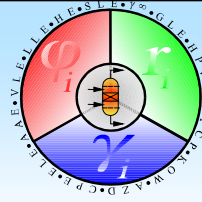


# VTPRLIFAC – Eine Kombination des VTPR- und des LIFAC-Modells

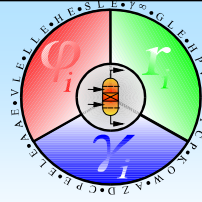
E. Collinet, J. Gmehling

# Gliederung



- Das VTPR-Modell
- Bedeutung von Elektrolytsystemen
- Das LIFAC-Modell
- Das VTPRLIFAC-Modell
  - Theoretische Grundlagen
  - Ergebnisse
- Zusammenfassung und Ausblick

# Entwicklung von Zustandsgleichungen



- 1873: van der Waals-Zustandsgleichung

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

- 1972: Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

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

- 1976: Peng-Robinson-Zustandsgleichung

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

- 1991: PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung

$$\frac{a(T)}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}(T)}{b_i RT} + \frac{g_o^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i}$$

**-0.64663**

Verknüpfung der SRK-Zustandsgleichung mit UNIFAC-Modell über PSRK-Mischungsregel

⇒ Schwächen: - Beschreibung von Flüssigdichten  
- Beschreibung asymmetrischer Systeme, Exzessenthalpien und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

- 2002: VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung

# Das VTPR-Modell

VTPR-Zustandsgleichung

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

## Reinstoffparameter

$$a_{ii}(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \alpha(T),$$

$$b_{ii} = 0.0778 \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}},$$

$$c_i = -0.252 \frac{R \cdot T_{c_i}}{P_{c_i}} (1.5448z_{c_i} - 0.4024)$$

## Mischungsregeln

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

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

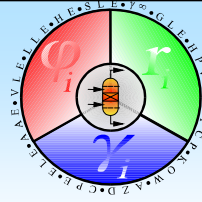
$$b_{ij}^{3/4} = \frac{(b_{ii}^{3/4} + b_{jj}^{3/4})}{2}$$

## Two- $\alpha$ -Funktion

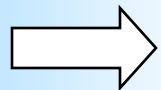
$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} \cdot \exp[L \cdot (1 - T_r^{MN})]$$

## Temperaturfunktion

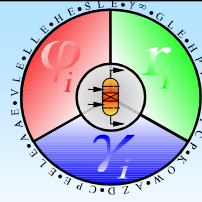
$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right)$$



- Abtrennung von Salzen als störende Nebenprodukte aus Prozessströmen
- Gewinnung anorganischer Wertstoffe durch Kristallisation (z.B. Deck-Prozess zur Gewinnung von KCl)
- Absorption saurer Gase wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  durch alkalische Absorptionsmittel
- Destillation von Lösungen, die bei der Neutralisation alkalischer und saurer Prozessströme anfallen (z.B. Müllverbrennung) sowie die Destillation unter Verwendung von Salzen

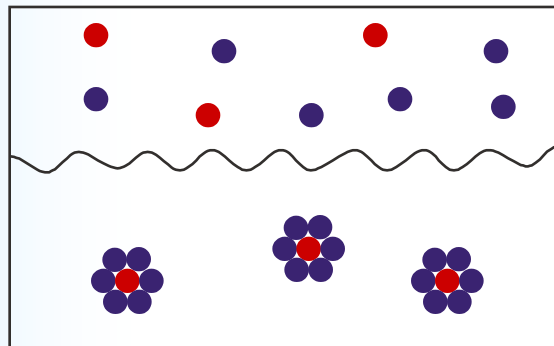


Kenntnis über das Phasengleichgewichtsverhalten elektrolythaltiger Systeme zur Auslegung und Simulation verfahrenstechnischer Prozesse

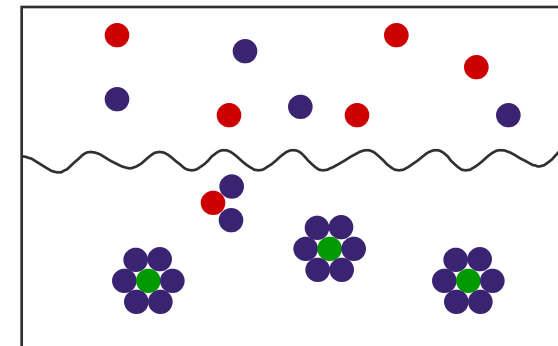


## Häufiger Fall: Aussalzeffekt

elektrolytfreies System



elektrolythaltiges System



Dampf-  
phase

flüssige  
Phase

● Wasser

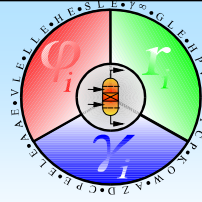
● Ethanol

● Elektrolyt

### Industrielle Prozesse unter Ausnutzung von Salzeffekten:

- Salzdestillation
- Flüssig-Flüssig-Extraktion mit elektrolythaltigen Phasensystemen
- Kristallisation von Salzen aus Lösungsmittelgemischen (Antisolvent-Kristallisation)
- Absorption saurer Gase wie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  durch alkalische Absorptionsmittel

# Das LIFAC-Modell



$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{LR}} + \ln \gamma_i^{\text{MR}} + \ln \gamma_i^{\text{SR}}$$

‘long-range’-Term

Debye-Hückel Konstanten  
für Lösungsmittelgemische

⇒ keine anpassbaren  
Parameter

‘middle-range’-Term

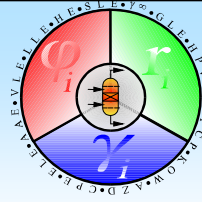
Empirischer Virial-Ansatz  
nach Pitzer

⇒ Parameter  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$   
Neu:  
Gas-Ion-  
Wechselwirkungen

‘short-range’-Term

UNIFAC

⇒ original UNIFAC  
Parameter



1. Einführung der Salze bzw. Ionen als neue Strukturgruppen  
→ Reinstoffdaten werden benötigt (kritische Daten, Ionisierungsenergien, ...)
2. Substitution des Ausdrucks für den Aktivitätskoeffizienten in der VTPR-Mischungsregel

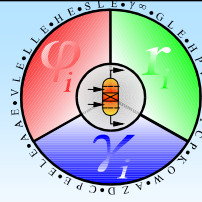
$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g_{\text{res}}^E}{-0.53087}$$

Gruppenbeitragskonzept:

$g_{\text{res}}^E$  aus LIFAC

mit 
$$g_{\text{res}}^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i^{\text{res}}$$

$A = -0.53087$  (Referenzdruck: 1 atm)



- Bestimmung der Dampfphase mit Hilfe der VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung ohne Berücksichtigung der Elektrolyte
- Bestimmung der flüssigen Phase mit Hilfe folgender Gleichung der Gibbsschen Exzessenthalpie:

$$g_{\text{res}}^E = RT \sum_i x_i' \ln \gamma_i^{\text{res}'}$$

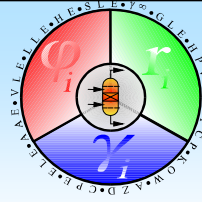
mit  $x_i'$  Salzfrier Molenbruch in flüssiger Phase  
 $\gamma_i^{\text{res}'}$  Salzfrier Restanteil des Aktivitätskoeffizienten

- Ermittlung des salzfreien Aktivitätskoeffizienten über die Gleichheit der Aktivitäten:

$$x_i \gamma_i = x_i' \gamma_i' \Rightarrow \gamma_i' = \frac{x_i}{x_i'} \gamma_i = \sum_s x_s \gamma_i \quad \text{mit } x_s \text{ Molenbruch aller Nichtelektrolytkomponenten}$$

Erklärung:

$$\text{Solvent1 (1) + Solvent2 (2) + Salz (3): } \gamma_1' = \frac{n_1}{\frac{n_1 + n_2 + n_3}{n_1}} \gamma_1 = \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} + \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \right) \gamma_1$$



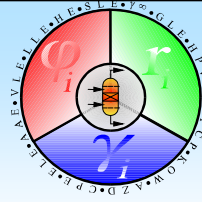
- Für den salzfreien Restanteil des Aktivitätskoeffizienten gilt:

$$\gamma_i^{\text{res}'} = \sum_s x_s \gamma_i^{\text{res}}$$

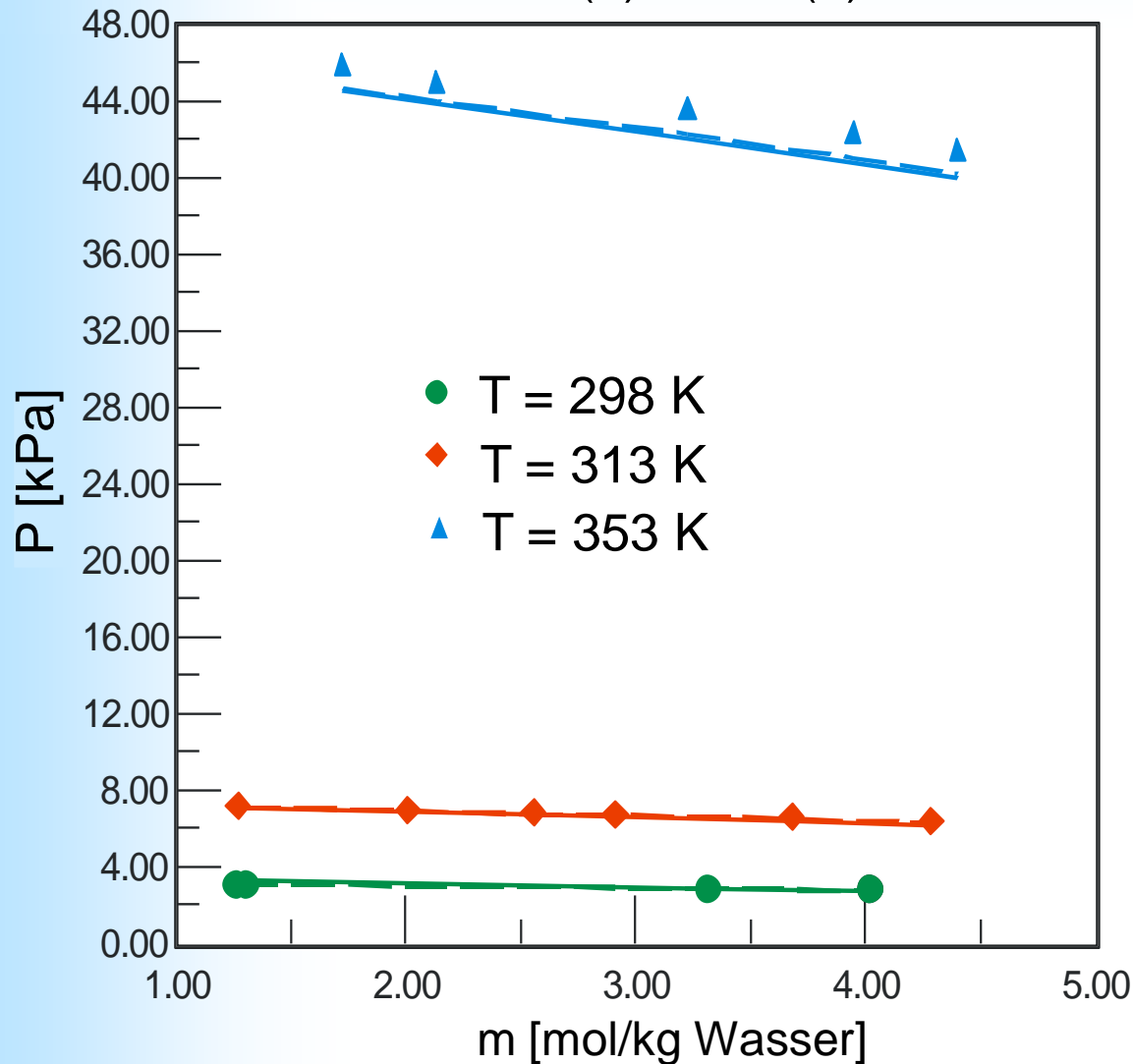
- Berücksichtigung des Salzes auf den Aktivitätskoeffizienten, ohne das Salz als weitere Komponente in VTPR einzuführen:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_{ij}}{b_{ij}} + \frac{RT \sum_i x_i' \ln \left( \sum_s x_s \gamma_i^{\text{res}} \right)}{-0.53087} \quad \text{und} \quad b = \sum_i \sum_j x_i' x_j' b_{ij}$$

- ⇒ Berechnung der Mischungsparameter a und b der flüssigen Phase durch die kritischen Größen der Lösungsmittel und den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$



Wasser (1) + KCl (2)

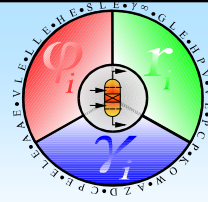


⇒ Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz:

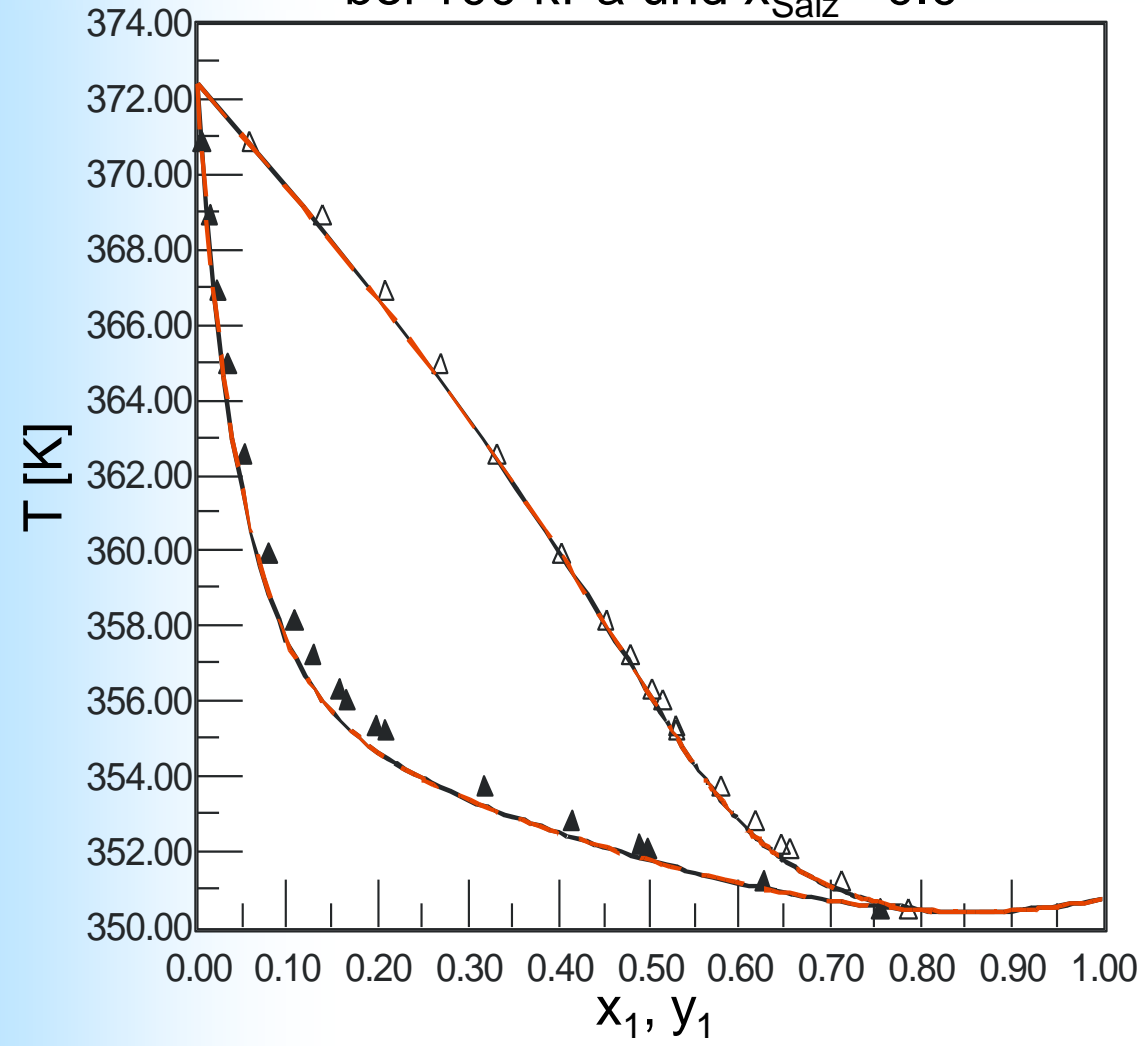
Unterschiede nur durch unterschiedliche Berechnung der Sättigungsdampfdrücke!

— VTPRLIFAC  
- - - LIFAC

# Thermodynamische Konsistenz von VTPRLIFAC



Ethanol (1) + Wasser (2) + LiCl (3)  
bei 100 kPa und  $x_{\text{Salz}} = 0.0$

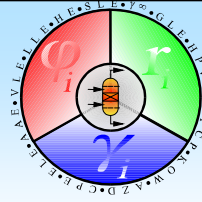


⇒ Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz:

Wenn die Salzkonzentration gegen Null geht, dann geht das VTPRLIFAC-Modell in das VTPR-Modell über!

— VTPRLIFAC  
- - - VTPR

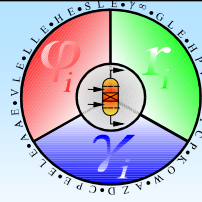
# Parameter des VTPR-LIFAC-Modells



- Berechnung von Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten, Gaslöslichkeiten und Henry Koeffizienten elektrolythaltiger Systeme:
  - middle-range-Parameter zwischen Solvent-Ion und Ion-Ion  $\Rightarrow$  LIFAC-Parametermatrix
  - short-range Parameter zwischen den Lösungsmitteln und Gasen  $\Rightarrow$  VTPR-Parametermatrix
  - short-range Parameter zwischen den Gasen und Ionen  $\Rightarrow$  Erweiterung der VTPR-Parametermatrix auf Gas-Ion-Wechselwirkungsparameter

i	j	$\alpha_{ij}, \alpha_{ji}$	$\beta_{ij}, \beta_{ji}$	i	j	$\alpha_{ij}, \alpha_{ji}$	$\beta_{ij}, \beta_{ji}$
CH <sub>4</sub>	K <sup>+</sup>	✓	✓	CO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	✓	✓
CH <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>	✓	✓	CO <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	✓	✓
CH <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	✓	✓	CO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	✓	✓
CH <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup>	✓	✓	CO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	✓	✓
CH <sub>4</sub>	Br <sup>-</sup>	✓	✓				
CH <sub>4</sub>	Cl <sup>-</sup>	✓	✓				

# Parameter des VTPR-LIFAC-Modells

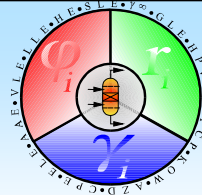


$$\frac{\Delta P}{P} (\%) = 100 \cdot \frac{|P_{\text{exp}} - P_{\text{calc}}|}{P_{\text{exp}}}$$

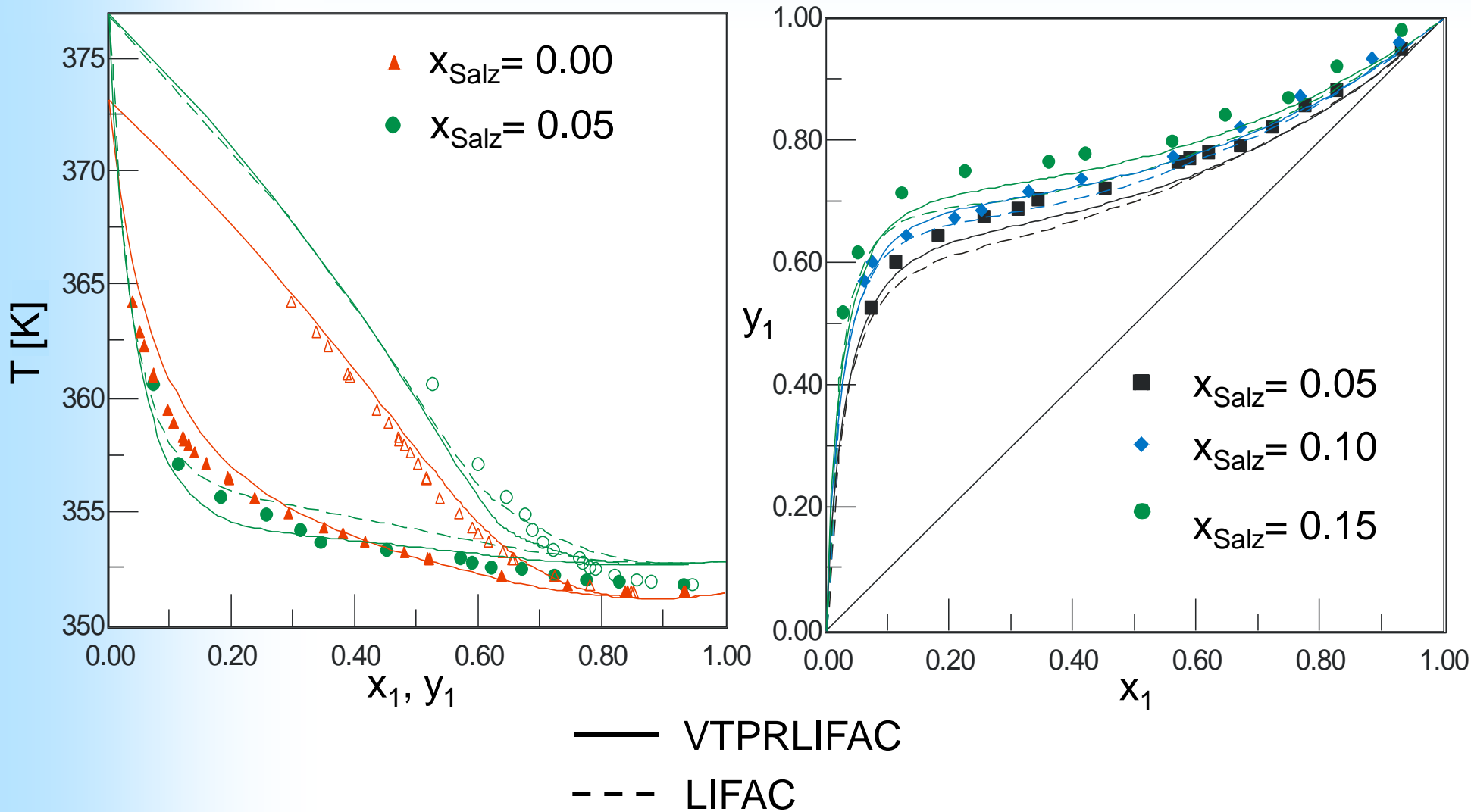
System	P [MPa]	T [K]	m <sub>max</sub> [mol·kg <sup>-1</sup> ]	ΔP/P [%]
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + NaCl	0.01 – 60	293 – 523	6	9.09
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + KCl	0.01 – 10	313 – 353	4	8.45
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> Cl	0.1 – 10	288 – 433	7	5.88
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + NaCl	0.1 – 70	303 – 398	4	5.43
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + LiCl	0.01 – 10	313 – 353	8	4.19
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + LiBr	0.01 – 10	313 – 353	5	4.38
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + KCl	0.01 – 10	313 – 373	4	7.28
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + KBr	0.01 - 9	313 – 353	5	7.58
CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + CaCl <sub>2</sub>	0.1 - 60	298 - 375	1.5	6.83

⇒ Berechnung mit neu angepassten Gas-Ion-Wechselwirkungsparametern

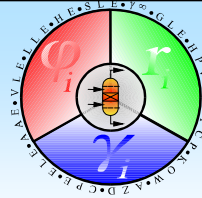
# Ergebnisse des VTPRLIFAC-Modells



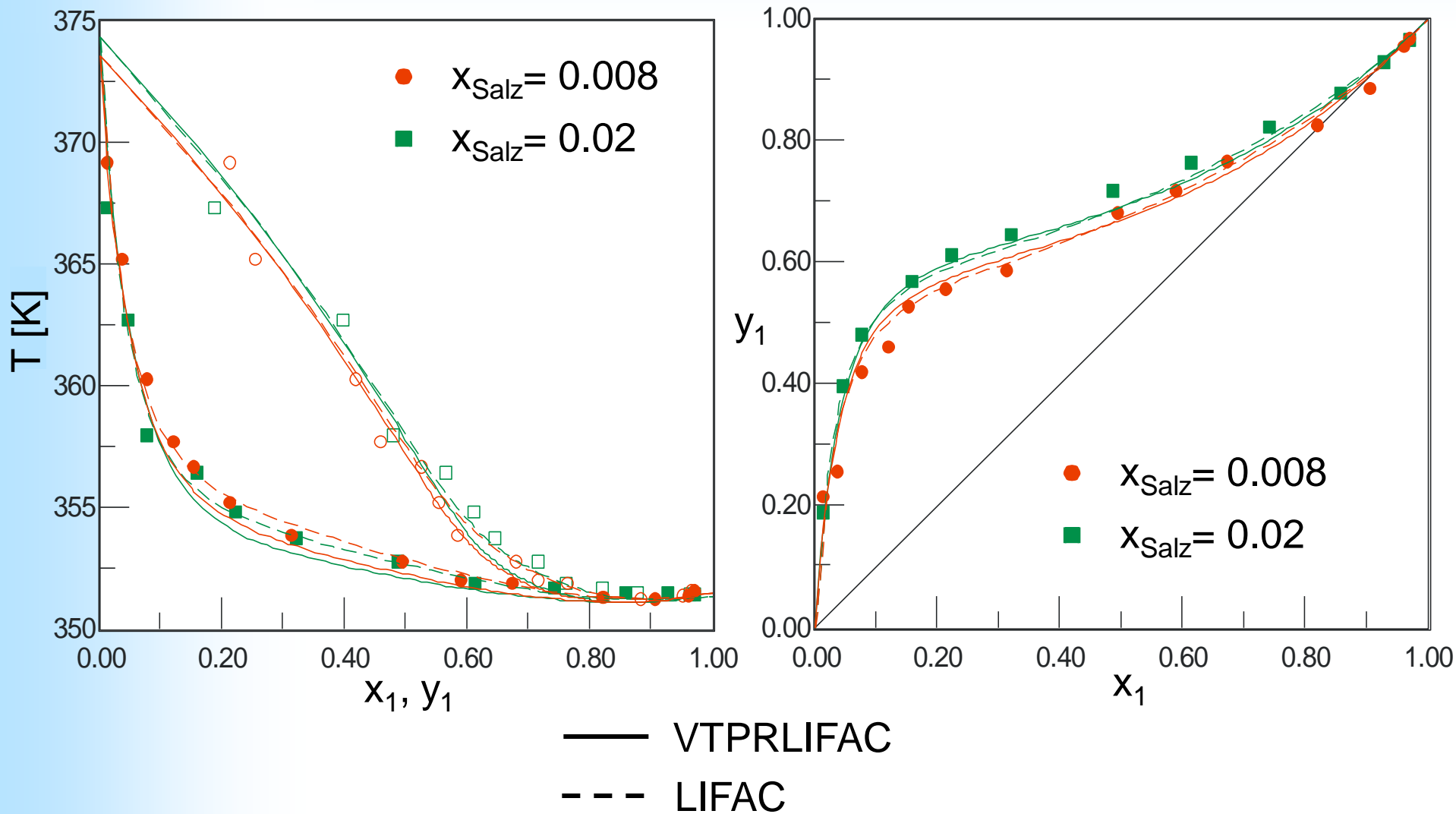
Ethanol (1) + Wasser (2) + LiCl (3) bei 100 kPa



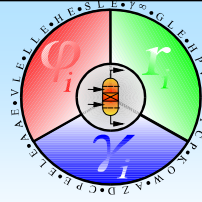
# Ergebnisse des VTPRLIFAC-Modells



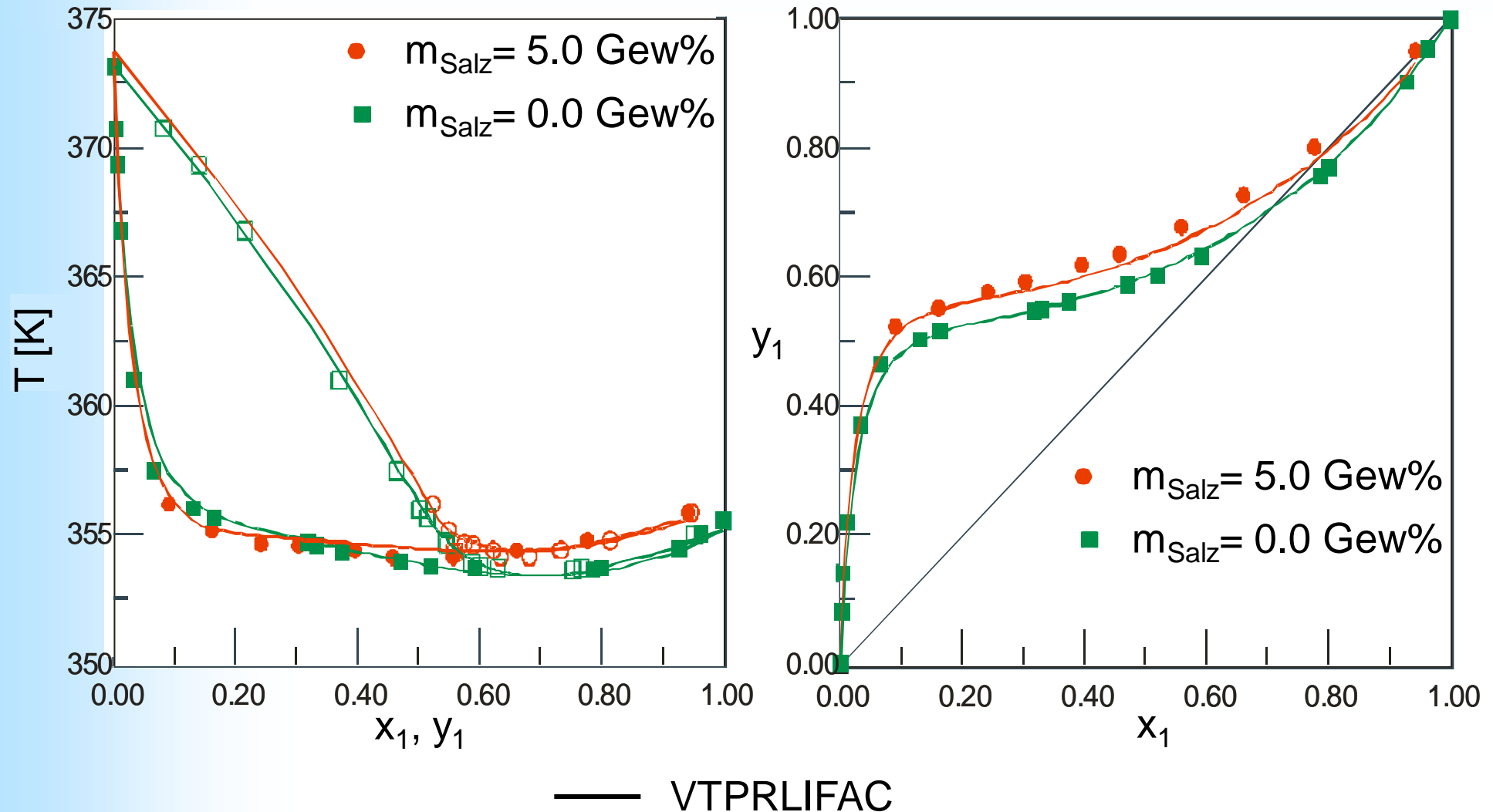
Ethanol (1) + Wasser (2) + NaOOCCH<sub>3</sub> bei 101 kPa

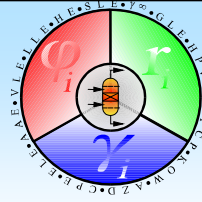


# Ergebnisse des VTPRLIFAC-Modells

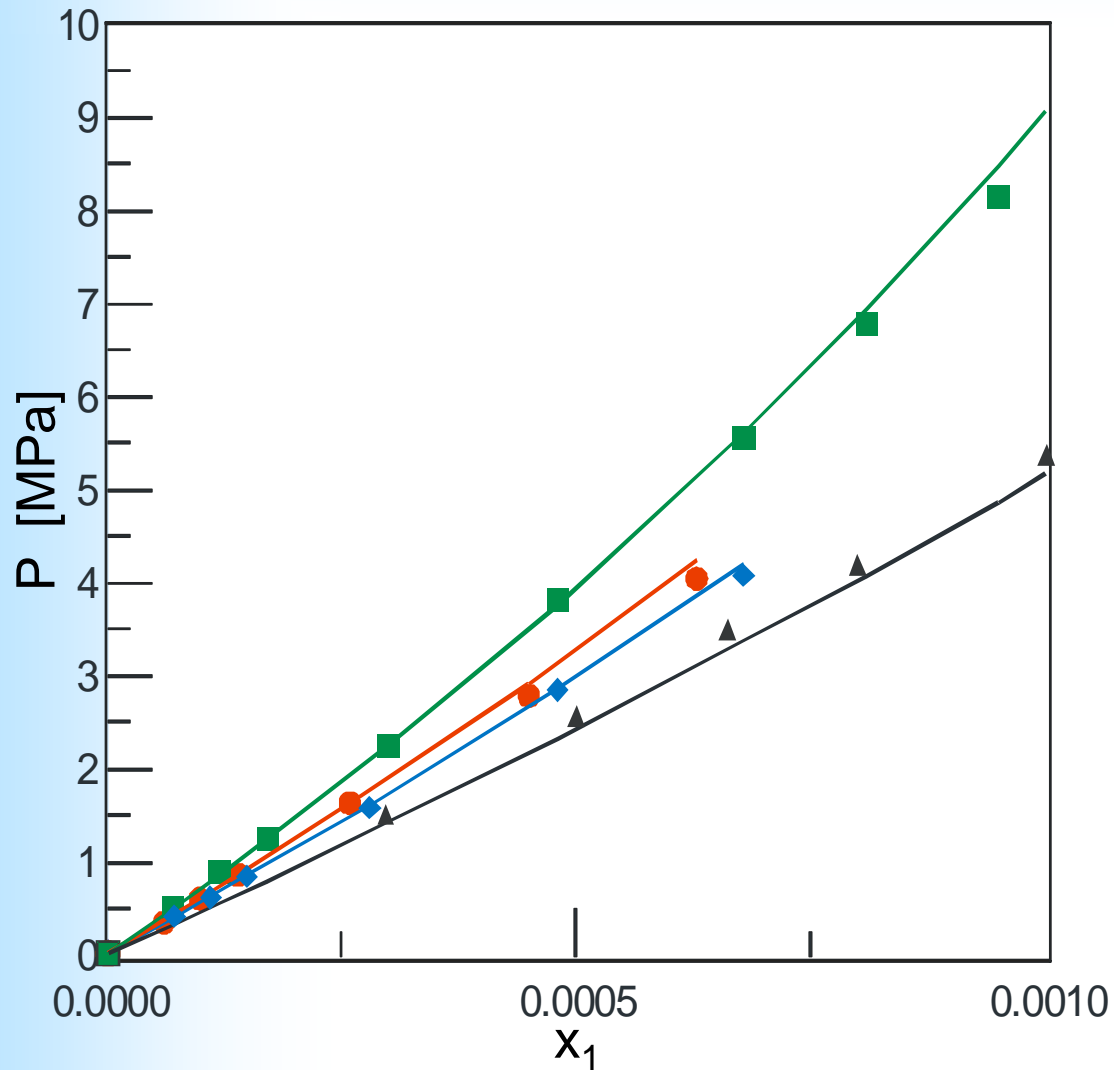


Propanol (1) + Wasser (2) + LiBr (3) bei 101 kPa





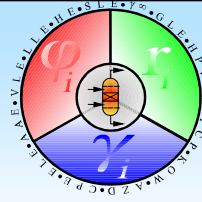
Methan (1) + Wasser (2) + LiBr (3) bei 313 K



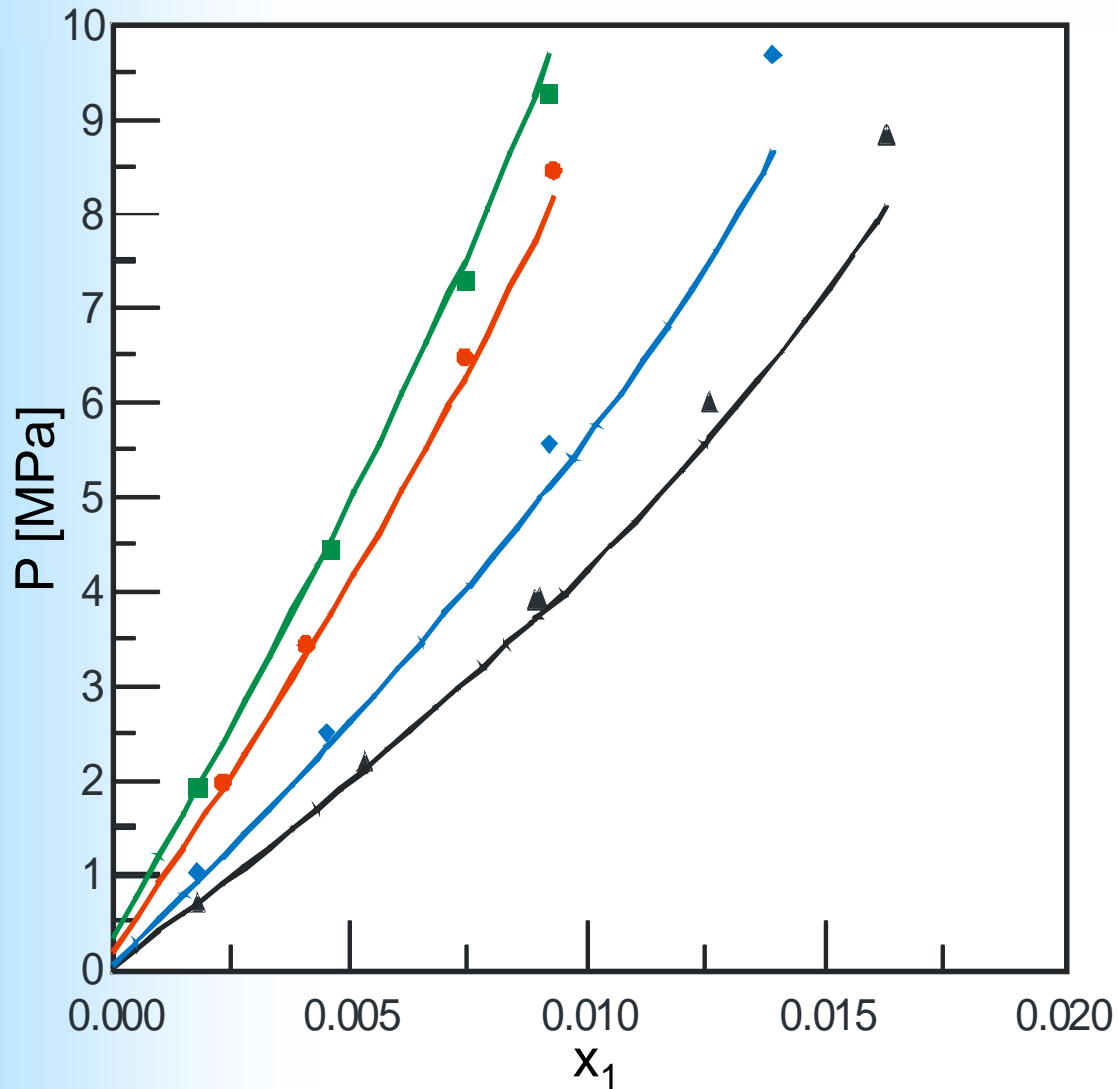
- Gas-Flüssig-Phasengleichgewicht bei unterschiedlichen Salzkonzentrationen

- ▲  $x_{\text{Salz}} = 0.000$
- ◆  $x_{\text{Salz}} = 0.018$
- $x_{\text{Salz}} = 0.043$
- $x_{\text{Salz}} = 0.083$
- VTPRLIFAC

# Ergebnisse des VTPRLIFAC-Modells



$\text{CO}_2$  (1) + Wasser (2) +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (3) mit  $n_{\text{Salz}} = 3.994 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  Wasser



- Gas-Flüssig-Phasengleichgewicht bei unterschiedlichen Temperaturen

▲ T = 333 K

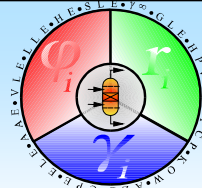
◆ T = 353 K

● T = 393 K

■ T = 413 K

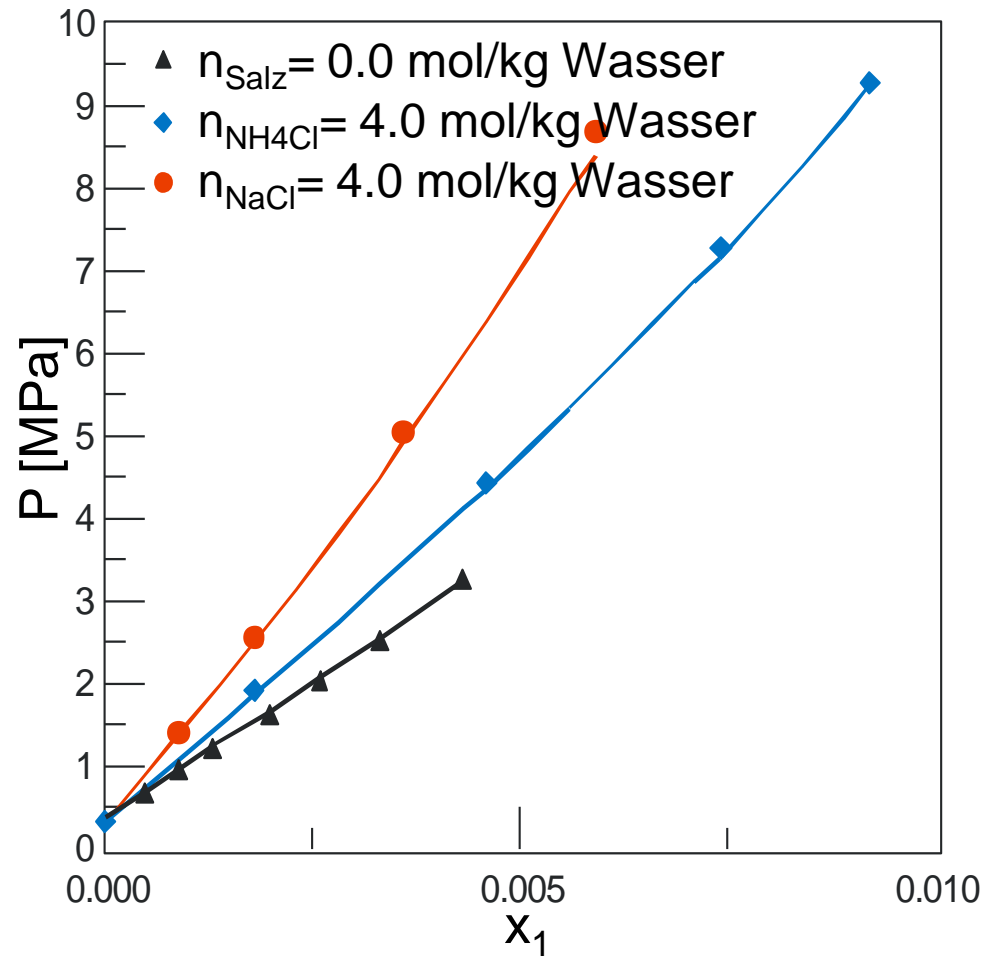
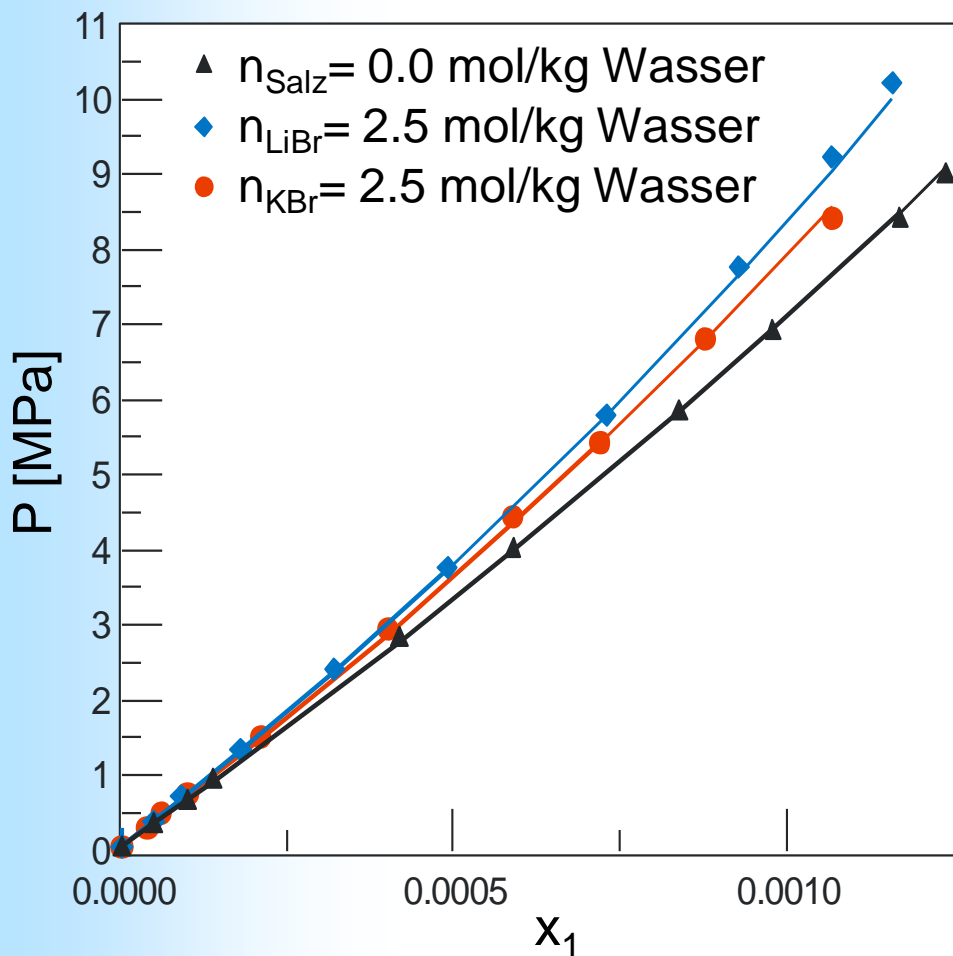
— VTPRLIFAC

# Ergebnisse des VTPRLIFAC-Modells



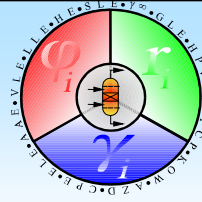
Methan (1) + Wasser (2) + Salz (3)  
353 K

bei CO<sub>2</sub> (1) + Wasser (2) + Salz (3)  
bei 413 K

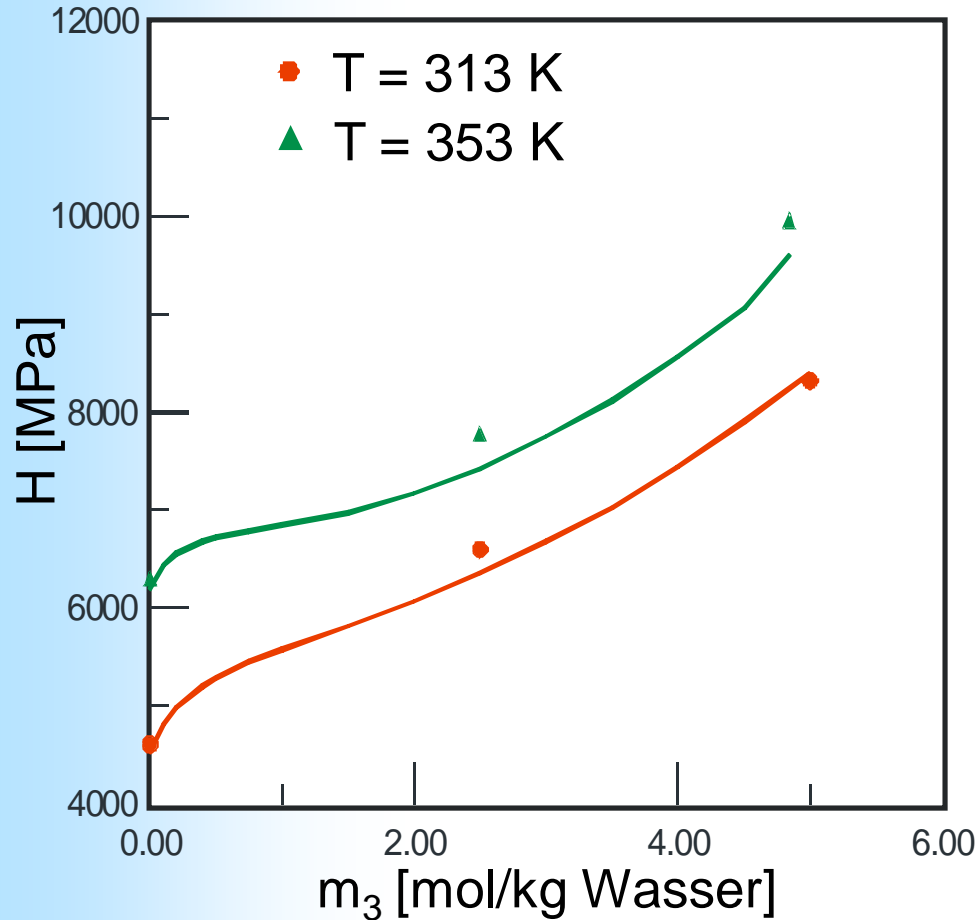


— VTPRLIFAC

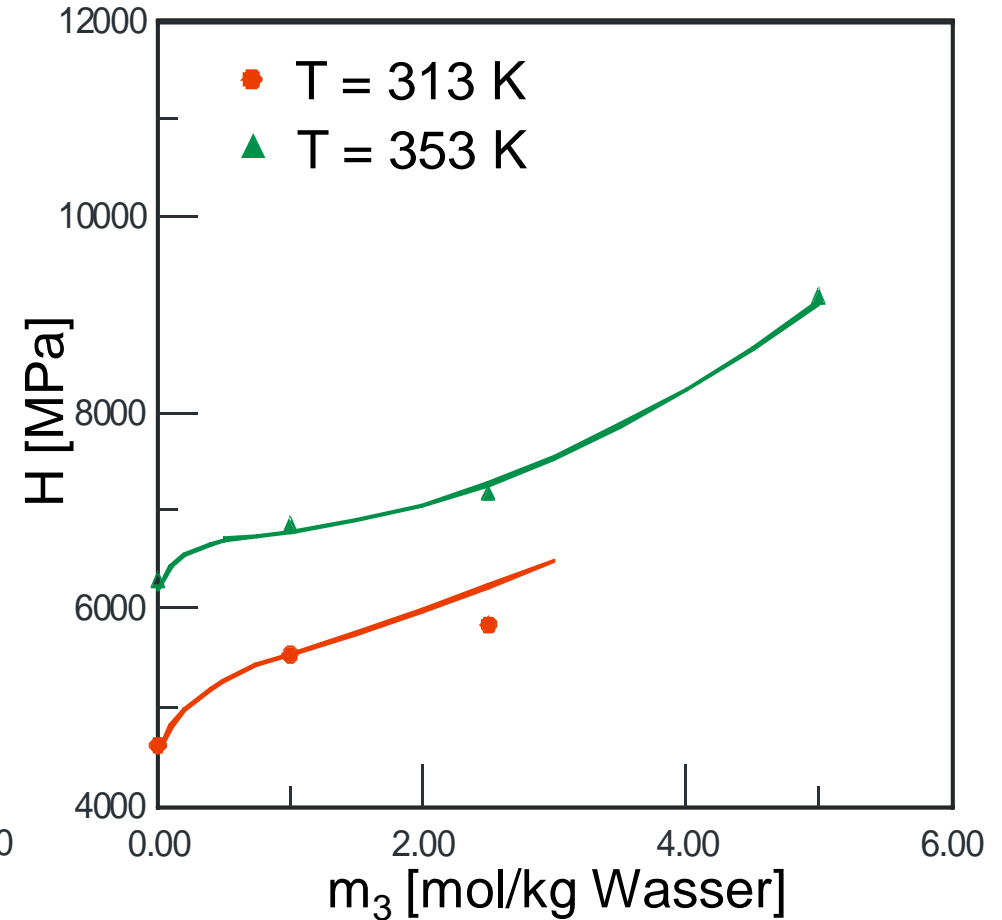
# Ergebnisse des VTPRLIFAC-Modells



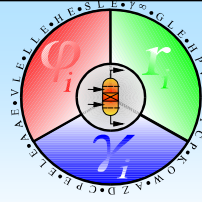
Methan (1) + Wasser (2) + LiCl (3)



Methan (1) + Wasser (2) + LiBr (3)



— VTPRLIFAC



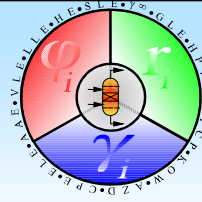
## Zusammenfassung:

- Die Verknüpfung des VTPR-Modells mit dem LIFAC-Modell stellt eine große Erweiterung in der Anwendbarkeit des VTPR-Modells dar
- Erweiterung der VTPR-Matrix um zehn Gas-Ion-Wechselwirkungsparameter zur Berechnung von Gaslöslichkeiten
- Zuverlässige Berechnungen von Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten, Gaslöslichkeiten bis zu hohen Drücken und Henry Koeffizienten sind mit dem VTPRLIFAC-Modell möglich

## Ausblick:

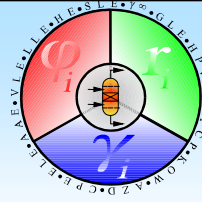
- Erweiterung der VTPR-Matrix um weitere Gas-Ion-Wechselwirkungsparameter zur Berechnung von Gaslöslichkeiten
- Messung von Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten und Gaslöslichkeiten elektrolythaltiger Systeme

# 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!**



- Debye-Hückel Anteil:

$$\ln \gamma_s^{LR} = [2AM_s d / (b^3 d_s)] [1 + bI^{1/2} - (1 + bI^{1/2})^{-1} - 2 \ln(1 + bI^{1/2})]$$

$$\ln \gamma_j^{LR} = -z_j^2 AI^{1/2} / (1 + bI^{1/2})$$

mit

$$A = 1.327757 \times 10^5 d^{1/2} / (DT)^{3/2}$$

$$b = 6.359696 d^{1/2} / (DT)^{1/2}$$

Ostersche Mischungsregel:  $D = D_1 + [(D_2 - 1)(2D_2 + 1) / 2D_2 - (D_1 - 1)] \nu_2$

- Middle-Range Anteil:

$$\ln \gamma_k^{MR} = \sum_{ion} B_{k,ion}(I) m_{ion} - \frac{M_k \sum_k \sum_i \nu_k^{(i)} x_i'}{M} \sum_k \sum_i [B_{k,ion}(I) + IB'_{k,ion}(I)] x_k' m_{ion} - M_k \sum_c \sum_a [B_{c,a}(I) + IB_{c,a}(I)] m_c m_a$$

$$\ln \gamma_j^{MR} = \frac{z_j^2}{2M} \sum_k \sum_j B'_{k,ion}(I) x_k' m_{ion} + \sum_c B_{c,a}(I) m_c + \frac{z_a^2}{2} \sum_c \sum_a B'_{c,a}(I) m_c m_a$$

mit  $B_{k,ion} = b_{k,ion} + c_{k,ion} \exp(-1.2I^{1/2} + 0.13I)$   $B_{c,a} = b_{c,a} + c_{c,a} \exp(-I^{1/2} + 0.13I)$

- Short-Range Anteil:

$$\ln \gamma_s^{SR} = \ln \gamma_s^c + \ln \gamma_s^R$$