VGTPR – Kombination des VTPR-Modells und des mod. UNIFAC (Do)-Modells mit Hilfe einer exakten g^E-Mischungsregel

E. Collinet, J. Rarey, J. Gmehling

Gliederung

- Einleitung
- Das VGTPR-Modell
  - Motivation
  - Theoretische Grundlagen
  - Ergebnisse
- Zusammenfassung und Ausblick

Berechnung von Phasengleichgewichten

$$x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \varphi_i^V P \quad \longleftarrow \quad \boxed{f_i^L = f_i^V} \quad \longrightarrow \quad x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V$$

g^E-Modell | **Zustandsgleichung**

Vorteile:

- Einfache Modelle liefern gute Ergebnisse
- Die Standardfugazität beschreibt im wesentlichen die Temperatur-abhängigkeit

- Keine Standardfugazität erforderlich
- Berechnung von Reinstoffgrößen sind möglich
- Berechnungen mit unter- und über-kritischen Komponenten sind möglich

Nachteile:

- Unterschiedliche Methoden für die Flüssig- und Dampfphasen-beschreibung werden verwendet
- Anwendung in der Nähe des kritischen Punktes bereitet Schwierigkeiten
- Berechnungen mit überkritischen Komponenten sind nicht möglich
- Berechnungen von Reinstoff- und Gemischgrößen (ρ, c_P,…) sind nicht möglich

- Rechnerisch aufwendige Modelle
- Starker Einfluss der Mischungsregeln auf das Resultat
- Beschreibung der Dichten bereitet Schwierigkeiten

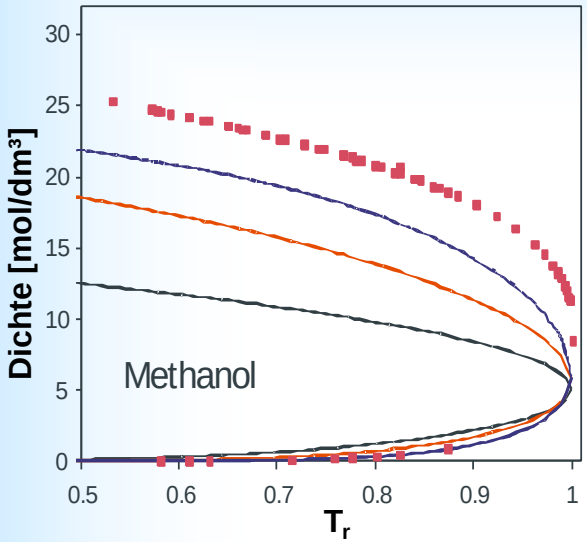
Von PSRK zu VTPR**

Module	PSRK	VTPR
Zustandsgleichung	Soave-Redlich-Kwong	volumentranslatierte Peng-Robinson
α - Funktion	Mathias-Copeman	Twu
Reinstoffparameter	$a_{ii}(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha(T),$ $b_{ii} = 0.08664 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}}$	$a_{ii}(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha(T),$ $b_{ii} = 0.0778 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}},$ $c_i = -0.252 \frac{R \cdot T_{c_i}}{P_{c_i}} \left(1.5448 z_{c_i} - 0.4024\right)$
a – Mischungsregel	$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i RT} - \frac{\frac{g^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i}}{0.64663}$	$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}(T)}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^E}{-0.53087}$ (Chen et al.*)
b – Mischungsregel	$b = \sum_i x_i \cdot b_i$	$b_{ij}^{3/4} = \left(b_{ii}^{3/4} + b_{jj}^{3/4}\right)/2, \quad b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$
g^E - Informationen	Temperaturunabhängige orig. UNIFAC Parameter	Temperaturabhängige Gruppenwechselwirkungsparameter
Datenbasis	VLE, GLE	VLE, GLE, h^E, γ^∞, SLE

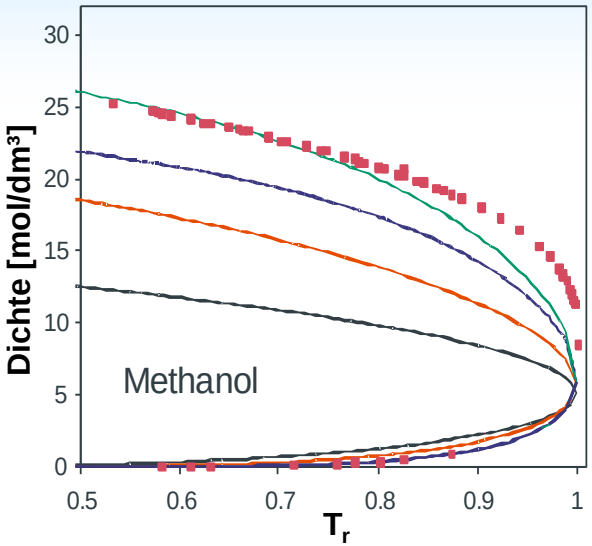
* J. Chen, K. Fischer, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 200, 411-429 (2002)

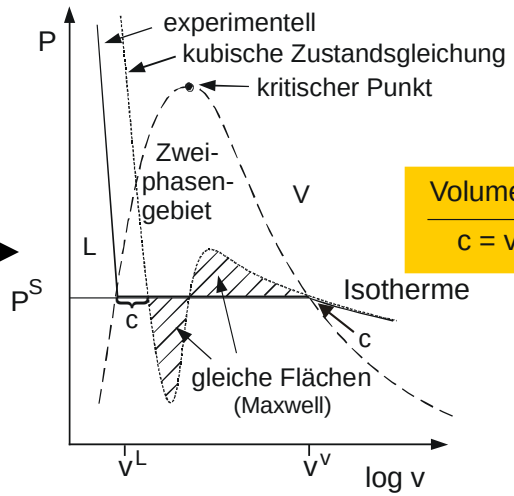
** J. Ahlers, PhD-Thesis Oldenburg 2003

Experimentelle und berechnete Dichten



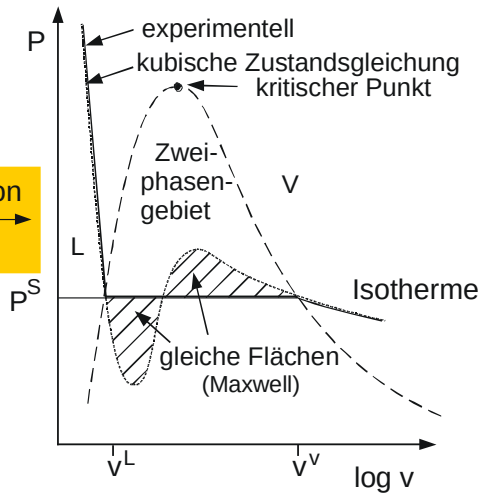
- Van der Waals
- Redlich-Kwong
- Peng-Robinson
- VTPR
- experimentell





Volumentranslation

$c = v_{calc.} - v_{exp.}$



VTPR-Zustandsgleichung:

$$P = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)}$$

Motivation der Entwicklung des VGTPR-Modells

Vorteile des VTPR-Modells gegenüber dem PSRK-Modell

- gute Beschreibung von experimentellen Flüssigkeitsdichten
- gute Extrapolation der Reinstoffsättigungsdampfdrücke zu hohen Temperaturen hin
- gute Beschreibung asymmetrischer Systeme
- gute Beschreibung von Exzessenthalpien und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Nachteil des VTPR-Modells gegenüber dem PSRK-Modell

- relativ kleine Parametermatrix

Motivation: Implementierung der umfangreichen mod. UNIFAC (Do)-Parametermatrix in das VTPR-Modell

Verbindung g^E-Modell - Zustandsgleichung

$f_i^L = f_i^V$

Weg A

$$x_i \varphi_i^L \cancel{P} = y_i \varphi_i^V \cancel{P}$$

Zustandsgleichung

z.B. SRK, PR,...

Weg B

$$x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \varphi_i^V P$$

g^E-Modell

z.B. UNIQUAC, mod. UNIFAC

Gruppenbeitragszustandsgleichung

VTPR

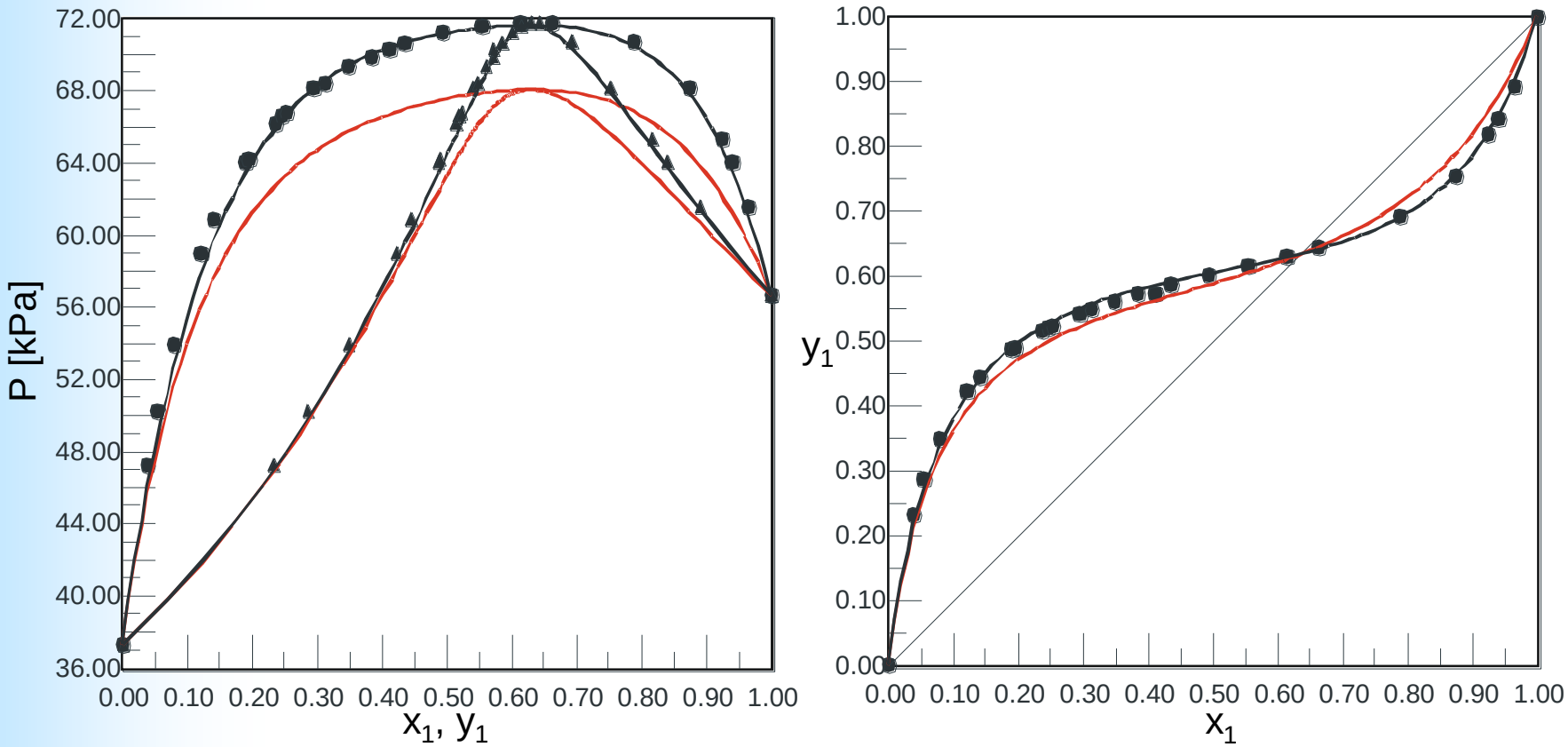
$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^E}{A}$$

Die Beschreibung des realen Verhaltens von Mischungen mit Hilfe der g^E-Modelle und der Zustandsgleichungen ist entfernt vom Normalsiedepunkt der Komponenten signifikant unterschiedlich.

⇨ Die Wechselwirkungsparameter des g^E-Modells können nicht zusammen mit der Mischungsregel verwendet werden

Verbindung g^E-Modell - Zustandsgleichung

Aceton (1) + Hexan (2) bei T = 313 K



VTPR

VTPR mit mod. UNIFAC (Do)-Parametern

Von VTPR nach VGTPR

Ziel: Implementierung der mod. UNIFAC (Do)-Parametermatrix in die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR

VTPR:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g^E_{res}}{-0.53087}$$

VGTPR:

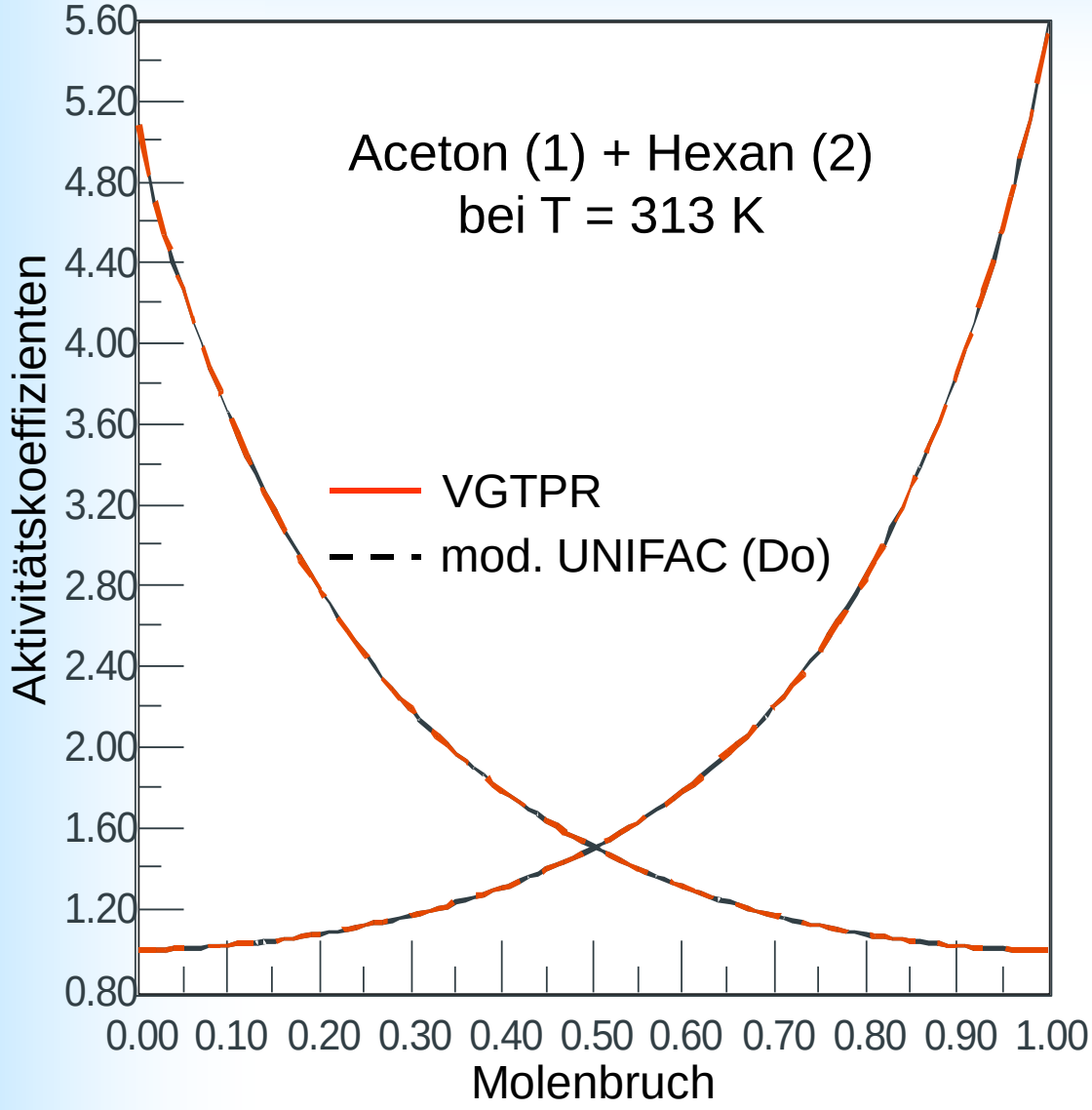
$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g^E_{res} + g^E_{trans}}{-0.53087}$$

g^E_{trans} wird so gewählt, dass Gleichheit der Aktivitätskoeffizienten des g^E-Modells und der Zustandsgleichung erreicht wird:

$$\gamma_{i,g^E-Modell}(x,T) = \gamma_{i,EOS}(x,T)$$

Die Lösung für g^E_{trans} erfolgt iterativ.

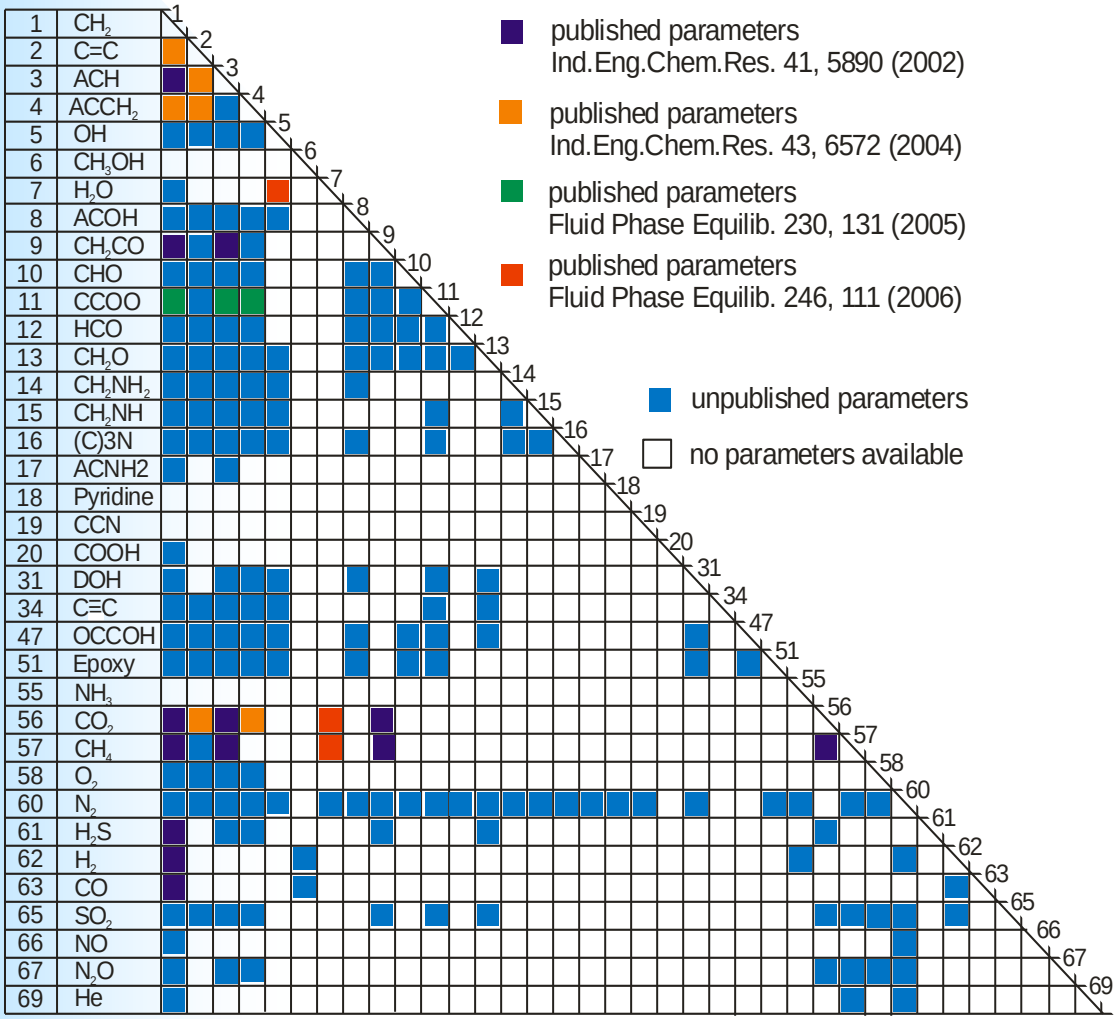
Änderung der Aktivitätskoeffizienten



⇨ Die Zustandsgleichung wird gezwungen, identische Ergebnisse wie das in den Mischungsregeln benutzte g^E-Modell über den gesamten Temperatur- und Druckbereich zu liefern.

Vorteile des VGTPR-Modells

- Erweiterung der Parametermatrix um eine Vielzahl von Wechselwirkungs-parametern



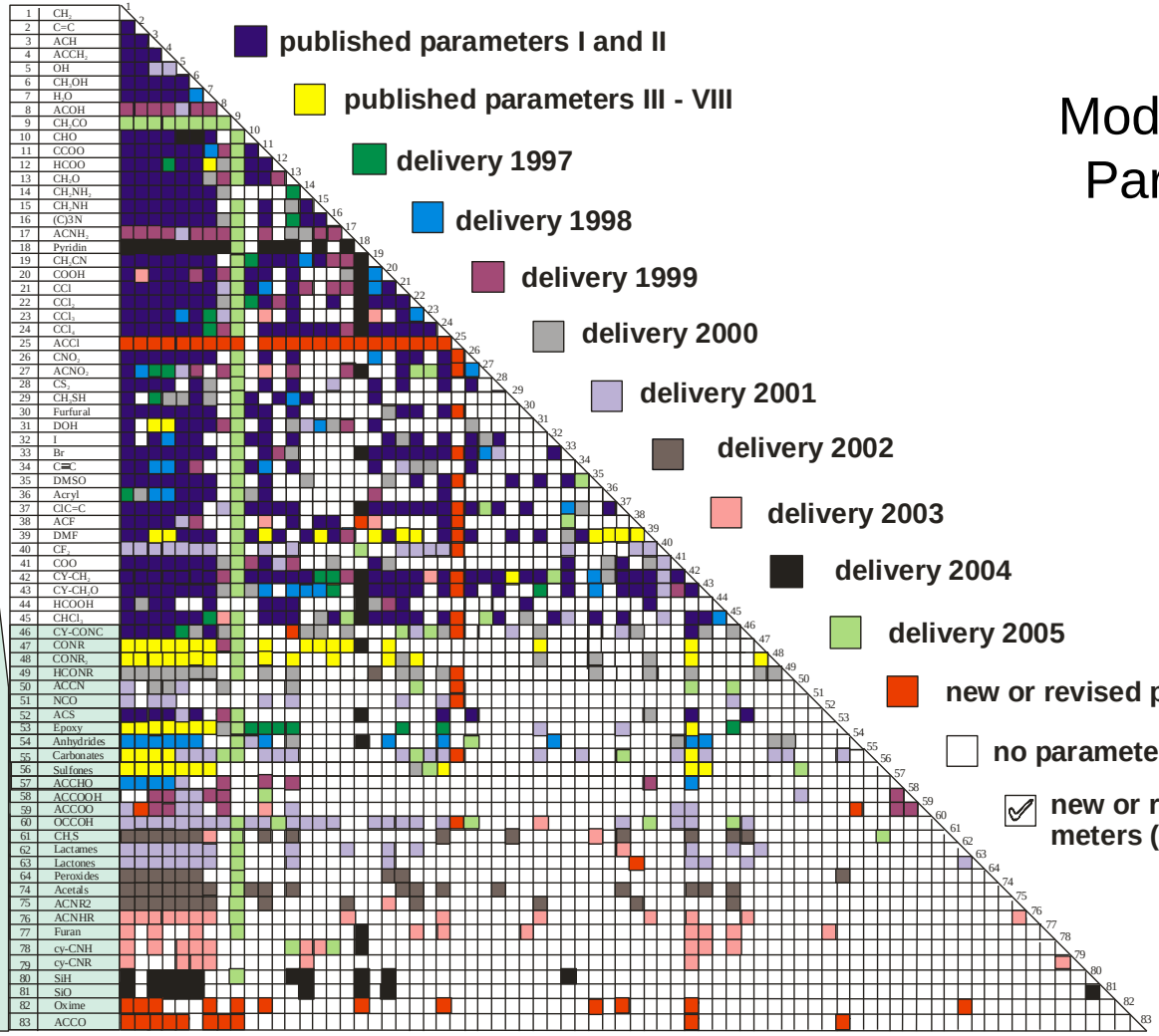
VTPR
Parametermatrix

Vorteile des VGTPR-Modells

- Erweiterung der Parametermatrix um eine Vielzahl von Wechselwirkungs-parametern

New Structural Groups:

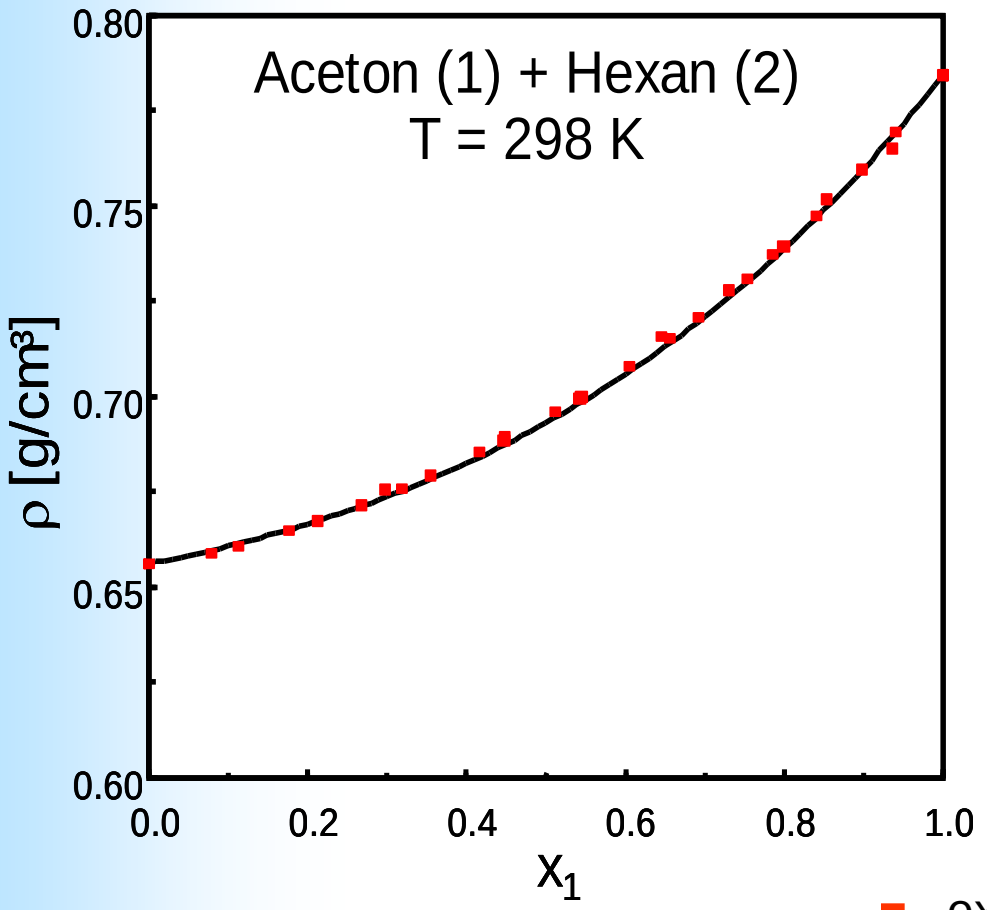
46 cy-CONC
47 CONR
48 $CONR_2$
49 HCONR
50 ACCN
51 NCO
52 ACS
53 Epoxy
54 Anhydrides
55 Carbonates
56 Sulfones
57 ACCHO
58 ACCOOH
59 ACCOO
60 OCCOH
61 CH_2S
62 Lactames
63 Lactones
64 Peroxides
74 Acetals
75 ACNR2
76 ACNHR
77 Furan
78 cy-CNH
79 cy-CNR
80 SiH
81 SiO
82 Oxime
83 ACCO

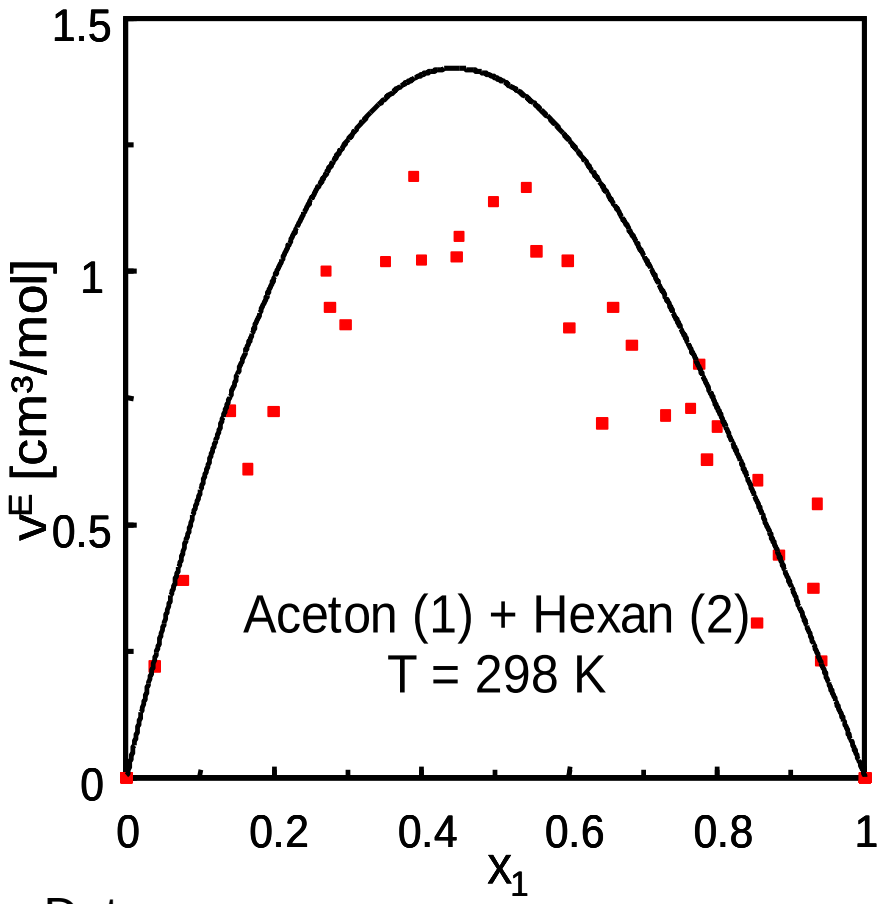


Mod. UNIFAC (Do) Parametermatrix

Vorteile des VGTPR-Modells

- Berechnung von thermophysikalischen Eigenschaften von Reinstoffen und Mischungen





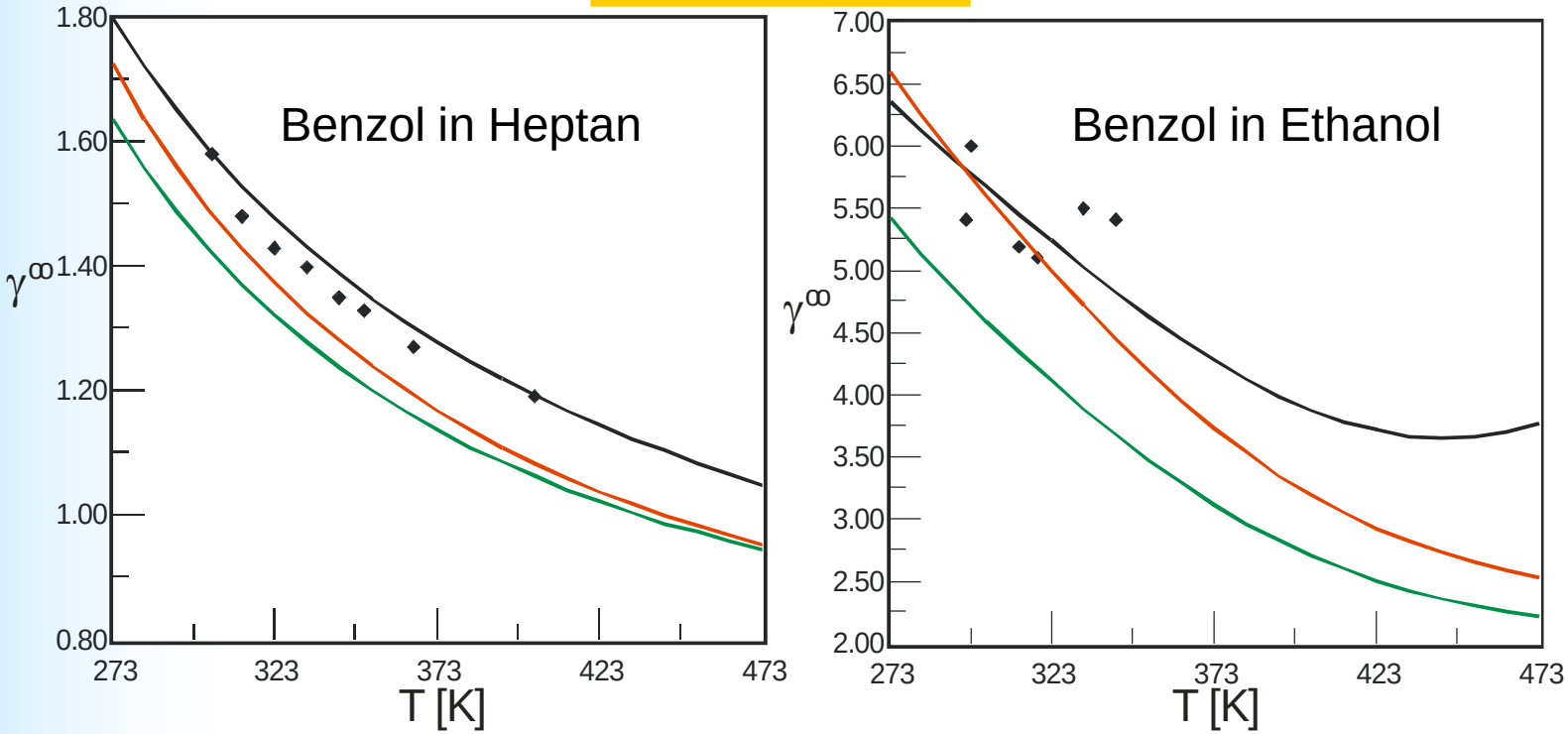
exp. Daten

VGTPR

Vorteile des VGTPR-Modells

- Verringerung des Einflusses der Twu-Parameter auf die Phasengleichgewichtsbeschreibung von Mischungen

$$a(T) = a \cdot \alpha(T)$$



◆ Exp. Daten
— VGTPR bzw. Mod. UNIFAC (Do)
— VTPR mit mod. UNIFAC (Do) Parametern
— VTPR mit mod. UNIFAC (Do) Parametern (α(T) = 1)

Berechnung überkritischer Systeme

Problem: Im überkritischen Bereich ist der Aktivitätskoeffizient γ nicht berechenbar!

$$\gamma_i = \frac{y_i \varphi_i^V P}{x_i \varphi_i^S P_i^S Poy_i}$$

⇨ Es muss ein Referenzzustand für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten gefunden werden.

Lösung: Als Referenzzustand wird die Dichte bei vorgegebenem Volumen gewählt!

$$v = u \cdot b = 1.22489 \cdot b$$

b = Covolumenparameter

u = konstante inverse Packungs-dichte

⇨ $$\gamma_{i,\text{mod.}UNIFAC}(x,T) = \gamma^*_{i,EOS}(x,T)$$

* = Referenzzustand

Berechnung überkritischer Systeme

Definition

$$g^E(x,T) = g(x,T) - \sum x_i g_i^S(T) - RT \sum x_i \ln x_i$$

Berechnung von g^E mit Hilfe von Zustandsgleichungen

$$g^E(x,T,P^S,v^S) =$$

$$g(x,T,P^S,v^S) - \sum x_i g_i^S(T,P_i^S,v_i^S) - RT \sum x_i \ln x_i$$

Berechnung von g^{E*}

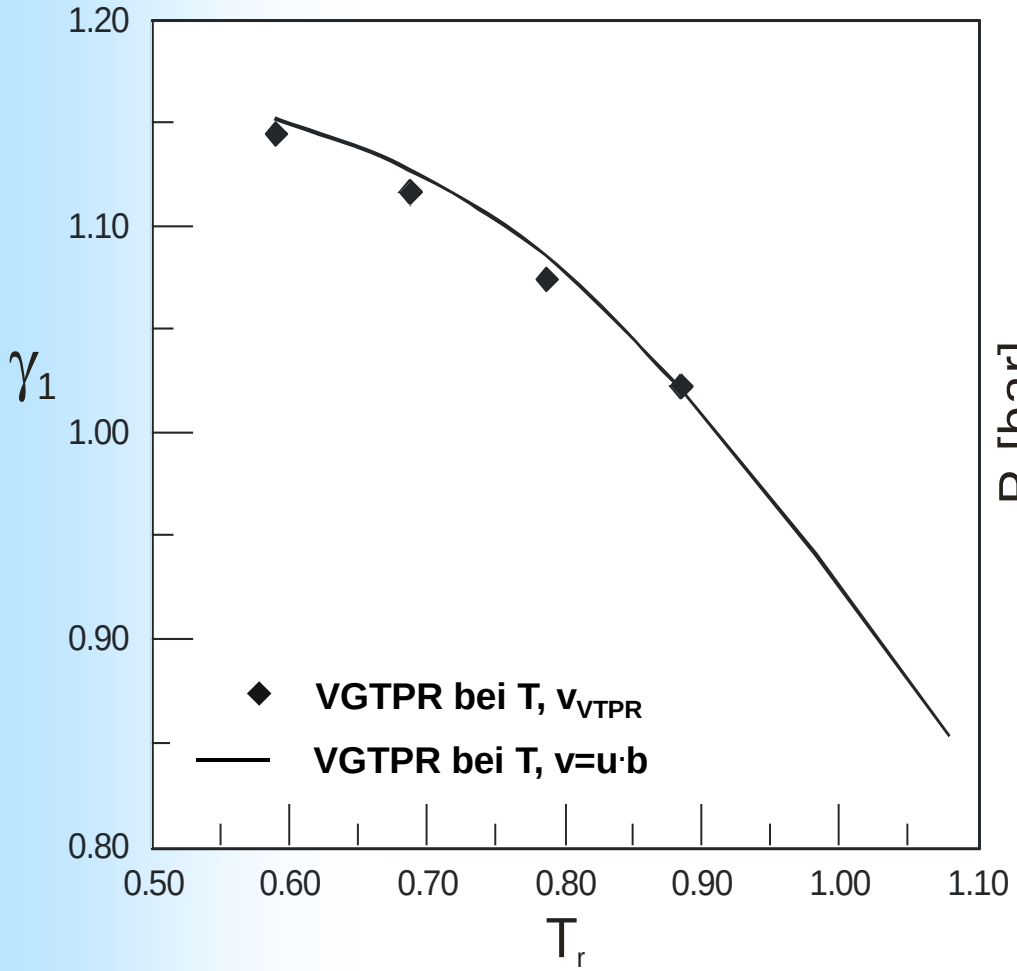
$$g^{E*}(x,T,P(T,v^*),v^*) =$$

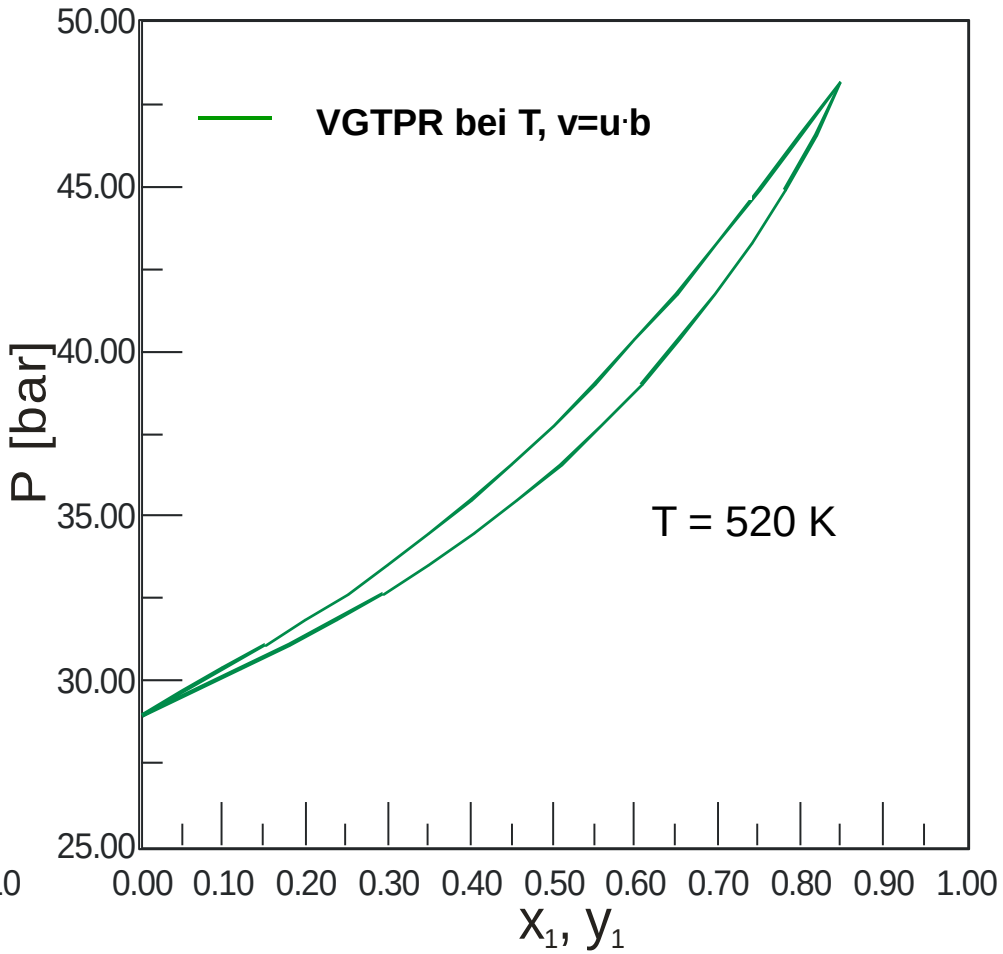
$$g(x,T,P(T,v^*),v^*) - \sum x_i g_i^S(T,P(T,v_i^*),v^*) - RT \sum x_i \ln x_i$$

$$v_i^* = u\, b_i \qquad v^* = \sum x_i v_i^*$$

Berechnung überkritischer Systeme

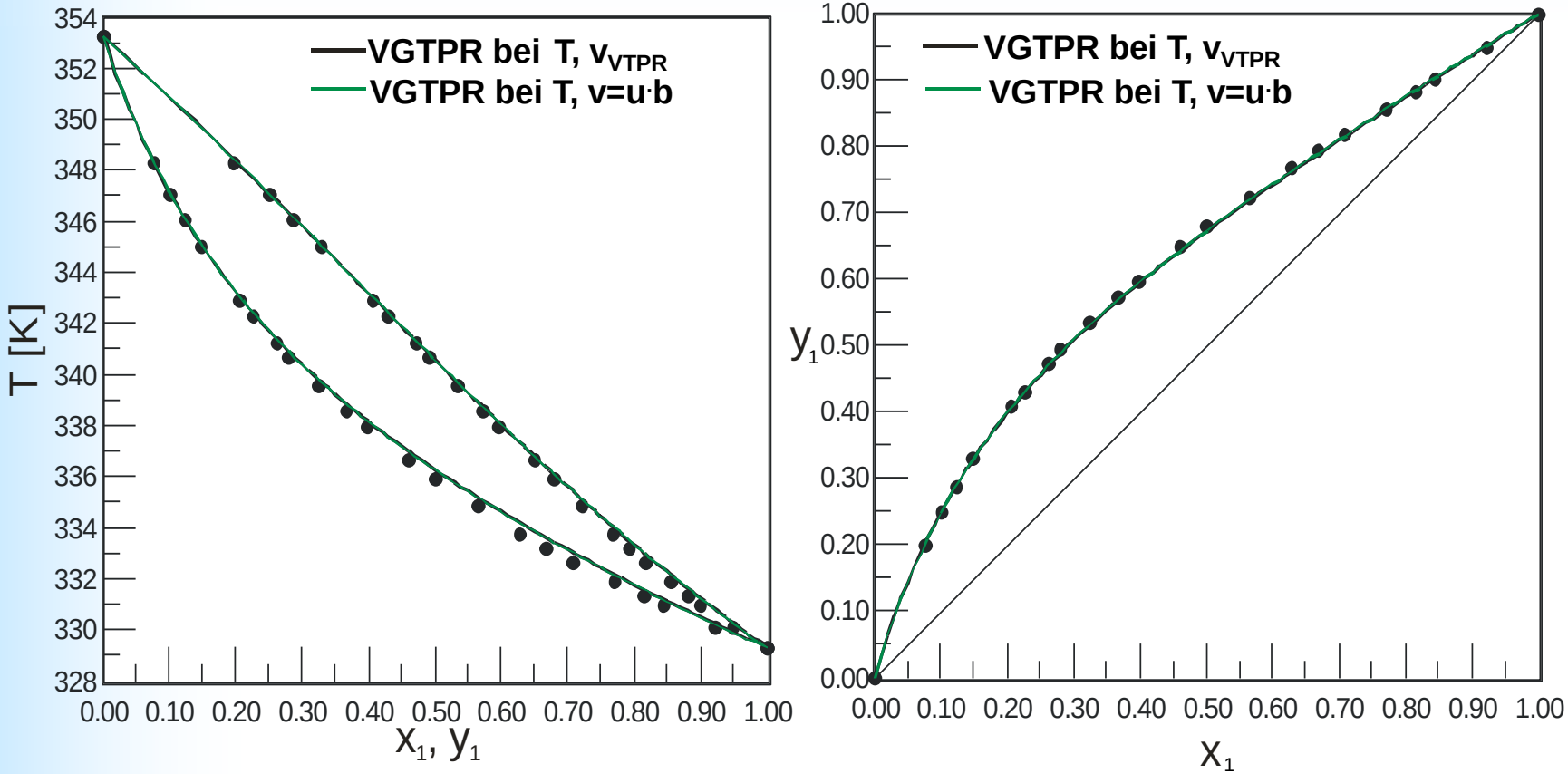
Aceton (1) + Benzol (2) bei $x_1 = 0.5$





Berechnung überkritischer Systeme

Aceton (1) + Benzol (2) bei P = 101kPa

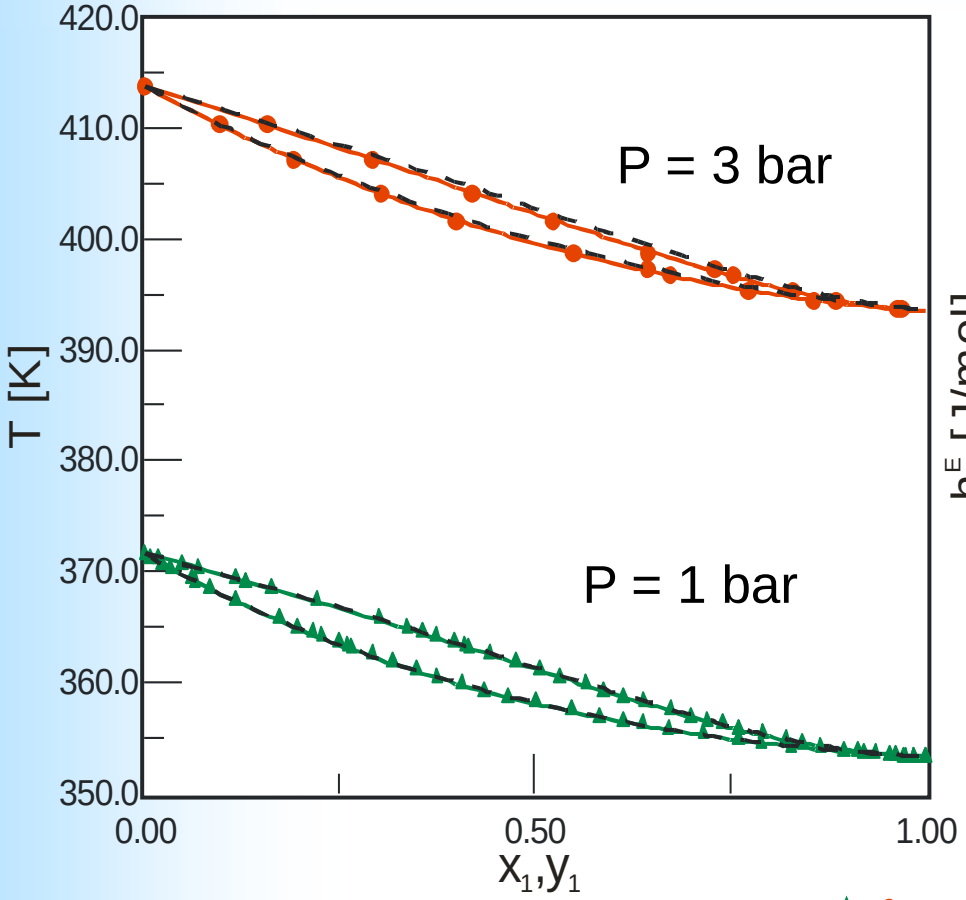


⇨ Als Referenzzustand für den unter- bzw. überkritischen Bereich wird die Dichte an einem festen Punkt gewählt:

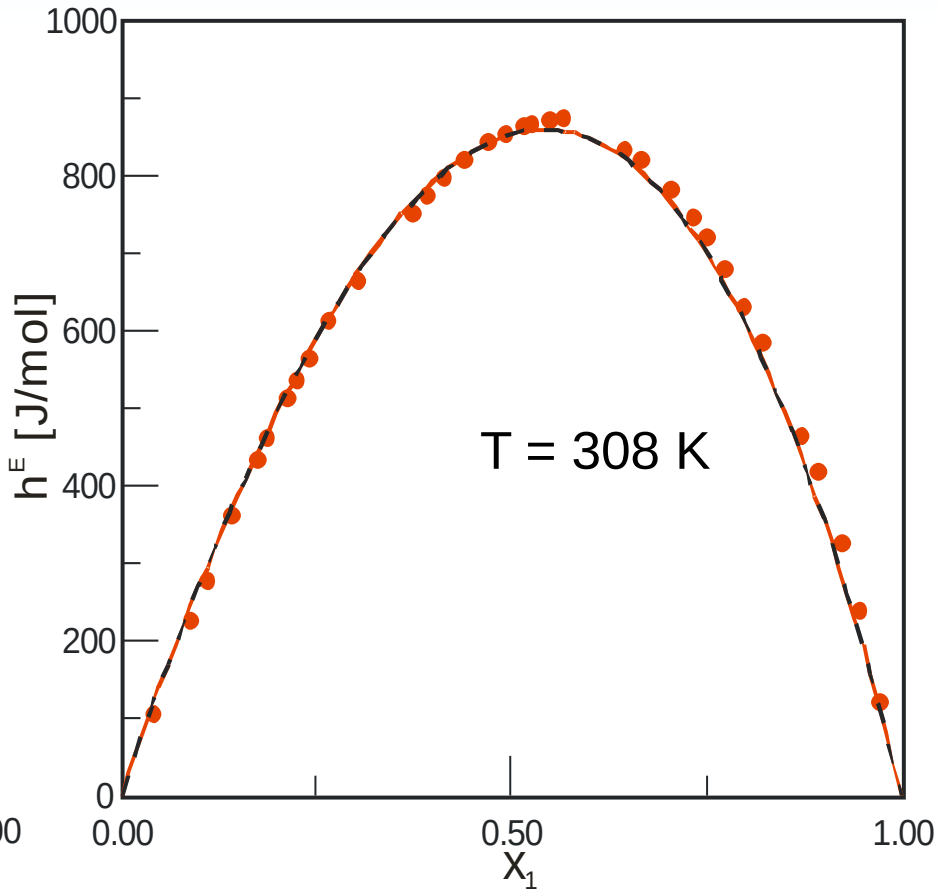
$$v = u \cdot b = 1.22489 \cdot b$$

Ergebnisse des VGTPR-Modells

VLE: Benzol (1) + Heptan (2)



h^E: Benzol (1) + Heptan (2)



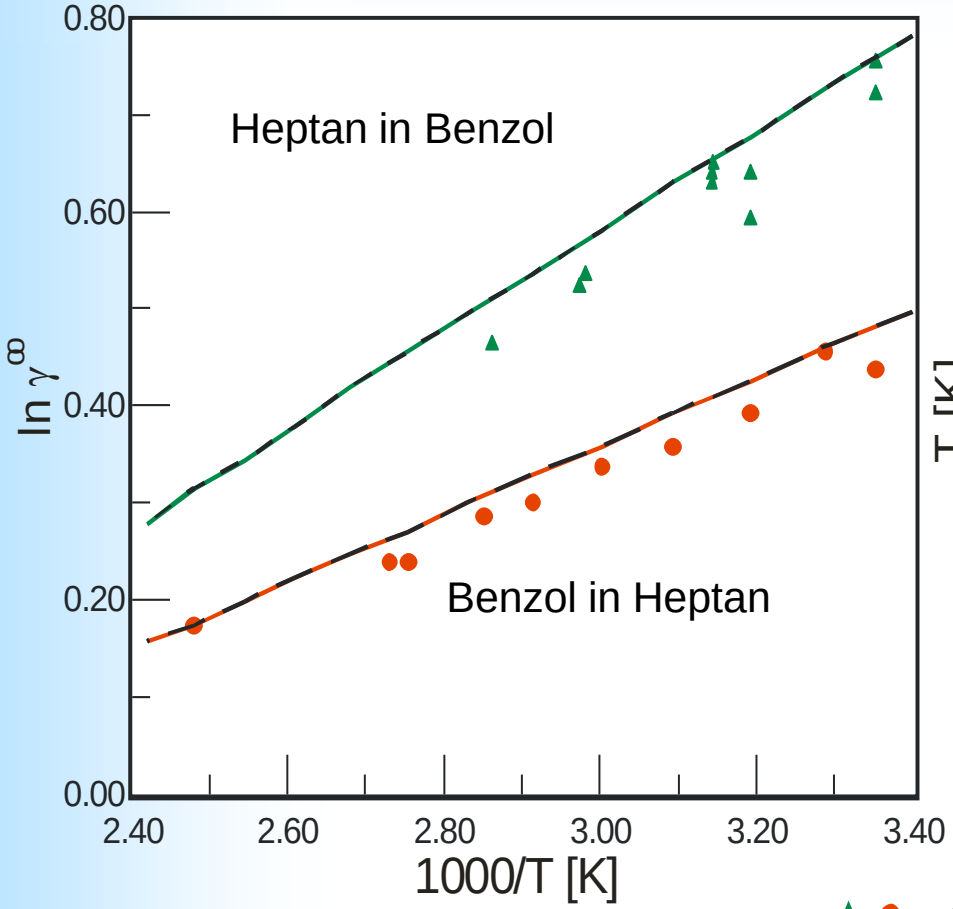
▲ ● exp. Daten

—— VGTPR

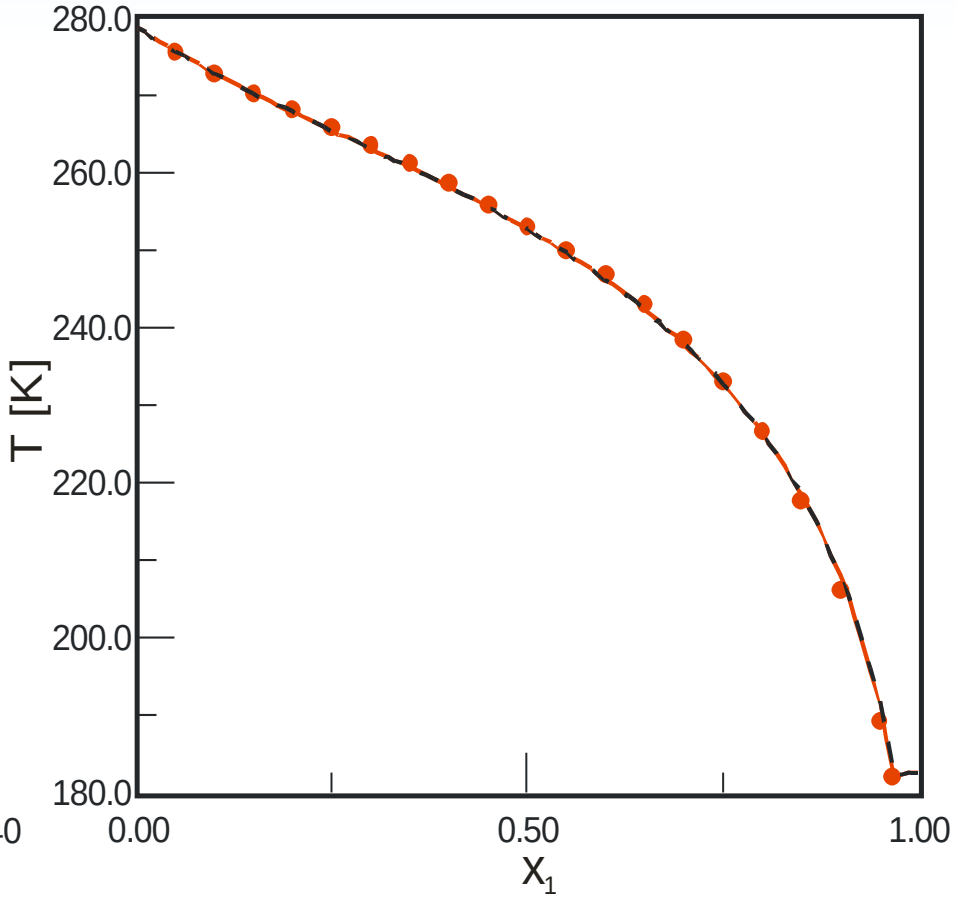
- - - mod. UNIFAC (Do)

Ergebnisse des VGTPR-Modells

γ^{∞} : Heptan + Benzol



SLE: Heptan (1) + Benzol (2)



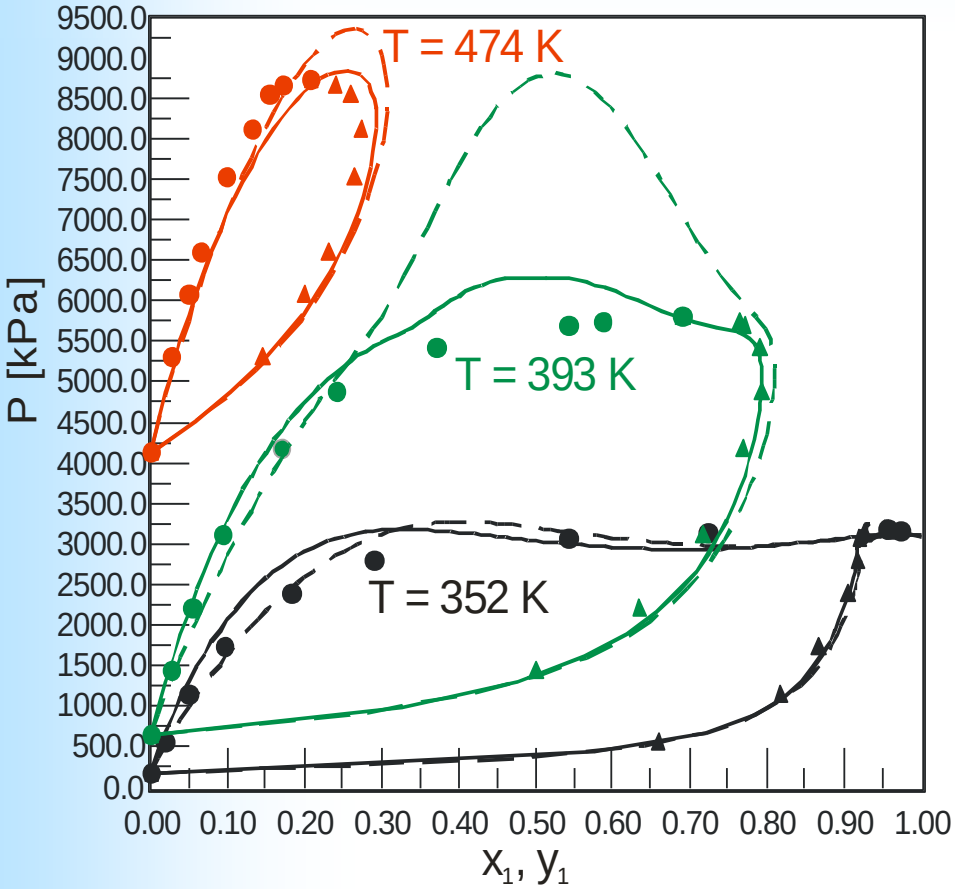
exp. Daten

VGTPR

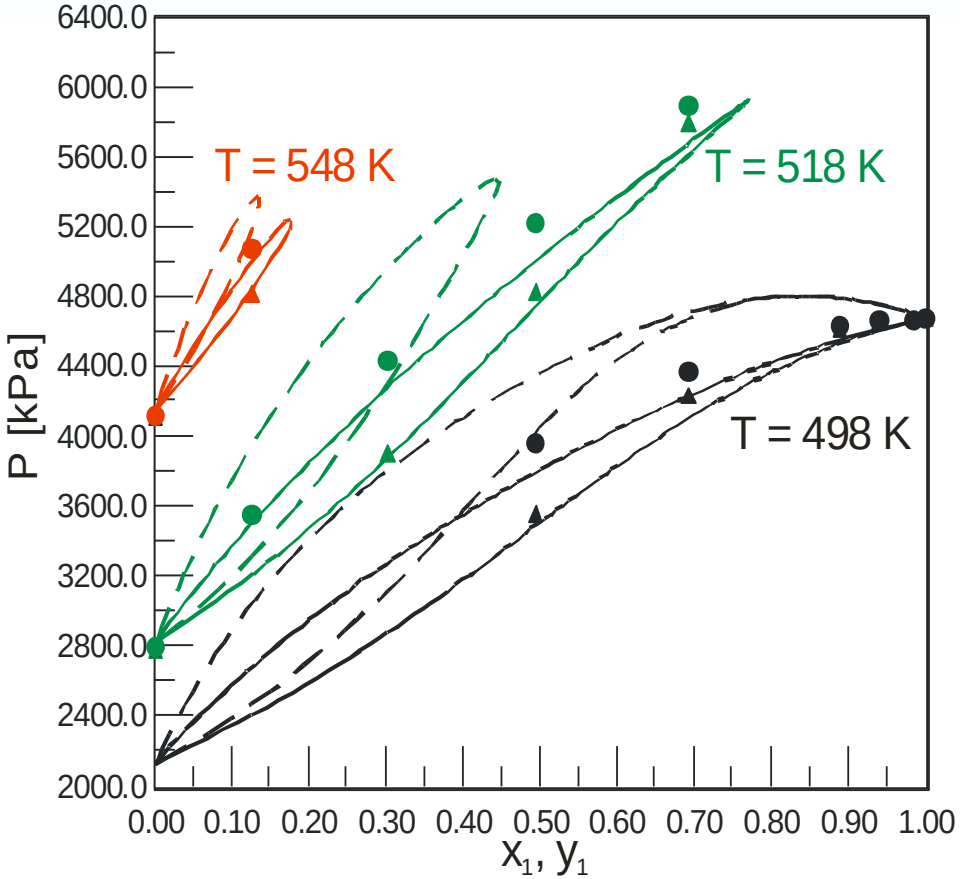
mod. UNIFAC (Do)

Ergebnisse des VGTPR-Modells

Propan (1) + Methanol (2)



Ethanol (1) + Benzol (2)



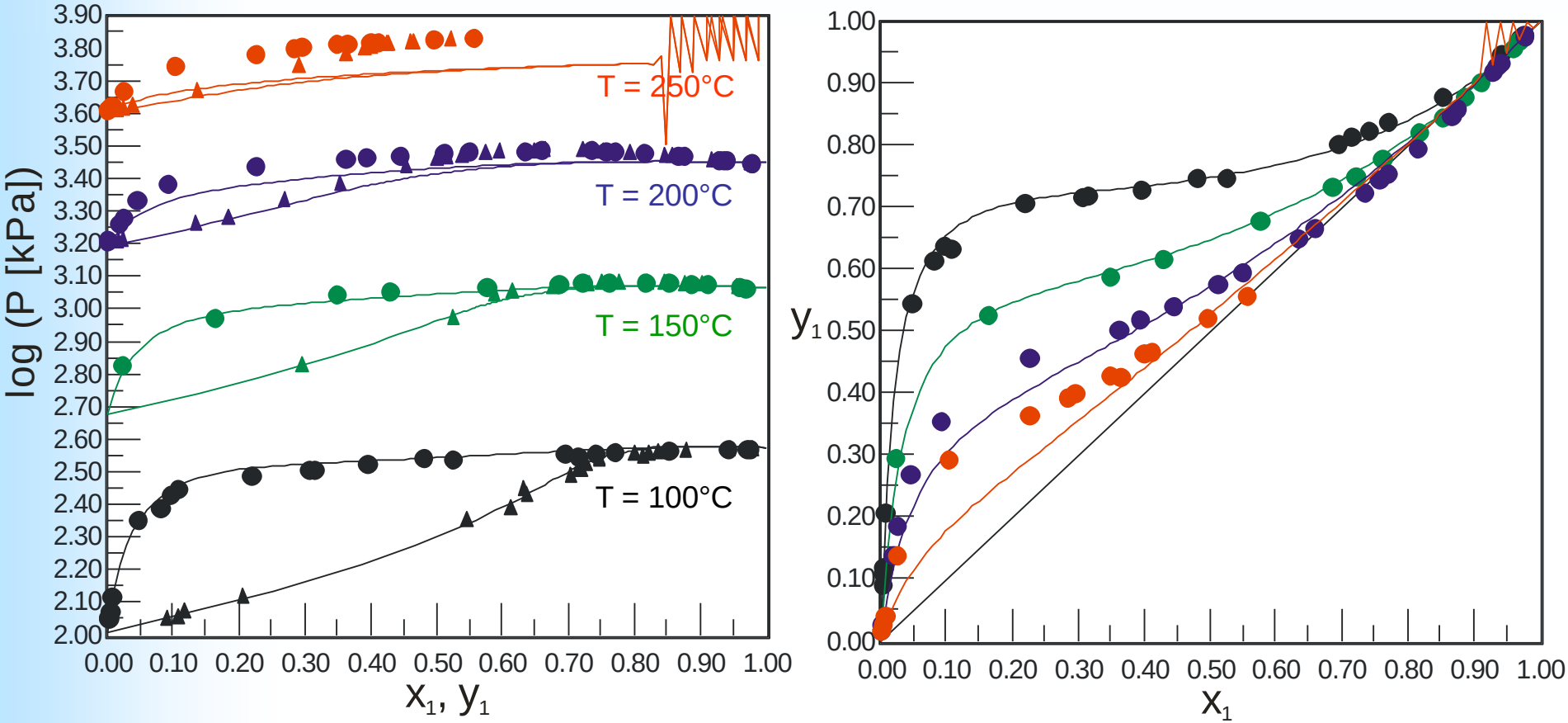
—— VGTPR

- - - PSRK

Original mod. UNIFAC (Do) Parameter wurden verwendet.

Ergebnisse des VGTPR-Modells

Aceton (1) + Wasser (2)

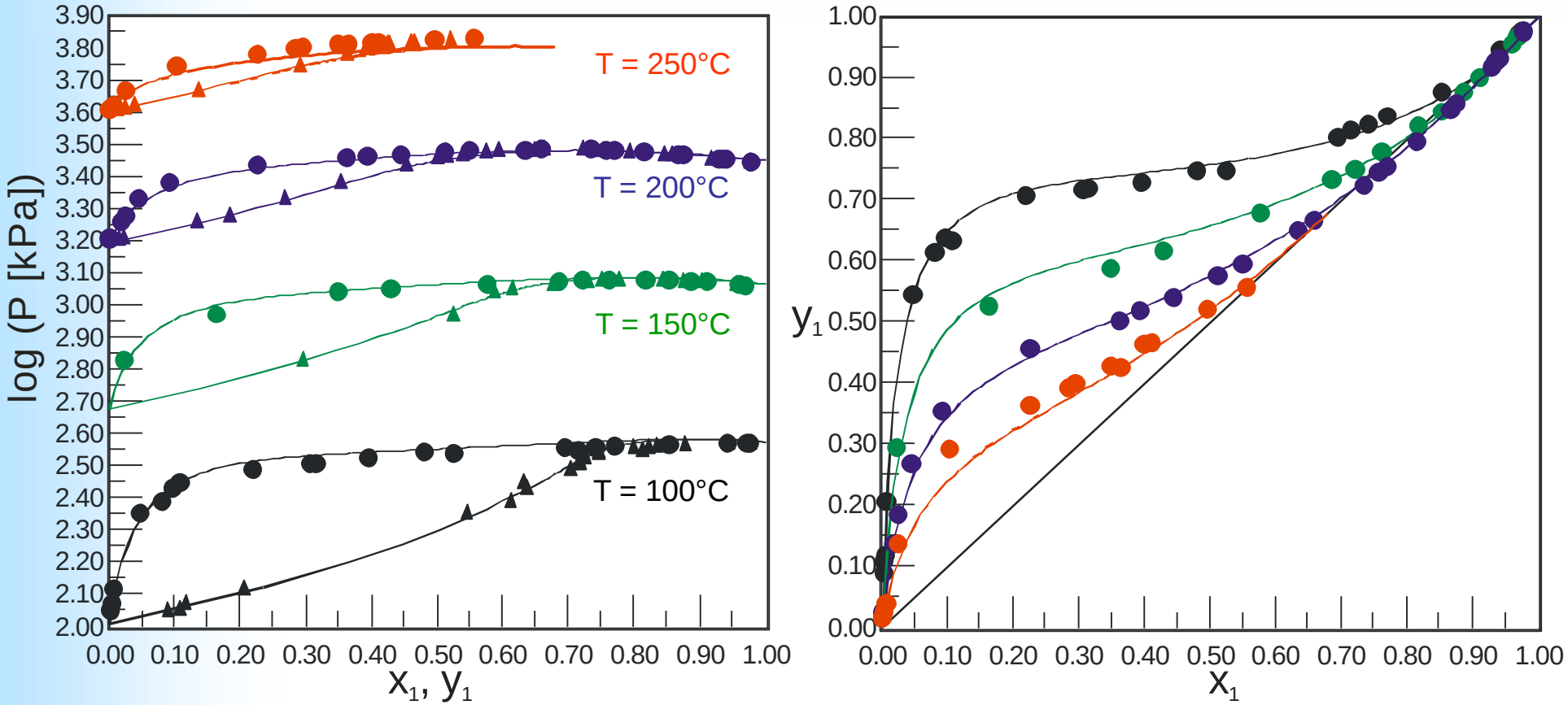


—— VGTPR

Original mod. UNIFAC (Do) Parameter wurden verwendet.

Ergebnisse des VGTPR-Modells

Aceton (1) + Wasser (2)

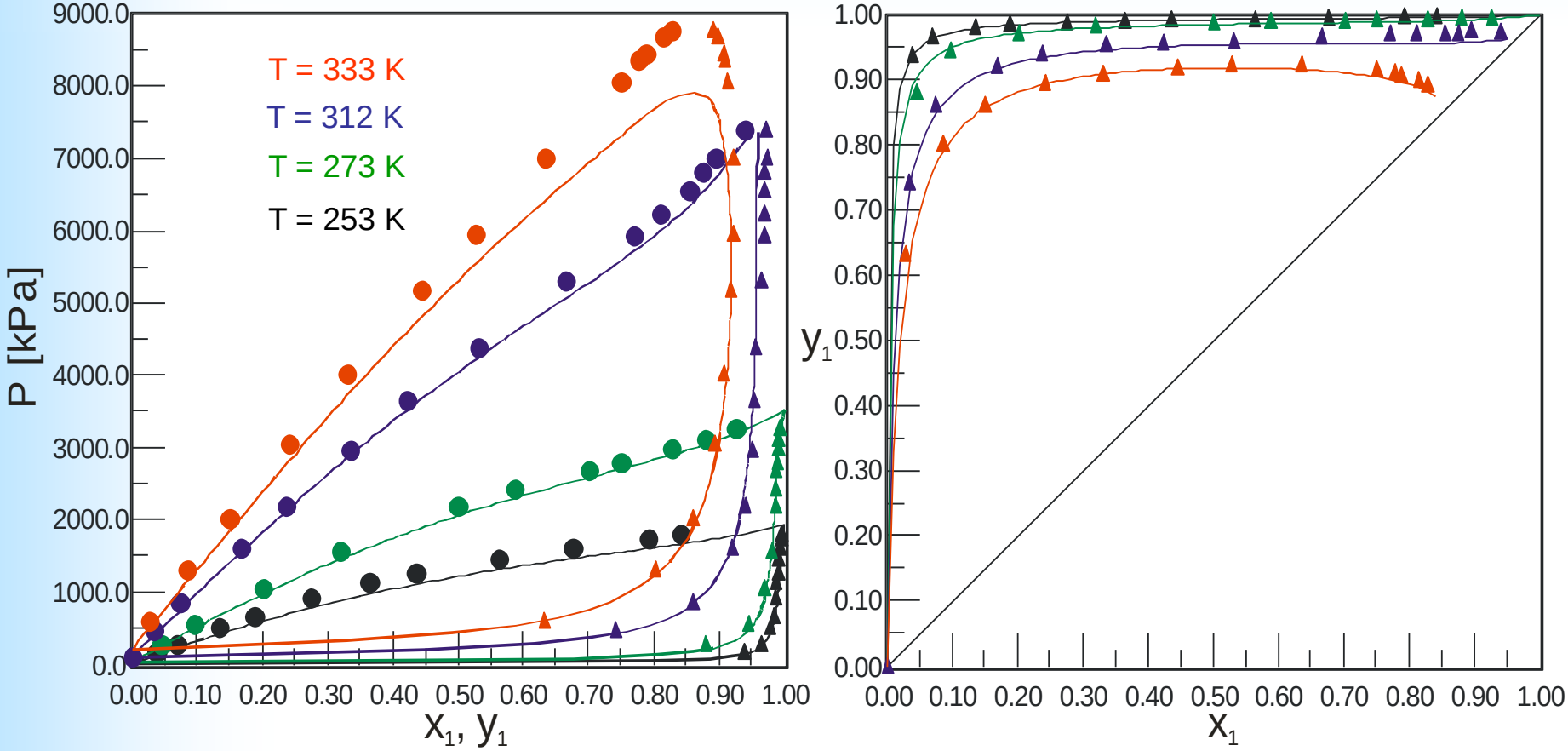


VGTPR

Überarbeitete mod. UNIFAC (Do) Parameter wurden verwendet.

Ergebnisse des VGTPR-Modells

CO_2(1) + Pentan (2)

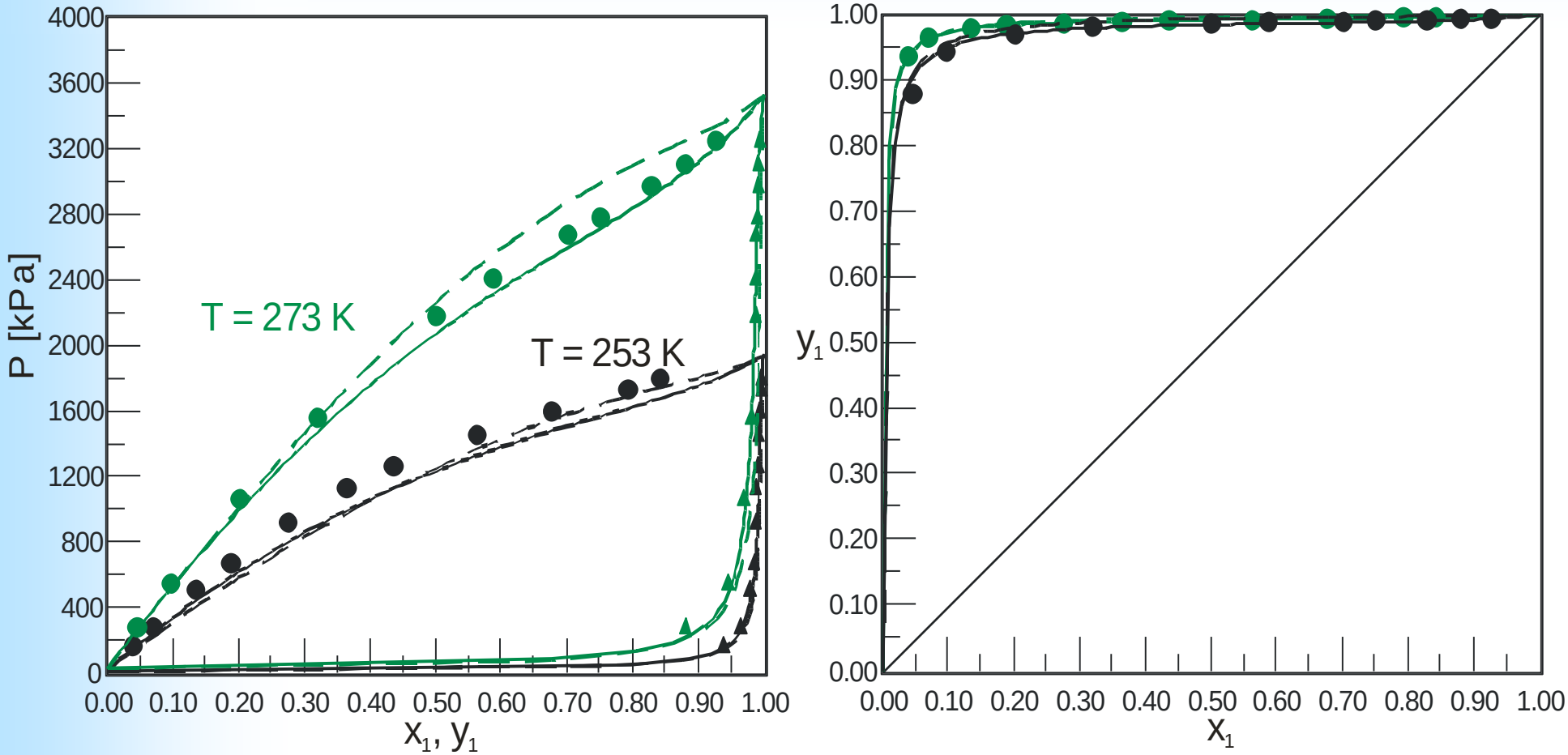


—— VGTPR

Neu angepasste VGTPR Parameter wurden verwendet.

Ergebnisse des VGTPR-Modells

$CO_2(1)$ + Pentan (2)

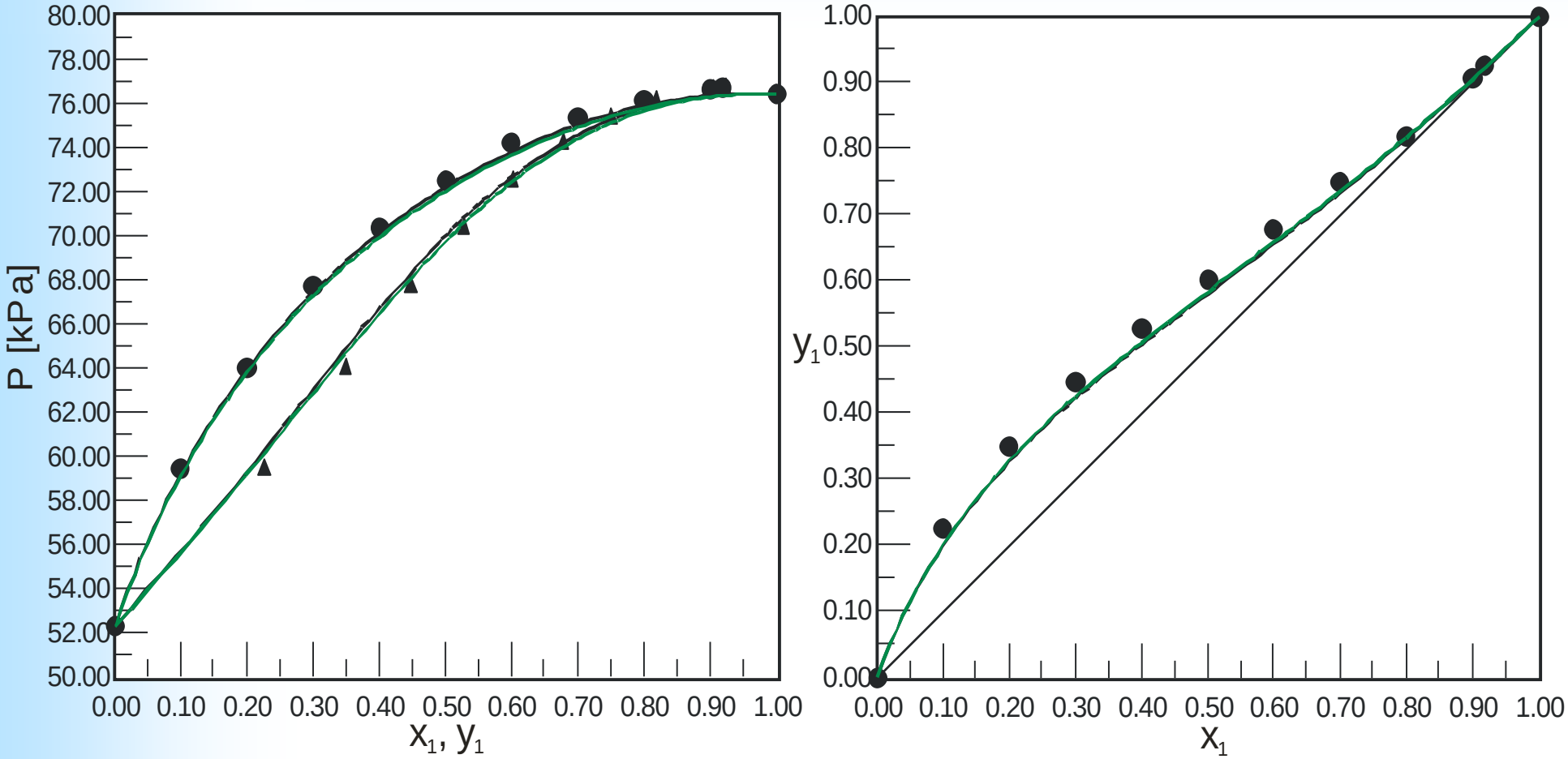


—— VGTPR

– – – mod. UNIFAC (Do) mit idealer Dampfphase

Ergebnisse des VGTPR-Modells

Hexan(1) + Benzol (2) bei T = 333 K



VGTPR mit UNIQUAC als g^E-Modell

UNIQUAC

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung:

- Eine g^E-Mischungsregel für die Kombination der Gruppenbeitrags-zustandsgleichung VTPR und mod. UNIFAC (Do) ist endlich zugänglich
- Erweiterung der Parametermatrix um eine Vielzahl von Wechselwirkungs-parametern durch Verwendung der mod. UNIFAC (Do) Matrix
- Unter Verwendung der Wechselwirkungsparameter von mod. UNIFAC (Do) erhält man mit VGTPR nahezu identische VLE-, h^E-, γ^∞- und SLE-Berechnungsergebnisse für den unterkritischen Bereich
- Mit dem VGTPR-Modell ist es möglich unter- und überkritische Berechnungen durchzuführen

Ausblick:

- Überarbeitung einiger mod. UNIFAC (Do) Parameter für den überkritischen Bereich
- Anpassung von Wechselwirkungsparameter für die Gase

Danksagung

Unser Dank gilt dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungs-vereinigungen (AiF) für die finanzielle Unterstützung des AiF-Projektes „Entwicklung einer universellen Gruppenbeitragszustandsgleichung“ (13885N).

Vielen Dank für ihre

Aufmerksamkeit!

$$g_{res}^{E} + g_{trans}^{E} = \frac{2\sqrt{2}\,\mathrm{A}\,RT}{\ln \dfrac{Z + C + \left(1-\sqrt{2}\right)B}{Z + C + \left(1+\sqrt{2}\right)B}}$$

$$\times \sum_{i=1}^{N} \left[\ln \gamma_i^{UNIFAC} - \ln \frac{Z_i + C_i - B_i}{Z + C - B} + C_i - \left(2\sum_{j=1}^{N} x_j B_{ij} - B \right) \right.$$

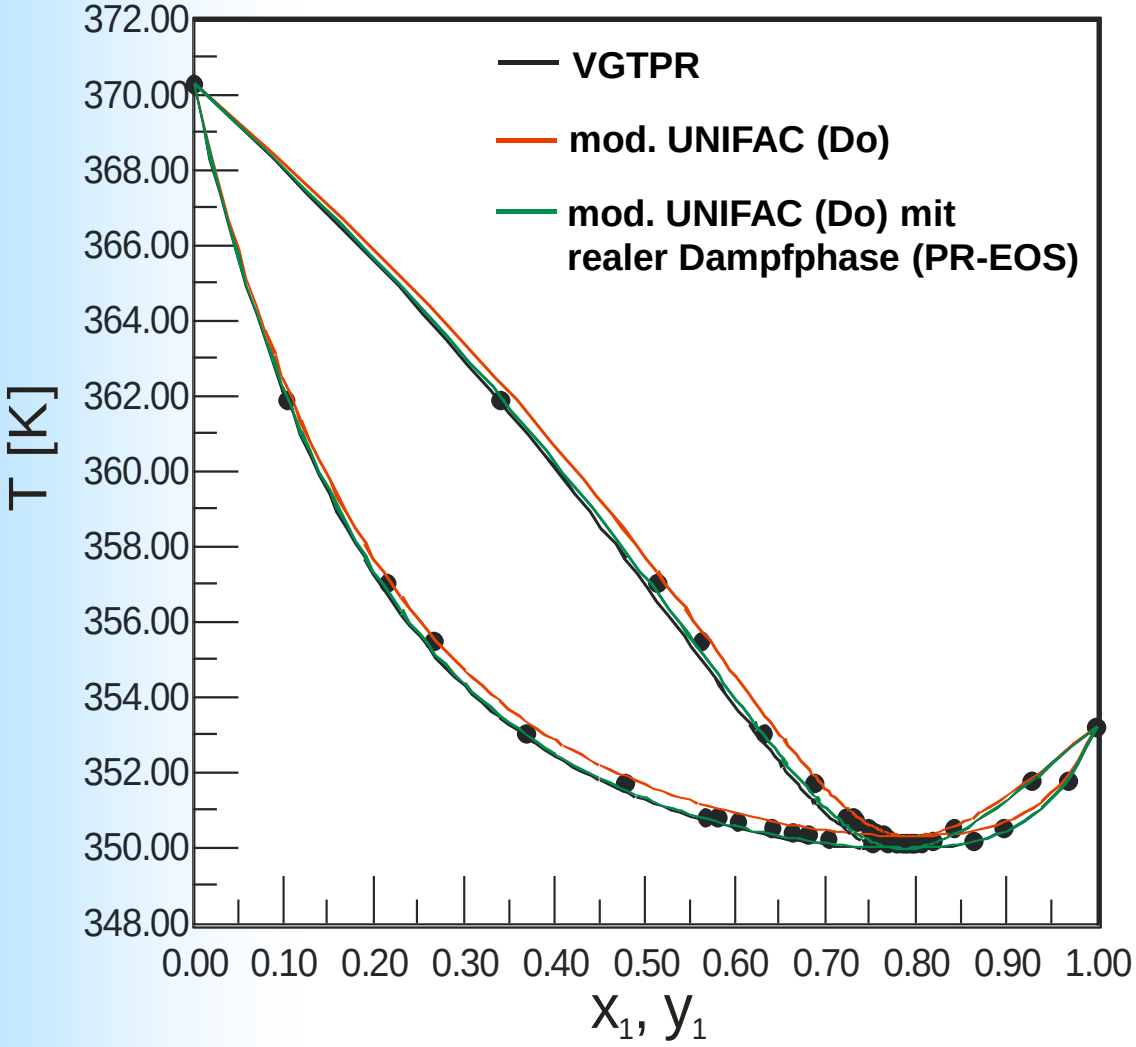
$$- \frac{2\sum_{j=1}^{N} x_j B_{ij} - B}{B} \left(Z + C - B - 1\right) - \frac{A_i}{2\sqrt{2}B_i} \ln \frac{Z + C + \left(1-\sqrt{2}\right)B}{Z + C + \left(1+\sqrt{2}\right)B}$$

$$\left. -1 - Z_i + \frac{A_i}{2\sqrt{2}B_i} \ln \frac{Z_i + C_i + \left(1-\sqrt{2}\right)B_i}{Z_i + C_i + \left(1+\sqrt{2}\right)B_i} \right]$$

mit: $A = \dfrac{aP}{(RT)^2}$; $B = \dfrac{bP}{RT}$; $C = \dfrac{cP}{RT}$; $Z = \dfrac{Pv}{RT}$

Ergebnisse des VGTPR-Modells

Benzol (1) + 1-Propanol (2) bei P = 101 kPa



⇨ Unterschiede in der Berechnung von VLE-Daten zwischen dem VGTPR- und dem mod. Unifac (Do)-Modell entstehen durch Vernachlässigung der Realität in der Dampfphase beim mod. UNIFAC (Do)-Modell.