

VGTPR – Eine Kombination aus dem VTPR-Modell und dem mod. UNIFAC (Do)-Modell

Die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR (volume translated Peng Robinson group contribution equation of state) stellt eine Kombination aus der Zustandsgleichung Peng-Robinson mit der Gruppenbeitragsmethode original UNIFAC dar. Durch die Verwendung der Volumentranslation, die Veränderung der Mischungsregeln und das Einführen temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter ergibt sich eine hinreichend genaue Beschreibung der Mischungsenthalpien und damit der Temperaturabhängigkeit. Zudem ermöglicht das VTPR-Modell die Beschreibung stark asymmetrischer Systeme. Die benötigten Wechselwirkungsparameter werden simultan an experimentelle Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte, Mischungsenthalpien, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte angepasst. Zurzeit verfügt das VTPR-Modell jedoch noch über eine relativ kleine Parametermatrix, da die Anpassung der Parameter mit einem hohen Zeitaufwand verbunden ist.

Dieser Umstand führte zur Entwicklung des VGTPR-Modells. Bei diesem wird durch Einführung eines sogenannten g^E -Translationsterms in die Mischungsregel die Implementierung der bereits vorhandenen umfangreichen mod. UNIFAC (Do)-Parametermatrix ermöglicht. Dabei wird der g^E -Translationsterm so gewählt, dass eine Gleichheit der Aktivitätskoeffizienten der Gruppenbeitragszustandsgleichung VGTPR und des Gruppenbeitrags- g^E -Modells mod. UNIFAC (Do) bei einer Referenzdichte erreicht wird (Gleichung 1).

$$\gamma_{i,\text{mod. UNIFAC}}(\mathbf{x}, T) = \gamma_{i,\text{VGTPR}}(\mathbf{x}, T) \quad (1)$$

Die Abbildung 1A zeigt, dass die Bedingung in Gleichung 1 exakt eingehalten wird. Die Zustandsgleichung wird demnach gezwungen, über einen weiten Druck- und Temperaturbereich nahezu identische Ergebnisse zu liefern wie das g^E -Modell. Abbildung 1B zeigt, dass es nicht sinnvoll ist, die Wechselwirkungsparameter des mod. UNIFAC (Do)-Modells direkt in der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR zu verwenden.

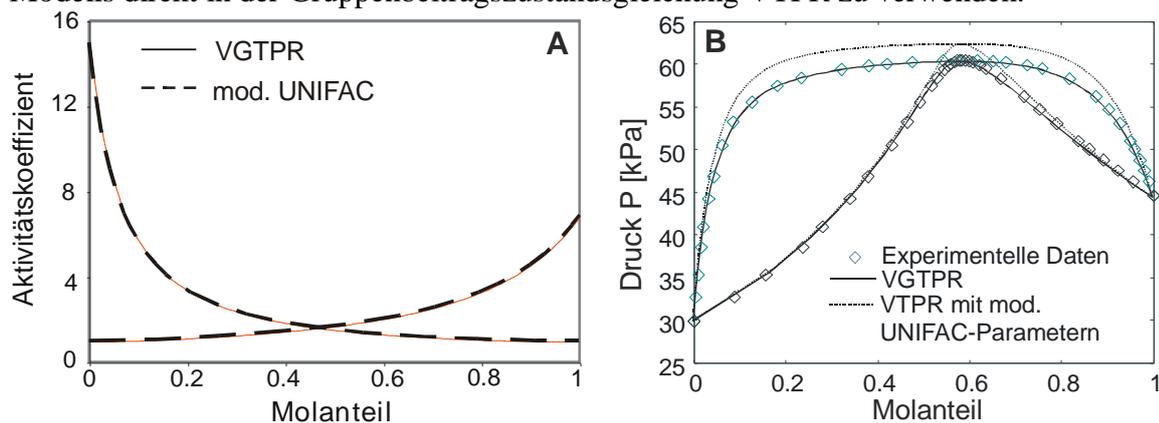


Abb. 1 (A) Berechnete Aktivitätskoeffizienten als Funktion des Molanteils und (B) berechnete und experimentelle Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte des Systems Methanol(1) + Benzol (2) bei 318.15 K

Im Vortrag sollen experimentell Daten unter- und überkritischer Systeme mit den Berechnungsergebnissen von VGTPR vorgestellt werden. Des weiteren soll gezeigt werden, dass es mit dem VGTPR-Modell möglich ist, Gassysteme zu berechnen.