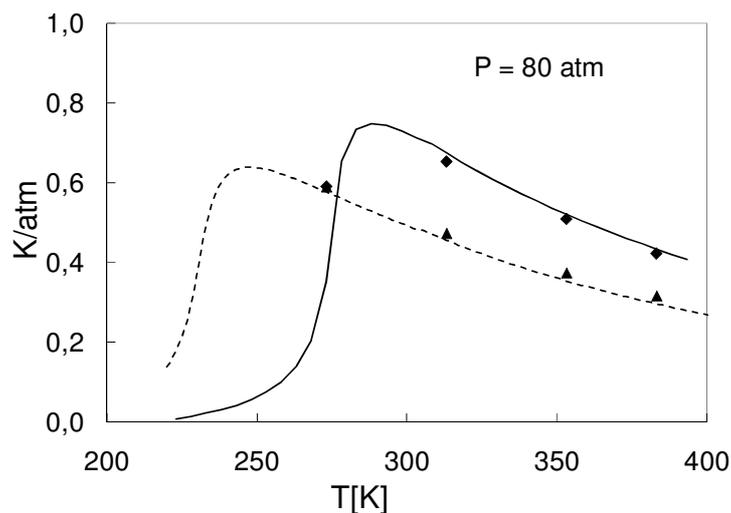
Die Änderung der Temperatur mit dem Druck bei konstanter Enthalpie wird als Joule-Thomson-Koeffizient bezeichnet:

$$\eta_{JT} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = \left( \frac{-(\partial h / \partial P)_T}{c_p} \right) \quad (1.19)$$

Der Joule-Thomson-Koeffizient kann dabei sowohl für Reinstoffe als auch für Gemische mit Hilfe der VTPR-Gleichung berechnet werden. Die Ergebnisse der Vorausberechnung geben dabei die experimentellen sehr gut wieder (siehe Abb. 24).



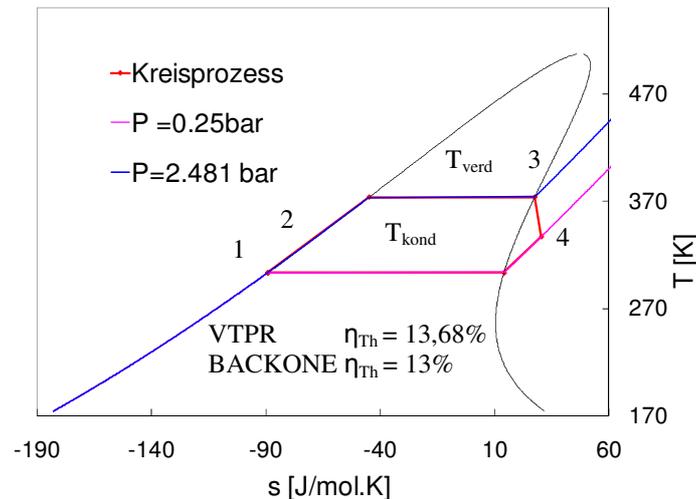
**Abb. 24:** ( $\blacktriangle$ ,  $*$ ,  $+$ ,  $\blacklozenge$ ) Experimentelle und mit der VTPR-Gleichung berechnete Werte für den Joule-Thomson-Koeffizienten von Kohlendioxid



**Abb. 25:** ( $\blacktriangle$ ,  $\blacklozenge$ ) Experimentelle und mit VTPR berechnete Werte für den Joule-Thomson-Koeffizienten von ( $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ ), (---)  $x_{\text{CO}_2} = 46,4\%$ , (—)  $x_{\text{CO}_2} = 75,4\%$

Die VTPR-Gleichung wurde auch zur Berechnung des thermischen Wirkungsgrades des Organic-Rankine-Cycles herangezogen und mit den Ergebnissen der BACKONE-Gleichung verglichen. In Abbildung 3 sind die Teilschritte des ORC-Prozesses für n-Hexan dargestellt.

Für die Berechnungen wurden die folgenden Werte angenommen:  $\eta_{sT} = 0.85$  (isentropischer Koeffizient der Turbine),  $\eta_{sP} = 0.65$  (isentropischer Koeffizient der Pumpe),  $T_1 = 303.15\text{K}$  und  $T_3 = 373.15\text{K}$ .



**Abb. 26:** ORC-Prozess für n-Hexan im T,s-Diagramm berechnet mit der VTPR-Gleichung

Die thermischen Wirkungsgrade für diesen Prozess können mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\eta_{Th} = - \left( \frac{w_{34} + w_{12}}{q_{23}} \right) = - \left( \frac{(h_4 - h_3) + (h_2 - h_1)}{(h_3 - h_2)} \right) \quad (1.20)$$

Ein Vergleich der berechneten thermischen Wirkungsgrade mit der VTPR-Gleichung und der BACKONE-Gleichung für verschiedene Arbeitsmittel und den obigen Annahmen für  $T_3$ ,  $\eta_{sT}$ , und  $\eta_{sP}$  ist in Tab. 5 gezeigt.

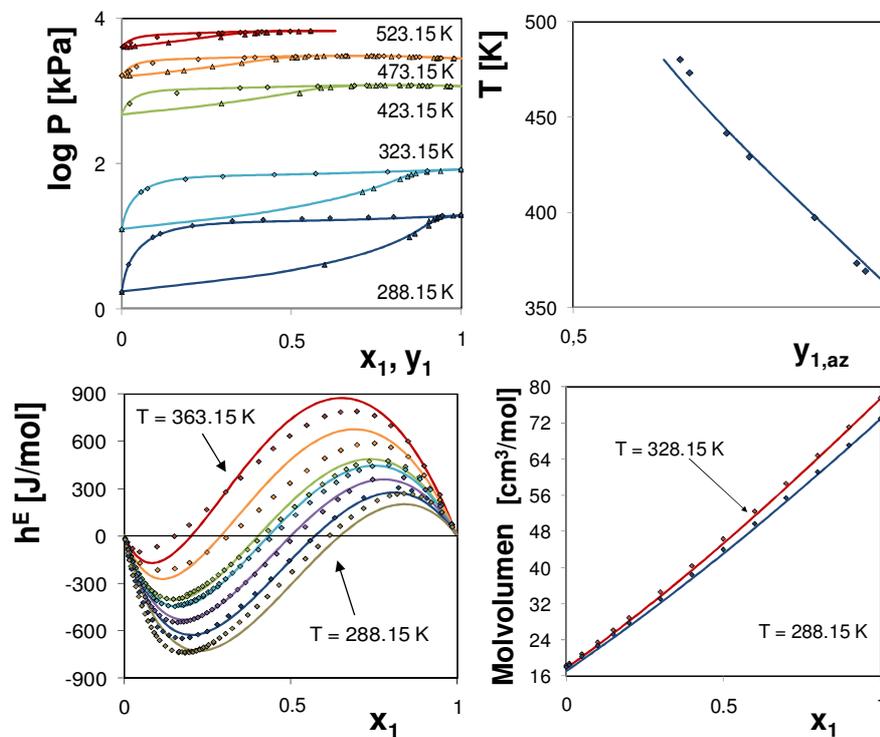
Komponente	$P_{min}$ bar	$P_{max}$ bar	$\eta_{Th}\%$ BACKONE	$\eta_{Th}\%$ VTPR
Perfluorpropan [R 218]	10.04	20	5.22	5.16
Propylen [1270]	13.09	20	4.53	4.52
n-Butan [ R 600]	2.85	15.29	12.58	12.51
2-Methylpropan [R 600a]	4.04	19.98	12.12	12.13
Perfluorocyclobutan [ RC 318]	3.68	20	10.55	10.41

**Tab. 5:** Thermische Wirkungsgrade für ORC-Prozesse berechnet mit der VTPR-Gleichung

Es ist zu erkennen, dass die berechneten thermischen Wirkungsgrade für die betrachteten Arbeitsmedien sehr gut übereinstimmen. Der Joule-Thomson-Koeffizient für Reinstoffe bzw. für Mischungen kann mit der VTPR-Gleichung zuverlässig wiedergegeben werden. Sowohl die VTPR-Gleichung als auch die BACKONE-Gleichung liefern ähnliche thermische Wirkungsgrade für den ORC-Prozess für die betrachteten Komponenten.

## Korrelation von Messdaten

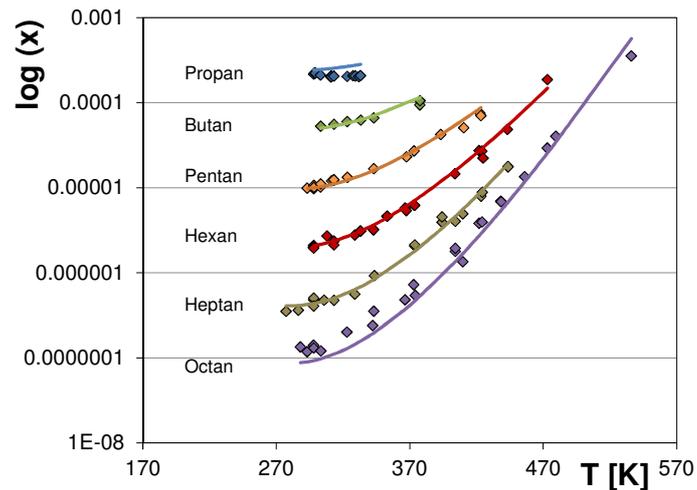
Die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR kann nicht nur als Gruppenbeitragsmethode angewendet werden. Sind bereits zuverlässige experimentelle Daten vorhanden, so kann VTPR in Kombination mit dem  $g^E$ -Modell UNIQUAC zur Korrelation aller vorhandenen Daten herangezogen werden. Abb. 27 zeigt das Ergebnis der Korrelation des binären Systems Aceton – Wasser.



**Abb. 27:** Vorhersageergebnisse aus der Korrelation experimenteller Daten des Systems Aceton (1) – Wasser (2) mit VTPR(UNIQUAC)

Neben den unterkritischen wird auch das überkritische Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten korrekt wiedergegeben. Auch die Beschreibung der azeotropen Punkte, Exzessenthalpien und Molvolumina stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Die aus der Korrelation erhaltenen VTPR (UNIQUAC) – Parameter können nun genutzt werden um weitere thermophysikalische Eigenschaften wie zum Beispiel das Fest-Flüssig Gleichgewichtsverhalten, Dichten oder Wärmekapazitäten vorherzusagen.

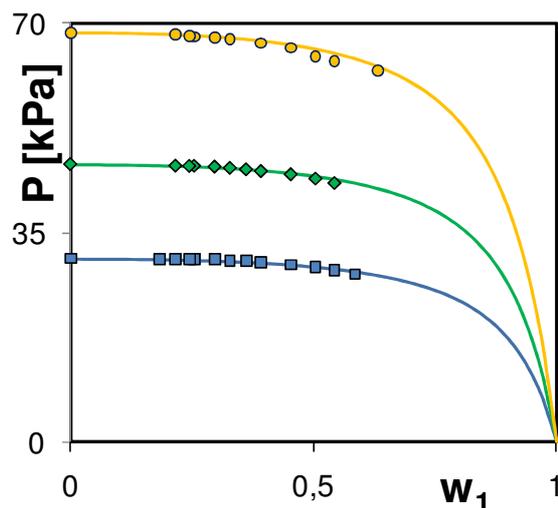
Während in der Regel allgemeingültige Gruppenwechselwirkungsparameter an binäre Phasengleichgewichtsdaten angepasst und in der Gruppenwechselwirkungsparametermatrix gespeichert werden, kann es jedoch wie im Fall der Beschreibung der Löslichkeit von  $n$ -Alkanen in Wasser notwendig sein, spezielle Parameter anzupassen. Dieses Beispiel ist besonders aus umwelttechnischen Gesichtspunkten von Interesse und lässt sich im Planungsumfeld von Rohöl verarbeitenden Betrieben und der Schmutzwasseraufbereitung finden. Mit Hilfe zuverlässiger Parameter, die an eine große Anzahl experimenteller Daten angepasst worden sind, kann VTPR erfolgreich zur Vorhersage der Löslichkeit von  $n$ -Alkanen in Wasser herangezogen werden (Abb. 28).



**Abb. 28:** Experimentelle (◆) und mit VTPR vorhergesagte (—) Löslichkeiten (Molanteile) verschiedener *n*-Alkane in Wasser.

### Anwendung von VTPR auf Polymersysteme

Die Möglichkeit der zuverlässigen Vorhersage des Phasengleichgewichtsverhaltens von Polymerlösungen trägt maßgeblich zur effizienteren Auslegung der verschiedensten Membranverfahren (z.B. Umkehrosmose, Dialyse, Pervaporation) bei. Eine erfolgsversprechende Anwendung von VTPR zur Beschreibung von Polymersystemen konnte bereits von Ahlers gezeigt werden. Im Rahmen des Projektes soll dieses Anwendungsgebiet eingehend überprüft und erweitert werden. VTPR konnte dabei zur Beschreibung weiterer Polymersysteme erfolgreich eingesetzt werden. Ein Beispiel zeigt Abb. 29.



**Abb. 29:** Polyvinylacetat ( $M_w 9 \cdot 10^4$ ) (1) – Aceton (2),  
● 318,15K, ◆ 308,15K, ■ 298,15K, — VTPR

## VTPR-LIFAC

Elektrolytkomponenten üben einen nicht zu vernachlässigenden und teilweise sogar entscheidenden Einfluss auf das Phasengleichgewichtsverhalten aus. So kann beobachtet werden, dass die Löslichkeit von Gasen in wässrigen Lösungen durch Salze deutlich verändert werden kann. Dies wird als Ein- bzw. Aussalzeffekt bezeichnet.

Ein zuverlässiges Modell zur Beschreibung von Elektrolytsystemen ist das LIFAC-Modell. Beim LIFAC-Modell setzt sich der Aktivitätskoeffizient aus folgenden Beiträgen zusammen: Im Debye-Hückel-Term werden die long-range Wechselwirkungen, verursacht durch die elektrostatischen Effekte zwischen den Ionen erfasst. Im Virialterm werden die middle-range Wechselwirkungen, resultierend aus den Ion-Dipol und Ion-induzierten Dipol-Effekten berücksichtigt. Im UNIFAC-Term werden die short-range Wechselwirkungen, welche sich aus Effekten, wie sie auch in Nichtelektrolytsystemen auftreten (z.B. Molekül-Molekül-Wechselwirkungen) berücksichtigt.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{LR} + \ln \gamma_i^{MR} + \ln \gamma_i^{SR} \quad (1.21)$$

Weiterhin muss der Ausdruck für den Aktivitätskoeffizienten in der VTPR-Mischungsregel mit Hilfe des LIFAC-Modells substituiert werden:

$$g_{\text{res}}^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (1.22)$$

Über die Bedingung der Gleichheit der Aktivitäten folgt zudem:

$$x_i \gamma_i = x'_i \gamma'_i \Rightarrow \gamma'_i = \frac{x_i}{x'_i} \gamma_i = \sum_s x_s \gamma_i \quad (1.23)$$

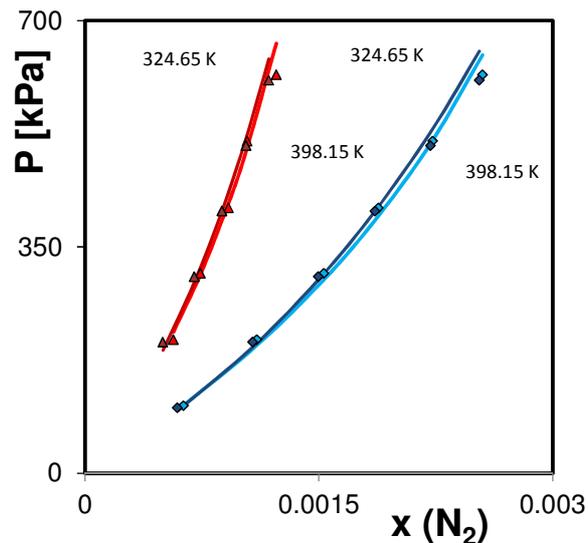
wobei i über alle Komponenten, s jedoch nur über alle Nichtelektrolyt-Komponenten gezählt wird.  $x'_i$  stellt den salzfreien Molenbruch der Komponente i in der flüssigen Phase dar. Um den Einfluss des Salzes auf den Aktivitätskoeffizienten zu berücksichtigen, ohne das Salz als weitere Komponente in die Zustandsgleichung einzuführen, kann die VTPR-Mischungsregel wie folgt umgeformt werden:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ij}}{b_{ij}} + \frac{RT \sum_i x'_i \ln(\sum_s x_s \gamma_i^{\text{res}})}{-0.53087} \quad (1.24)$$

Die Mischungsparameter a und b der flüssigen Phase können so über die kritischen Daten der Lösungsmittel und den Aktivitätskoeffizienten der reinen Lösungsmittelkomponenten berechnet werden. Sie sind konsistent zum originalen VTPR-Modell für elektrolytfreie Systeme. Schwer zugängliche Reinstoffparameter, wie die kritischen Größen ( $T_{\text{kr}}$ ,  $P_{\text{kr}}$ ) der Elektrolyte, werden hierbei nicht benötigt. Die Aus- bzw. Einsalzeffekte werden ausschließlich über die Änderung der Gibbsschen Exzessenthalpie der Gase und Lösungsmittel beschrieben. Strebt die Ionenstärke I der Mischung gegen Null, so geht das Modell in das ursprüngliche VTPR-Modell für

Nichtelektrolytsysteme über (Abbildung 10). Dies bedeutet, dass alle bisher angepassten Parameter für VTPR im neuen Modell direkt übernommen werden können.

Abb. 30 zeigt am Beispiel des Systems  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  bei 324,65K und 398,15K, dass die Beschreibung von Gaslöslichkeiten in elektrolythaltigen Systemen mit Hilfe des VTPRLIFAC-Modells in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten möglich ist. Auch die in diesem Fall sehr geringe Änderung der Gaslöslichkeit mit der Temperatur wird durch VTPRLIFAC korrekt wiedergegeben.

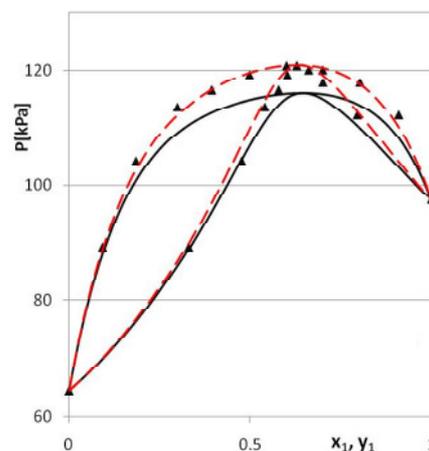


**Abb. 30:**  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  bei 324,65 K und 398,15K

● 1 mol/L NaCl, ◆ 4 mol/L NaCl, — VTPR

### Erweiterung des VGTPR Modells

Nach der erfolgreichen Kombination von LIFAC mit VTPR zu VTPRLIFAC stellte sich die Frage, ob nicht auch eine elegante Möglichkeit zur Nutzung der Wechselwirkungsparameter der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do.) für das VTPR-Modell gefunden werden kann. Eine direkte Übernahme der für mod. UNIFAC (Do.) angepassten Parameter ist, wie sich aus Abb. 31 leicht erkennen lässt, nicht möglich.



**Abb. 31:** Aceton (1) + Hexan (2) bei 328,15K. — : VTPR mit mod. UNIFAC (Do) – Parametern, ---: VGTPR

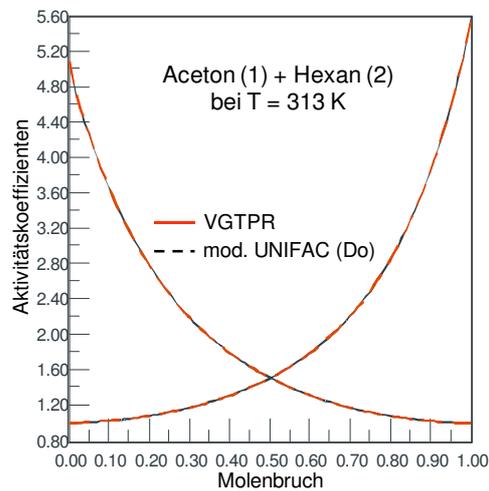
Die Einführung eines Translationsterms  $g_{trans}^E$  in die Mischungsregel von VTPR (Gl. (1.25)) ermöglicht aber die direkte Nutzung der Wechselwirkungsparameter von mod. UNIFAC (Do) für VTPR. Der Translationsterm muss so gewählt werden, dass eine Gleichheit der Aktivitätskoeffizienten der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC und der VTPR-Zustandsgleichung erreicht wird. Die Lösung für  $g_{trans}^E$  erfolgt dabei iterativ.

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^E + g_{trans}^E}{-0.53087} \quad (1.25)$$

$$g_{trans}^E = RT \sum x_i \ln \gamma_{i,trans} \quad (1.26)$$

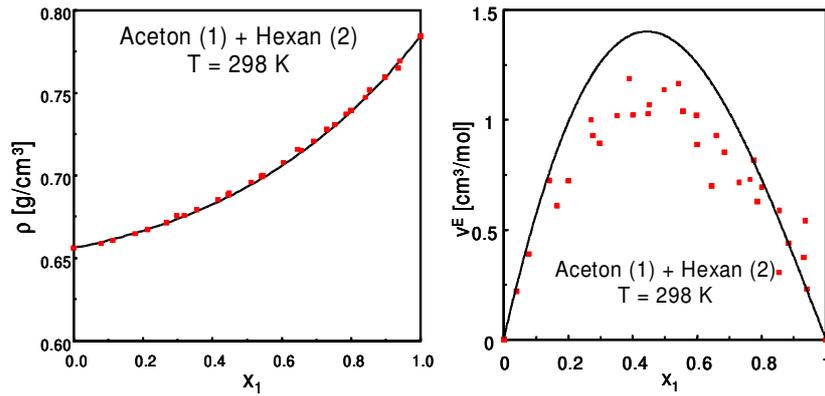
$$\gamma_{i,g^E-Modell}(x,T) = \gamma_{i,VTPR}(x,T,P) \quad (1.27)$$

Abb. 32 zeigt am Beispiel des binären Systems Aceton – Hexan bei 300K, dass VGTPR und mod. UNIFAC (Do) über den gesamten Konzentrationsverlauf die gleichen Aktivitätskoeffizienten liefern.



**Abb. 32:** Mit mod. UNIFAC (Do) (—) und VGTPR (---) vorhergesagter Verlauf der Aktivitätskoeffizienten des binären Systems Aceton – Hexan bei 300K.

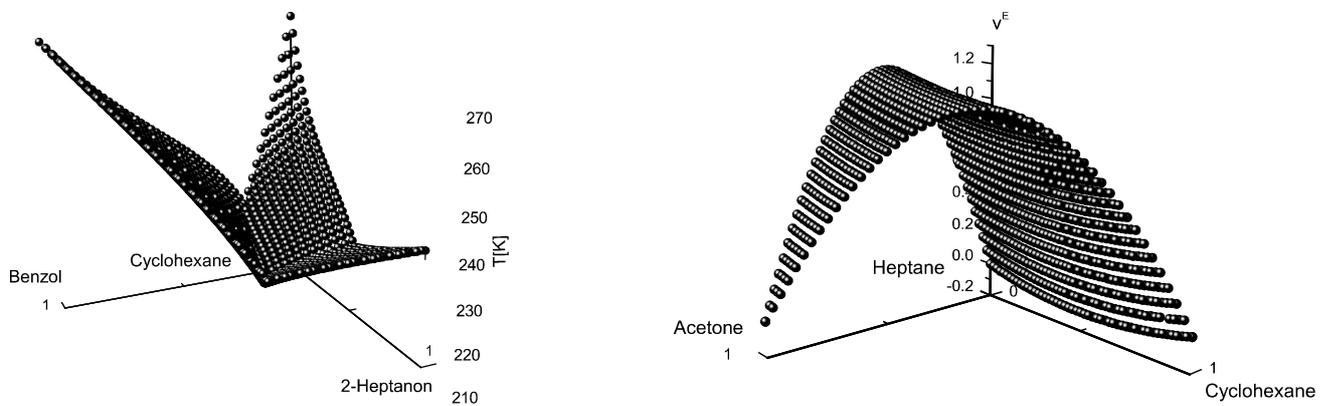
Neben der Berechnung von Dampf-Flüssig Phasengleichgewichten kann VGTPR auch für die Vorhersage von Exzessenthalpien, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sowie Fest-Flüssig-Gleichgewichten eingesetzt werden. Dabei sind die Ergebnisse ebenso gut wie die von mod. UNIFAC (Do).



**Abb. 33:** Experimentelle und berechnete Gemischdichten und Exzessvolumina des Systems Aceton(1)-Hexan(2) bei 298K, — VGTPR

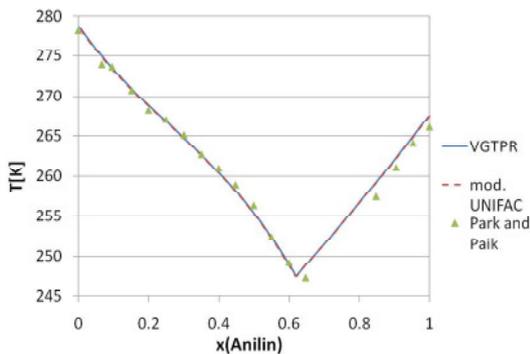
Das VGTPR-Modell kann erfolgreich im unterkritischen Bereich zur Berechnung von Phasengleichgewichten von binären und höheren Systemen ebenso wie zur Berechnung anderer Eigenschaften wie Dichten, Enthalpien, Wärmekapazitäten, Exzessvolumen usw. eingesetzt werden. Eine Anwendung im überkritischen Bereich vor allem bei asymmetrischen Systemen konnte im Rahmen des Projektes jedoch nicht realisiert werden, da kein allgemeingültiger Referenzzustand für die Gamma-Gleichheit gefunden werden konnte.

Während im unterkritischen Bereich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Vorhersage erreicht werden kann (Abb. 34), ist eine zuverlässige Beschreibung schon von n-Alkan – n-Alkan Systemen (hier werden keine Wechselwirkungsparameter benötigt) im überkritischen Bereich nicht möglich.

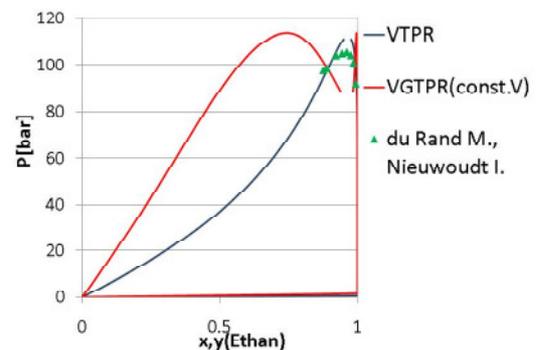


SLE Benzol-Cyclohexan-2-Heptanon: Vorhersage mit VGTPR.

$v^E$  Aceton-Heptan-Cyclohexan: Vorhersage mit VGTPR.



SLE Anilin (1) – Benzol (2)



VLE Ethan (1) – Hexadecan (2)

**Abb. 34:** Vorhersageergebnisse verschiedener unterkritischer und überkritischer Systeme mit VGTPR.

## Anhang

### Bezugnahme auf die Verwendung der Zuwendung

Die Zuwendung im Rahmen des Projektes wurde ausschließlich zur Deckung der Personalkosten (inkl. Overhead) der am Projekt beteiligten wissenschaftlichen Mitarbeiter verwendet.

### Bezugnahme auf die erzielten Ergebnisse

Der ursprüngliche Zeitplan konnte, wie bereits im Antrag zur kostenneutralen Verlängerung des Projektes ausführlich erläutert, nicht eingehalten werden. Durch die Verlängerung konnten jedoch alle Projektziele erreicht werden:

<b>Vorgegebene Ziele</b>	<b>Erzielte Ergebnisse</b>
- Test und Festlegung der $T_{wu}$ - $\alpha$ -Funktion für den überkritischen Bereich	Erfolgreich abgeschlossen
- Ermittlung weiterer $T_{wu}$ -Parameter	Erfolgreich abgeschlossen
- Systematische Messung thermodynamischer Gemischdaten	Erfolgreich abgeschlossen
- Erweiterung der Matrix auf Grundlage der Messungen	Erfolgreich abgeschlossen
- Erweiterung des Anwendungsspektrums von VTPR durch Nutzung einer breiteren Datenbasis bei der Parameteranpassung	Erfolgreich abgeschlossen
- Erweiterung von VTPR auf Polymere	Erfolgreich abgeschlossen
- Erweiterung von VTPR auf ternäre Systeme	Erfolgreich abgeschlossen
- Erweiterung von VTPR auf elektrolythaltige Systeme (Kombination VTPR+LIFAC)	Erfolgreich abgeschlossen
- Erweiterung von VTPR auf Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte	Erfolgreich abgeschlossen
- Berechnung von Kreisprozessen mit VTPR	Erfolgreich abgeschlossen
- Berechnung von chemischen Gleichgewichten mit VTPR	Erfolgreich abgeschlossen
- Berechnung der Reaktionsenthalpie als Funktion des Drucks	Erfolgreich abgeschlossen
- Weitere Untersuchungen zur Flüssigdicke als Funktion des Druckes, $v^E$ , $\Delta h_v$ , etc.	Erfolgreich abgeschlossen
- Ausgiebige Tests des VGTTPR-Modells und Implementierung in Fortran-Programme.	Erfolgreich abgeschlossen
- Modellvergleich mit PSRK und mod. UNIFAC (Do)	Erfolgreich abgeschlossen
- Entwicklung eines Stand-Alone-Programms zur Weitergabe an die kmU's	Erfolgreich abgeschlossen

### Bezugnahme auf die Notwendigkeit und die Angemessenheit der geleisteten Arbeiten.

Die im Projektrahmen geleisteten Arbeiten entsprechen dem im Antrag skizzierten Lösungsweg und sind in Form und Umfang notwendig und angemessen.

### Bezugnahme auf den Einsatz des wissenschaftlichen Personals

Das wissenschaftliche Personal wurde planmäßig eingesetzt und entsprach der Projektplanung. Geräte mit einem Beschaffungswert über 2500 € sind nicht angeschafft worden.

## Wissenstransfer

Neben den unter dem Punkt „Veröffentlichungen und Vorträge im Rahmen des Projektes“ aufgeführten Aktivitäten wurde die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR in dem demnächst bei Wiley-VCH erscheinenden Lehrbuch „Chemical Thermodynamics for Process Simulation“ von Jürgen Gmehling, Bärbel Kolbe, Michael Kleiber und Jürgen Rarey als Modell aufgenommen.

## Veröffentlichungen und Vorträge im Rahmen des Projektes

- I.Schmidt, B.Sc.: **Systematische Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten der Systeme CO<sub>2</sub> – Methylacetat und N<sub>2</sub>O – Methylacetat als Grundlage für die Anpassung von Wechselwirkungsparametern für die universellen Gruppenbeitragszustandsgleichungen VTPR sowie PSRK**, CvO Universität Oldenburg 2009.
- J. Gmehling, Vortrag: **The Universal Group Contribution Equation of State VTPR – Present Status and Potential for Process Development**, Colloquium to promote experimental work in Thermophysical Properties for Scientific Research and Industry, Ecole des Mines, Paris September 2009.
- B.Schmid, Vortrag : **VTPR - Die volumentranslatierte Peng - Robinson Gruppenbeitragszustandsgleichung - Entwicklungsstand**, Thermodynamik -Kolloquium 2009, Technische Universität Berlin.
- R.Abbas, Poster: **Thermodynamik des Organic Rankine Cycle – Prozesses**, Thermodynamik-Kolloquium 2009, Technische Universität Berlin.
- B.Schmid, Poster: **The Universal Group Contribution Equation of State VTPR - Present Status and Potential for Process Development**, PPEPPD 2010, Suzhou, Jiangsu, China
- A. Schedemann, E.C. Ihmels, J. Gmehling, **Liquid densities of THF and excess volumes for the mixture with water in a wide temperature and pressure range**, Fluid Phase Equilib. 295 (2010) 201-207.
- J. Berje, A. Schedemann, J. Gmehling, **Liquid densities of acetone and n-heptane and excess volumes of the binary system in a wide temperature and pressure range**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.10.028>
- R. Abbas, Vortrag: **Thermodynamik des Organic Rankine Cycle–Prozesses**, Thermodynamik-Kolloquium 2010, Universität Bayreuth.
- B.Schmid, Poster: **Measurement of high-pressure VLE data for systems with low boiling components for the further development of group contribution equations of state**”, Thermodynamik-Kolloquium 2010, Universität Bayreuth.
- A. Schedemann, Universität Oldenburg; C. Ihmels, LTP GmbH, Oldenburg; J. Berje, J. Gmehling, Universität Oldenburg, Poster: **High pressure measurements of densities and excess volumes**, Thermodynamik-Kolloquium 2010, Universität Bayreuth.
- B.Schmid, J.Gmehling, **From van der Waals to VTPR: The systematic improvement of the van der Waals equation of state**, J. of Supercritical Fluids 55 (2010) 438–447.
- B.Schmid, J.Gmehling, **The universal group contribution equation of state VTPR - present status and potential for process development**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.09.009>.

- A. Westerholt, M.Sc.: **Weiterentwicklung der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR zur Beschreibung der TAME-Synthese und Spaltung durch systematische Messung fehlender Phasengleichgewichtsdaten und Anpassung der erforderlichen Parameter**, CvO Universität Oldenburg 2010
- J. Tamahrajah, M.Sc.: **Simulation of thermodynamic cycles with the VTPR Equation of state**, CvO Universität Oldenburg 2010
- R. Abbas, A. Schedemann, C. Ihmels, S. Enders, J. Gmehling, **Measurement of thermophysical pure component properties for a few siloxanes used as working fluids for Organic Rankine Cycles**, Ind.Eng.Chem.Res. 2010, submitted.
- R. Abbas, E.C. Ihmels, S. Enders, J. Gmehling, **Measurement of transport properties for selected siloxanes and their mixtures used as working fluids for Organic Rankine Cycles**, Ind.Eng.Chem.Res. 2010, submitted.
- R. Abbas, Dissertation: **Anwendung der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR-GCEOS für die Analyse von reinen Stoffen und Mischungen als Arbeitsmittel in technischen Kreisprozessen**, Technische Universität Berlin, 2011.
- B. Schmid, Dissertation: **Einsatz einer modernen Gruppenbeitragszustandsgleichung für die Synthese thermischer Trennprozesse**, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 2011.

Geplant:

- J. Gmehling, B. Schmid Vortrag, **The universal group contribution equation of state VTPR – present status and potential for process development**, 25th European Symposium on Applied Thermodynamics, 24-27.06.2011, St Petersburg, Russland
- B. Schmid, J. Gmehling, **Revised Parameters and Typical Results for the VTPR Group Contribution Equation of State**, Fluid Phase Equilib. 2011, in Preparation
- R. Abbas, J. Gmehling, **Mixtures as working fluids for Organic Rankine Cycles**, Fluid Phase Equilib. 2011, in Preparation

## Durchgeführte Messungen

	Komponenten	T [K]	P [kPa]
$\rho$	THF	283 – 442	101.325 – 130000
$\rho$	<i>n</i> -Heptan	318 – 438	101.325 – 130000
$\rho$	Aceton	318 – 438	101.325 – 130000
$\rho$	Toluol	278 – 438	130000
$\rho$	MTBE	283 – 442	130000
$\rho$	Octan	283 – 442	130000
$\rho$	Thiophen	283 – 372	130000
$\rho$	Diisopropylether	278 – 437	101.325 – 130000
$\rho$	Anisol	278 – 437	101.325 – 130000
$\rho$	Methylacetat	278 – 437	101.325 – 130000
$\rho$	Acetonitril	278 – 437	101.325 – 130000
$\rho$	Mesitylen	278 – 437	101.325 – 130000
$\rho$	Ethylbenzol	278 – 437	101.325 – 130000
$\rho$	Pyridin	288 – 437	101.325 – 130000
$\rho$	TAME	278 – 437	101.325 – 130000
$\rho$	Decamethylcyclopentasiloxan	278 – 437	101.325 – 140000
$\rho$	Hexadimethylsiloxan	278 – 437	101.325 – 140000
$\rho$	Octamethyltrisiloxan	278 – 437	101.325 – 140000
$\rho$	Decamethyltetrasiloxan	278 – 437	101.325 – 140000
$\rho$	Octamethylcyclopentasiloxan		

Tab. 6: Reinstoffdichten

	Komponenten	T [K]
$c_p$	Hexamethyldisiloxan	203.15 – 393.15
$c_p$	Octamethyltrisiloxan	203.15 – 393.15
$c_p$	Decamethyltetrasiloxan	203.15 – 393.15
$c_p$	Octamethylcyclopentasiloxan	288.15 – 443.15
$c_p$	Decamethylcyclopentasiloxan	288.15 – 443.15

Tab. 7: Wärmekapazitäten

	Komponenten	P [kPa]
$p^S$	Hexamethyldisiloxan	0.2 – 100
$p^S$	Octamethyltrisiloxan	0.2 – 100
$p^S$	Decamethyltetrasiloxan	0.2 – 100
$p^S$	Octamethylcyclopentasiloxan	0.2 – 100
$p^S$	Decamethylcyclopentasiloxan	0.2 – 100

Tab. 8: Reinstoffdampfdrücke

	Komponenten	T [K]	P [kPa]
$v^E$	THF – H <sub>2</sub> O	288 – 337	101.325 – 130000
$v^E$	Aceton – Heptan	338 – 418	101.325 – 130000
$v^E$	Acetonitril – Wasser	308 – 437	101.325 – 130000
$v^E$	Decamethylcyclopentasiloxan – Toluol	278 – 437	101.325 – 130000

Tab. 9: Exzessvolumina und Gemischdichten

	Komponenten	T [K]
h <sup>E</sup>	Methanol – TAME	298
h <sup>E</sup>	Methanol – MTBE	333
h <sup>E</sup>	1-Butanol – Pentan	248
h <sup>E</sup>	1-Butanol – Pentan	273
h <sup>E</sup>	1-Butanol – <i>n</i> -Heptan	248
h <sup>E</sup>	1-Butanol – <i>n</i> -Heptan	363
h <sup>E</sup>	1-Butanol – <i>n</i> -Heptan	413
h <sup>E</sup>	MM - MDM	363.15
h <sup>E</sup>	MM - Toluol	323.15
h <sup>E</sup>	MM - Toluol	363.15
h <sup>E</sup>	Benzol - MM	323.15
h <sup>E</sup>	Benzol - MM	363.15
h <sup>E</sup>	Toluol - MDM	323.15
h <sup>E</sup>	Toluol - MDM	363.15
h <sup>E</sup>	Benzol – D <sub>4</sub>	413.15
h <sup>E</sup>	Propanal - Hexan	323.15
h <sup>E</sup>	Propanal - Hexadecan	323.15
h <sup>E</sup>	Butanal - Hexadecan	323.15
h <sup>E</sup>	Butanal - Pentan	323.15

**Tab. 10:** Exzessenthalpien

	Komponenten	T [K]	P [kPa]
GLE	Ethan – Wasser	353.15	0 – 130000
GLE	Propan – Wasser	353.15	0 – 30000
EGLE	Ethan – Wasser – NaCl (1mol /Kg LM)	353.15	0 – 130000
EGLE	Ethan – Wasser – NaCl (3,5 mol /Kg LM)	353.15	0 – 130000
EGLE	Ethan – Wasser – KCl (1mol /Kg LM)	353.15	0 – 130000
EGLE	Ethan – Wasser – KCl (3,5 mol /Kg LM)	353.15	0 – 130000
EGLE	Propan – Wasser – NaCl (1mol /Kg LM)	353.15	0 – 130000
EGLE	Propan – Wasser – NaCl (3,5 mol /Kg LM)	353.15	0 – 130000
EGLE	Propan – Wasser – KCl (1mol /Kg LM)	353.15	0 – 130000
EGLE	Propan – Wasser – KCl (3,5 mol /Kg LM)	353.15	0 – 130000

**Tab. 11:** Gaslöslichkeiten

	Komponenten	T [K]
VLE (xy)	2-Methyl-2-Buten – Aceton	313
VLE (xy)	2-Methyl-2-Buten – Aceton	353
VLE (xy)	2-Methyl-2-Buten – Methanol	313
VLE (xy)	2-Methyl-2-Buten – Methanol	353
VLE (xy)	2-Methyl-2-Buten – THF	313
VLE (xy)	2-Methyl-2-Buten – THF	353
VLE (Pxy)	CO <sub>2</sub> – Methylacetat	313
VLE (Pxy)	CO <sub>2</sub> – Methylacetat	323
VLE (Pxy)	CO <sub>2</sub> – Methylacetat	333
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> – 2-Methyl-2-Buten	314
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> – Methylacetat	305
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> – Methylacetat	316
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> – Methylacetat	336
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> – Methylacetat	355
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> O – Methylacetat	323
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> O – Methylacetat	343
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> O – Methanol	306
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> O – Methanol	315
VLE (Pxy)	N <sub>2</sub> O – Methanol	325
VLE (Pxy)	Ethen – Acetonitril	323
VLE (Pxy)	Ethen – Acetonitril	343
VLE (Pxy)	Ethen – Cyclopentan	314
VLE (Pxy)	Ethen – Cyclopentan	333
VLE (Pxy)	Ethen – Cyclohexan	323
VLE (Pxy)	Ethen – Cyclohexan	343
VLE (Pxy)	Ethen – Cyclohexan	363
VLE (Pxy)	Propen – Cyclohexan	323
VLE (Pxy)	Methanol – CO <sub>2</sub> – Methan	313
VLE (Pxy)	Methanol – CO <sub>2</sub> – Methan	313
VLE (Pxy)	Methanol – CO <sub>2</sub> – Ethen	313
VLE (Pxy)	Methanol – CO <sub>2</sub> – Methan – Ethen	313
VLE (Pxy)	Methanol – CO <sub>2</sub> – Methan – Ethen	313
VLE (Pxy)	MDM – MD <sub>2</sub> M	353.15
VLE (Pxy)	MM - MDM	323.15
VLE (Pxy)	MM - MDM	363.15
VLE (Pxy)	Toluol – MDM	323.15
VLE (Pxy)	Toluol – MDM	363.15
VLE (Pxy)	Benzol – D <sub>4</sub>	323.15
VLE (Pxy)	Benzol – D <sub>4</sub>	363.15

**Tab. 12:** Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

## Liste verwendeter Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen

AZD	Azeotrope Daten
D <sub>4</sub>	Octamethylcyclpentasiloxan
GC-EOS	Group Contribution - Equation of State
GLE	Gaslöslichkeiten
LLE	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht
MDM	Octamethyltrilsiloxan
MD <sub>2</sub> M	Decamethyltetrasiloxan
MM	Hexamethyldisiloxan
ORC	Organic Rankine Cycle
PR	Peng-Robinson
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong
SLE	Fest-Flüssig-Gleichgewicht
TAME	tert-Amylmethylether
UNIFAC	Universal Quasi-chemical Functional Group Activity Coefficients
UNIQUAC	Universal Quasi-chemical
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht
VTPR	Volumentranslatierte Peng-Robinson Gruppenbeitragszustandsgleichung

### Griechische Symbole

$\alpha$	Temperaturfunktion des a-Parameters	-
$\rho$	Dichte	kg · m <sup>-3</sup>
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	-
$\psi$	Temperaturfunktion	-
$\Delta$	Abweichung	
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient	-
$\eta_s$	Isentropischer Koeffizient	-
$\eta_{Th}$	Thermischer Wirkungsgrad	-
$\omega$	Azentrischer Faktor	-

Symbole

a	Attraktiver Parameter	$\text{dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{mol}^{-2}$
a	Gruppenwechselwirkungsparameter	K
b	Parameter der quadratischen Mischungsregel	-
b	Repulsiver Parameter	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
b	Gruppenwechselwirkungsparameter	-
c	Translationsparameter	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
c	Gruppenwechselwirkungsparameter	$\text{K}^{-1}$
c	Molare Wärmekapazität	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
g	Molare Gibbs'sche Enthalpie	J
h	Molare Reaktionsenthalpie	J
K	Chemische Gleichgewichtskonstante	-
L, M, N	Parameter der Twu- $\alpha$ -Funktion	-
ND	Anzahl der Datensätze	-
NV	Anzahl der Datenpunkte	-
P	Gesamtdruck	bar
p	Partialdruck	bar
Q	relative van der Waals'sche Gruppenoberfläche	-
R	Allgemeine Gaskonstante	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S	Enthropie	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
T	Absolute Temperatur	K
$T_r$	Reduzierte Temperatur	-
v	Molares Volumen	$\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
x	Molenbruch	-

Indices (hochgestellt)

E	Exzessanteil
LR	Long Range
MR	Middle Range
res	Restanteil
S	Lösungsmittelfreie Basis
SR	Short Range
$\infty$	Unendlich

Indices (tiefgestellt)

abs	Absoluter Wert
ber	Berechneter Wert
exp	Experimenteller Wert
i,j,s	Komponenten
k	Strukturgruppe
kr	Kritische Größe
max	Maximum
min	Minimum
nm	Strukturgruppen n und m
P	Bei konstantem Druck
P	Pumpe
ref	Referenzzustand
T	Bei konstanter Temperatur
T	Turbine
trans	Translation