

# **Einsatz einer modernen Gruppenbeitragszustandsgleichung für die Synthese thermischer Trennprozesse**

Der Fakultät für Mathematik  
und Naturwissenschaften der



zur Erlangung des Grades und Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -  
angenommene

## **Dissertation**

von

**Dipl.-Chem. Bastian Schmid**

geb. am 28. Oktober 1973  
in Georgsmarienhütte

Gutachter: Prof. Dr. Jürgen Gmehling  
Korreferent: apl. Prof. Dr. Axel Brehm

Tag der Disputation: 26. August 2011

## **Vorwort**

Diese Arbeit ist in der Zeit von April 2007 bis April 2011 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Rahmen des IGF-Projekts 15345N „Weiterentwicklung einer universellen Gruppenbeitragszustandsgleichung „VTPR““ unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Jürgen Gmehling entstanden. Herrn Gmehling gebührt mein besonderer Dank für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die interessante Themenstellung und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen. Seine stete Bereitschaft zu konstruktiven Diskussionen hat maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Herrn apl. Prof. Dr. Axel Brehm bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferates.

Für die freundliche Arbeitsatmosphäre, die gute Zusammenarbeit und stete Hilfsbereitschaft in technischen sowie theoretischen Aspekten dieser Arbeit danke ich allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern des Arbeitskreises sowie der DDBST GmbH. Besonderer Dank gebührt dabei Herrn Dr. Jürgen Rarey, Frau Dr. Antje Jakob, Frau Dr. Anja Diedrichs, Herrn Dr. Jens Ahlers, MSc. Antje Westerholt, BSc. Ina Schmidt, Frau Kathrin Schreiber, Herrn Bernd Werner und Herrn Rainer Bölts sowie Herrn Wilfried Cordes und Herrn Hans Weinert, die mir jederzeit bei Fragen der Programmierung als Diskussionspartner zur Verfügung gestanden haben.

Auch bei meiner Frau, meinen Eltern und meinen Freunden möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bedanken, da ich ohne ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft weder mein Studium noch meine Promotion in dieser Form hätte abschließen können.



# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Das VTPR - Modell .....	4
2.1	Die Zustandsgleichung .....	5
2.2	Das Konzept der Volumentranslation.....	7
2.3	Die $\alpha$ -Funktion.....	14
2.4	Mischungsregeln.....	20
2.5	Das Gruppenbeitragskonzept.....	22
2.5.1	Molekülzerlegung.....	25
2.5.2	Die Gruppenwechselwirkungsparameter .....	26
3	Modellparameter .....	30
3.1	Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern.....	30
3.1.1	Das Anpassungsprogramm.....	31
3.1.2	Erweiterung der Datenbasis .....	37
3.1.3	Datenvorbereitung .....	42
3.1.4	Auswertung .....	45
3.2	Bedeutung der relativen van der Waalsschen Gruppenoberflächen $Q$ .....	46
3.2.1	Simultananpassung der Gruppenoberflächenparameter.....	46
3.2.2	Auswertung der Anpassung .....	46
3.3	Entwicklungsstand der Parametermatrix .....	52
4	Vorhersage von Phasengleichgewichten und Exzessgrößen.....	53
4.1	Phasengleichgewichte.....	53
4.1.1	Dampf – Flüssig-Phasengleichgewichte .....	55
4.1.2	Gaslöslichkeiten .....	59
4.1.3	Azeotrope Daten.....	61
4.1.4	Grenzaktivitätskoeffizienten .....	63
4.1.5	Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte .....	64

4.1.6	Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme .....	65
4.2	Exzessgrößen .....	67
4.2.1	Exzessenthalpien .....	67
4.2.2	Exzessvolumina.....	69
5	Korrelation experimenteller Daten.....	70
6	Anpassung von Spezialparametern .....	72
7	Anwendung von VTPR in der Prozessentwicklung.....	73
7.1	Das Programmpaket VTPR-PE .....	74
7.1.1	Vorhersage azeotroper Punkte in Mehrkomponentensystemen .....	75
7.1.2	Vorhersage der Topologie ternärer Systeme mit VTPR .....	77
7.1.3	Vorhersage ternärer Dampf-Flüssig-Gleichgewichte.....	80
7.1.4	Auswahl von Entrainern.....	82
7.1.5	Beschreibung der Verteilungskoeffizienten von Multikomponentensystemen..	83
7.1.6	Berechnung chemischer Gleichgewichte .....	84
7.1.7	Auslegung von Extraktion und Heteroazeotroprektifikation .....	86
7.1.8	Konstruktion von Phase Envelopes.....	87
7.1.9	Beschreibung physikalischer Absorptionsvorgänge .....	90
7.1.10	Überkritischer Fluide als Lösungsmittel in der Extraktion .....	91
7.1.11	Flash – Berechnung.....	93
8	Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten.....	96
8.1	Apparatur .....	96
8.1.1	Dosiereinheit .....	97
8.1.2	Gleichgewichtszelle .....	97
8.1.3	Probennahme und Analyse.....	98
8.2	Messablauf.....	99
8.2.1	Chemikalien und Reinheiten .....	99
8.2.2	Kalibrierung .....	100
8.2.3	Durchführung einer Messung.....	100

8.3	Messergebnisse .....	100
9	Messung von Exzessenthalpien.....	105
9.1	Apparatur .....	106
9.1.1	Aufbau und Messprinzip .....	106
9.1.2	Messung von $h^E$ - Daten .....	108
9.1.3	Auswertung .....	109
10	Zusammenfassung .....	110
11	Summary .....	113
12	Literaturverzeichnis.....	116
13	Anhang .....	120

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$a$	attraktiver Parameter der Zustandsgleichung in der Mischung	$\text{dm}^6 \text{bar mol}^{-2}$
$a_{ii}$	attraktiver Parameter der Komponente $i$	$\text{dm}^6 \text{bar mol}^{-2}$
$a_{nm}$	Wechselwirkungsparameter zwischen den Hauptgruppen $n$ und $m$	K
$b$	Covolumen	—
$b_{ij}$	Kreuzparameter der quadratischen $b$ -Mischungsregel	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
$b_{nm}$	Wechselwirkungsparameter zwischen den Hauptgruppen $n$ und $m$	—
$c$	Molwärme des idealen Gases	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$c$	Konzentration	$\text{mol dm}^{-3}$
$c$	Volumentranslationsparameter der reinen Komponente	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
$c_i$	Volumentranslationsparameter der Komponente $i$ in der Mischung	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
$c_{nm}$	Wechselwirkungsparameter zwischen den Hauptgruppen $n$ und $m$	$\text{K}^{-1}$
$f$	Fugazität	bar
$F$	Zielfunktion	—
$\dot{F}$	Feedstrom	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
$G$	Gibbssche Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$g$	molare Gibbssche Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$\bar{g}$	partielle molare Gibbssche Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$h$	molare Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
$H$	Henry-Konstante	bar
$K$	Trennfaktor	—
$K$	Gleichgewichtskonstante	—
$\dot{L}$	Flüssigstrom	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
$L, M, N$	Parameter der Twu- $\alpha$ -Funktion	—
$m$	Molmasse	$\text{kg mol}^{-1}$
$m$	Mischung	—
$n$	Molmenge	mol
$P$	Druck	bar
$Q$	relative van der Waalssche Gruppenoberfläche	—

Symbol	Bezeichnung	Einheit
R	allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{s}^{-1}$
s	molare Entropie	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	absolute Temperatur	K
v	molares Volumen	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
V	Volumen	$\text{dm}^3$
$\dot{V}$	Dampfstrom	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$
w	Gewichtungsfaktor	—
x	Molanteil in der Flüssigphase	—
X	Gruppenmolanteil	—
y	Molanteil in der Dampfphase	—
z	Zusammensetzung	—

### Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\alpha$	Trennfaktor	—
$\alpha, \beta$	Phasen	—
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	—
$\omega$	azentrischer Faktor	—
$\xi$	dimensionslose Zeit	—
$\mu$	chemisches Potenzial	$\text{J mol}^{-1}$
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-3}$
$\Psi$	Temperaturfunktion	—
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient	—
$\Gamma$	Gruppenaktivitätskoeffizient	—
$\Theta$	Oberflächenanteil	—
$\nu$	Anzahl der Strukturgruppen, stöchiometrischer Faktor	—
$\Delta$	Differenz zweier Werte	—
$\varepsilon$	Abbruchkriterium	—

### **Indices, hochgestellt**

---

Symbol	Bezeichnung
E	Exzessanteil
id	ideal
L	liquid, flüssig
M	Mischung
S	Sättigungszustand
S	solid, fest
Sub	Sublimation
V	vapor, dampfförmig
o	Standardzustand

---

### **Indices, tiefgestellt**

---

Symbol	Bezeichnung
abs	absolute Größe
ber	berechnete Größe
exp	experimenteller Wert
gen	generalisiert
i,j	Komponenten i,j
kr	kritische Größe
m	Größe am Schmelzpunkt
n	bei konstanter Molmenge
max	Maximalwert
P	bei konstantem Druck
PR	Peng-Robinson
r	reduzierte Größe
ref	Referenzgröße
res	Restanteil
T	bei konstanter Temperatur
u	Größe am Umwandlungspunkt
v	bei konstantem Volumen

---

## Sonderzeichen

Symbol	Bezeichnung
$\infty$	bei unendlicher Verdünnung
‘,’’	Phasen
*	Reinstoff
—	partielle Größe

## Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
2M1B	2-Methyl-1-buten
2M2B	2-Methyl-2-buten
ACT	Grenzaktivitätskoeffizient
AZD	Azeotrope Daten
DDB	Dortmunder Datenbank
EOS	Equation of state, Zustandsgleichung
GCEOS	Group contribution equation of state, Gruppenbeitragszustandsgleichung
GLE	Gas-Flüssig-Gleichgewicht
HG	Hauptgruppe
HPV	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht leichtsiedender Komponenten
HV	Huron-Vidal- $g^E$ -Mischungsregel
LLE	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht
MeOAc	Methylacetat
MVH1	modifizierte Huron-Vidal- $g^E$ -Mischungsregel erster Ordnung
mod. UNFAC (Do.)	modified UNIFAC (Dortmund)
ND	Anzahl Datensätze
NV	Anzahl Datenpunkte
NRTL	Non-Random-Two-Liquids
OLE	Object linking and embedding
OF	Objective Function

Symbol	Bezeichnung
PR	Peng-Robinson
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong-Gruppenbeitragszustandsgleichung
ROLSI	Rapid online sample injection
SLE	Fest-Flüssig-Gleichgewicht
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TAME	<i>tert</i> -Amylmethylether
UNIFAC	UNIversal quasichemical Functional group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsiChemical
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht
VTPR	Volumentranslatierte Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustands- gleichung
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

## 1 Einleitung

Vor dem Hintergrund der Wirtschaftlichkeit und damit der Konkurrenzfähigkeit auf dem Weltmarkt steigt der Bedarf an zuverlässigen, thermophysikalischen Daten in weiten Bereichen der Industrie stetig an. Besonders die aktuelle Weltwirtschaftslage hat einmal mehr die Notwendigkeit des überlegten Einsatzes von Ressourcen in der Produktion deutlich gemacht. Um eine möglichst ökonomische Produktion zu erreichen, werden zur Auslegung und Optimierung einzelner Grundoperationen [1] oder ganzer Anlagen in der chemischen, pharmazeutischen, erdöl- und erdgasverarbeitenden Industrie Bilanzgleichungen mathematischer Modelle mit Hilfe von Prozesssimulatoren gelöst.

Dabei hängt die Zuverlässigkeit der Simulation maßgeblich von der Qualität der in die Simulation eingeflossenen, thermophysikalischen Daten ab. Neben Reinstoffdaten, wie zum Beispiel Dampfdruck, Dichte, Molwärme und Verdampfungsenthalpie werden insbesondere Gemischdaten wie Phasengleichgewichte, Exzessgrößen, Dichten und Enthalpien benötigt. Auf Grund der Bedeutung von thermischen Trennverfahren wie Rektifikation, Absorption, Extraktion, Kristallisation, ..., sowie mehrphasiger Reaktoren [2] ist insbesondere die genaue Kenntnis des Phasengleichgewichtsverhaltens der beteiligten Komponenten von großer Wichtigkeit. Der experimentelle Aufwand zur Messung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhaltens eines Multikomponentensystems ist immens. Legt man die Annahme zugrunde, dass eine Messung in 10 Mol-%-Schritten erfolgt, so müssten für ein System mit 10 Komponenten zum Beispiel 92378 Punkte bei vorgegebenem Druck oder Temperatur gemessen werden. Dies entspricht bei 10 Messpunkten pro Tag einer Messdauer von etwa 37 Jahren. An diesem Beispiel wird schnell deutlich, dass der Verfahreningenieur auf Modelle angewiesen ist, die es ihm ermöglichen, die benötigten thermophysikalischen Daten zuverlässig vorzuberechnen, da die experimentelle Bestimmung aller notwendigen Eigenschaften schlichtweg unmöglich ist.

Lange Zeit wurden in diesem Zusammenhang bevorzugt  $g^E$ -Modelle zur Korrelation experimenteller Phasengleichgewichtsdaten eingesetzt. Die zunächst nur für binäre Systeme anwendbaren  $g^E$ -Modelle wurden durch das von Wilson vorgeschlagene Modell der lokalen Zusammensetzung [3] multikomponentenfähig. Es geht davon aus, dass sich mikroskopische und makroskopische Zusammensetzungen durch intermolekulare Wechselwirkungen voneinander unterscheiden. Diese Erweiterung war Grundlage für die Entwicklung verschiedener  $g^E$ -Modelle wie zum Beispiel der Wilson-Gleichung, dem von Renon und

Prausnitz entwickelten Modell NRTL [4] und dem von Abrams und Prausnitz entwickelten UNIQUAC-Modell [5], bei denen die Wechselwirkungsparameter durch Anpassung an experimentelle, binäre Phasengleichgewichtsdaten ermittelt werden. Im Zusammenspiel mit Reinstoffdaten kann mit Hilfe der Parameter das Phasengleichgewichtsverhalten von Mehrkomponentensystemen beschrieben werden. NRTL und UNIQUAC erlauben neben der Beschreibung des VLE-Verhaltens auch die Beschreibung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten. Erforderlich und damit nachteilig ist die Anpassung an experimentelle Daten, die nicht für jeden benötigten Fall zur Verfügung stehen.

Dies führte zu der Entwicklung von Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC [6] oder mod. UNIFAC (Do) [7, 8], mit deren Hilfe das Phasengleichgewichtsverhalten vorhergesagt werden kann. Das zu beschreibende System wird dabei nicht wie bei den  $g^E$ -Modellen NRTL und UNIQUAC als Gemisch bestehend aus einzelnen Molekülen, sondern als Mischung aus verschiedenen Strukturgruppen betrachtet, zwischen denen Wechselwirkungsparameter angepasst werden. Da es sehr viel weniger Strukturgruppen als denkbare Moleküle gibt, können mit vergleichsweise wenigen Parametern viele Systeme in ihrem realen Verhalten beschrieben werden.  $g^E$ -Modelle liefern gute Ergebnisse auch für polare Systeme, beschränken sich jedoch in ihrem Anwendungsbereich auf unterkritische Systeme bei moderaten Drücken.

Im Vergleich zu  $g^E$ -Modellen bringt der Einsatz kubischer Zustandsgleichungen [9,10,11,12] einige Vorteile mit sich. So wird die Realität in Dampf- und Flüssigphase gleichermaßen erfasst und das Druck-Volumen-Temperatur-Verhalten von unpolaren bzw. leicht polaren Systemen kann auch mit überkritischen Komponenten problemlos vorhergesagt werden. Gleichzeitig fallen bei der Phasengleichgewichtsberechnung für die Prozessauslegung unerlässliche Größen wie z.B. Dichten, Enthalpien, Entropien und Wärmekapazitäten an. Anders als  $g^E$ -Modelle berücksichtigen Zustandsgleichungen außerdem die Druckabhängigkeit der Gibbs-schen Exzessenthalpie. Daher können mit ihrer Hilfe auch Effekte wie die Druckabhängigkeit von Mischungslücken wiedergegeben werden.

Die Entwicklung zuverlässiger  $g^E$ -Mischungsregeln wie HV [13], MHV1 [14] oder PSRK [15] ermöglichte die Verknüpfung von Gruppenbeitragskonzept und Zustandsgleichung zur Gruppenbeitragszustandsgleichung und führte zu einer deutlichen Verbesserung der Vorhersagequalität polarer Systeme. Die Gruppenbeitragszustandsgleichung PSRK, eine

Verknüpfung des Gruppenbeitragsmodells UNIFAC mit der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung ist so erfolgreich, dass sie bis heute weltweite Anwendung findet und in kommerziellen Prozesssimulatoren dem Verfahreningenieur als Werkzeug zur Verfügung steht.

Nichts desto trotz kann keines der bislang entwickelten Modelle als universell bezeichnet werden. Nach wie vor muss der Verfahreningenieur die verschiedenen Modelle, ihre Anwendungsgebiete und Grenzen kennen, um sie gezielt zur Berechnung aller notwendigen Größen einsetzen zu können. Stünde dem Verfahreningenieur ein universell einsetzbares Modell zur Verfügung, mit dessen Hilfe er zuverlässig sämtliche in der Prozesssynthese anfallenden Größen berechnen könnte, wäre dies nicht nur mit einer deutlichen Erleichterung seiner Arbeit verbunden, sondern würde auch einen deutlichen Wettbewerbsvorteil mit sich bringen. Mit der volumentranslatierten Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR [16] veröffentlichten Ahlers und Gmehling im Jahr 2001 ein Modell, bei dem durch systematische Analyse und Weiterentwicklung die meisten Schwächen des populären PSRK-Modells beseitigt werden konnten.

Da bisherige Publikationen vielversprechende Resultate mit dem VTPR-Modell zeigen [17, 18, 19, 20, 21, 22], soll im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden, in wieweit sich das VTPR-Modell als moderne Gruppenbeitragszustandsgleichung universell für den Einsatz in der Synthese thermischer Trennprozesse einsetzen und gegebenenfalls weiterentwickeln lässt.

## 2 Das VTPR - Modell

Die systematische Analyse des PSRK-Modells zeigt, dass seine Schwächen auf der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung und dem Gruppenbeitragsmodell UNIFAC basieren und sich unter anderem in einer schlechten Wiedergabe der Flüssigdichten von Reinstoffen und Stoffgemischen äußern. Ebenfalls problematisch stellt sich die Vorhersage asymmetrischer Systeme, Exzessenthalpien und Grenzaktivitätskoeffizienten mit PSRK dar. Außerdem zeigt die Mathias-Copeman  $\alpha$ -Funktion [23] einen physikalisch nicht sinnvollen Verlauf für hohe reduzierte Temperaturen<sup>1</sup>.

Ausgehend von den Erfahrungen mit PSRK wurde VTPR nach dem Baukastenprinzip aus der Peng-Robinson Zustandsgleichung, dem Konzept der Volumentranslation nach Peneloux et al. [24], modernen Mischungsregeln für die Parameter  $a$  und  $b$  nach Chen et al. [25] und dem Gruppenbeitragsmodell „modified UNIFAC (Do)“ zusammengesetzt. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des attraktiven Parameters kommt die von Twu et al. vor-geschlagene  $\alpha$ -Funktion zur Anwendung [26]. Tabelle 2.1 zeigt die die Unterschiede beider Modelle im Überblick.

Modul	PSRK	VTPR
Zustandsgleichung	Soave-Redlich-Kwong	Peng-Robinson (volumentranslatiert)
$\alpha$ -Funktion	Mathias-Copeman	Twu
Mischungsregel $a$ - Parameter	$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i RT} + \frac{1}{A} \left( \frac{g^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right)$ $A = -0.64663$	$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^E}{-0.53087}$ $P_{ref} = 1 \text{ atm}$
Mischungsregel $b$ - Parameter	$b = \sum x_i b_i$	$b_{ij}^{3/4} = (b_{ii}^{3/4} + b_{jj}^{3/4})/2$ $b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$
$g^E$ - Information	a) original UNIFAC Parameter b) temp.- abhängige PSRK Parameter	temp.- abhängige VTPR Parameter
Datenbasis	VLE, GLE	VLE, GLE, $h^E$ , SLE, $\gamma^\infty$ , ...

**Tabelle 2.1:** Vergleich der Module der PSRK- und VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung.

<sup>1</sup> Die reduzierte Temperatur ist definiert als  $T_r = \frac{T}{T_{kr}}$ .

## 2.1 Die Zustandsgleichung

Die Peng-Robinson-Zustandsgleichung geht auf die Idee der kubischen Zustandsgleichung von Johannes Diderik van der Waals zurück (Gl. (2.1)). Dieser veröffentlichte 1873 im Rahmen seiner Doktorarbeit einen mathematischen Ansatz, mit dem zum ersten Mal die Effekte Verdampfung und Kondensation, das Zwei-Phasen-Gebiet sowie kritische Phänomene mit nur zwei Parametern  $a$  und  $b$  beschrieben werden konnten.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.1)$$

Während im repulsiven Teil der van der Waals Gleichung der Parameter  $b$  das Volumen der dichtesten Packung der Moleküle beschreibt, berücksichtigt im attraktiven Teil der Gleichung der Parameter  $a$  die anziehenden Kräfte zwischen den verschiedenen Molekülen. Da die kritische Isotherme im kritischen Punkt einen Sattelpunkt zeigt (Abb. 2.1), können hier beide Parameter direkt aus den kritischen Daten berechnet werden.

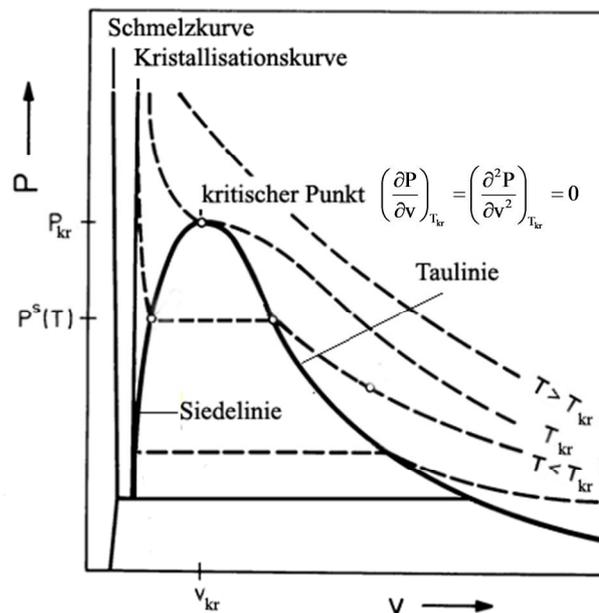


Abb. 2.1: Pv-Diagramm eines reinen Stoffs.

Die van der Waals – Gleichung liefert jedoch nur sehr schlechte Ergebnisse für Flüssigdichten und Dampfdrücke und so wurde eine enorme Anzahl an Modifikationen zur Verbesserung dieser Vorhersageergebnisse vorgeschlagen.

Redlich und Kwong machten den attraktiven Term temperaturabhängig [10] und erreichten so eine deutlich bessere Wiedergabe der Dampfdrücke (Gl. (2.2)).

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{T^{0.5}v(v + b)} \quad (2.2)$$

Die Soave-Modifikation der Redlich-Kwong-Gleichung (Gl. (2.3)) bestand in der Einführung einer Temperaturabhängigkeit des attraktiven Parameters mit Hilfe einer  $\alpha$ -Funktion [11].

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \quad (2.3)$$

Hier kann entweder eine generalisierte Form (Gl. (2.4)) mit dem azentrischen Faktor  $\omega$  als zusätzlichen Parameter zur Beschreibung des Temperatureinflusses auf den Dampfdruck

$$\alpha_{ii}(T) = [1 + (0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2)(1 - T_{r,i}^{0.5})]^2 \quad (2.4)$$

oder  $\alpha$ -Funktionen wie die von Mathias-Copeman [23] und Twu [26] zum Einsatz kommen, bei denen die Parameter aus Anpassungen an experimentelle Reinstoffdampfdrücke erhalten werden. Der Einsatz der generalisierten  $\alpha$ -Funktion in der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung führte zu einer Verbesserung der Dampfdruckberechnung besonders hinsichtlich der Kohlenwasserstoffe. Verglichen mit der Redlich-Kwong-Form konnte die Qualität der Dichteberechnung jedoch nicht wesentlich gesteigert werden. Erst mit der Publikation der Peng-Robinson-Zustandsgleichung 1976 [12] mit einem leicht geänderten attraktiven Teil

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (2.5)$$

und einer modifizierten  $\alpha$ -Funktion

$$\alpha_{ii}(T) = [1 + (0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2)(1 - T_{r,i}^{0.5})]^2 \quad (2.6)$$

wurde eine deutliche Verbesserung der Dichteberechnung erreicht.

Am Beispiel von Methanol im Sättigungszustand zeigt Abb. 2.2 die deutlichen Unterschiede in der Vorhersagequalität der Dichten der einzelnen Zustandsgleichungen.

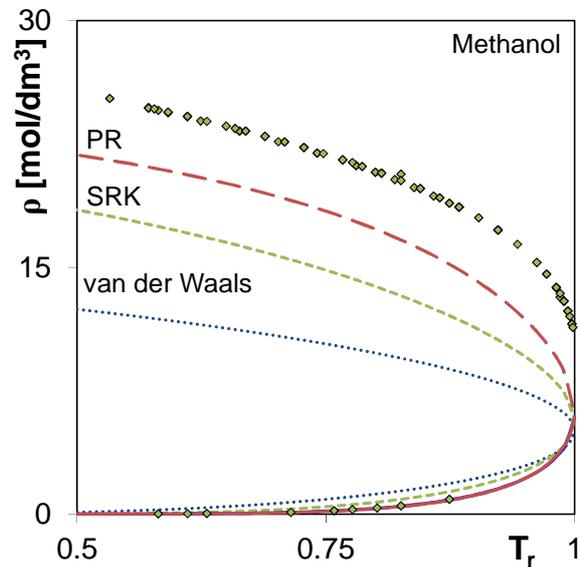


Abb. 2.2: Experimentelle (♦) [27] und vorhergesagte Dichten für Methanol im Sättigungszustand.

Im Vergleich mit SRK zeigt die Peng-Robinson-Zustandsgleichung eine deutlich bessere Beschreibung besonders der Flüssigdichten, ist jedoch ebenfalls nicht in der Lage, eine quantitativ richtige Beschreibung der experimentellen Daten zu liefern.

## 2.2 Das Konzept der Volumentranslation

Abhilfe schafft hier das 1982 von Peneloux et al. publizierte Konzept der Volumentranslation [24]. Es korrigiert den von kubischen Zustandsgleichungen verursachten, systematischen Fehler in der Dichteberechnung durch die Addition eines konstanten Parameters  $c$  zu dem berechneten Volumen. Diese Idee ist in Abb. 2.3 dargestellt und entspricht einer phasengleichgewichtsneutralen Horizontalverschiebung der  $P_v$ -Isotherme. Aus Gründen des besseren Verständnisses wurde dabei auf eine maßstabsgetreue Darstellung verzichtet.

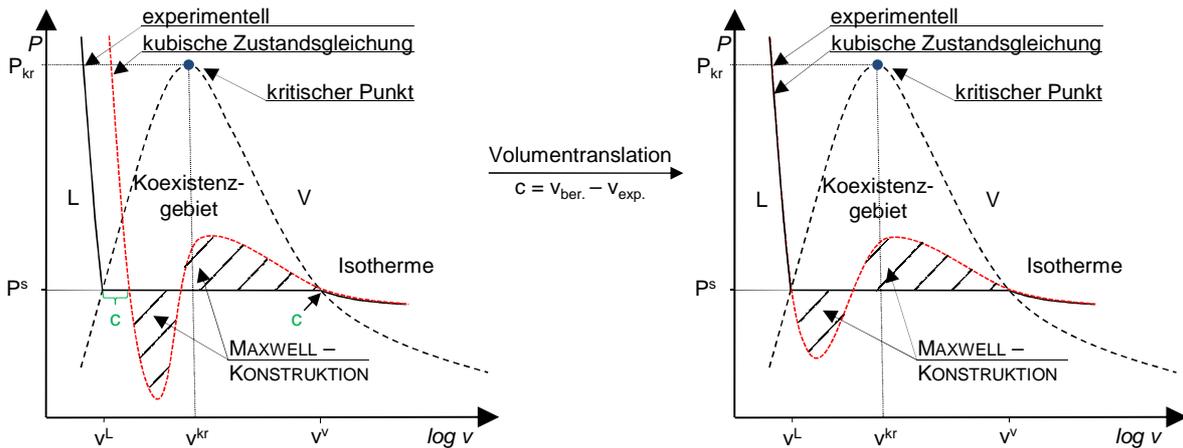


Abb. 2.3: Phasengleichgewichtsneutrale Horizontalverschiebung der Pv-Isotherme.

Diese Verschiebung bringt experimentelle und berechnete Isotherme bei einer Referenztemperatur zur Deckung, wodurch eine deutlich bessere Beschreibung der Dichten über einen breiten Temperaturbereich erreicht werden kann. Der Einfluss des Konzepts der Volumentranslation auf die Vorhersagequalität des VTPR-Modells ist in Abb. 2.4 deutlich erkennbar<sup>2</sup>.

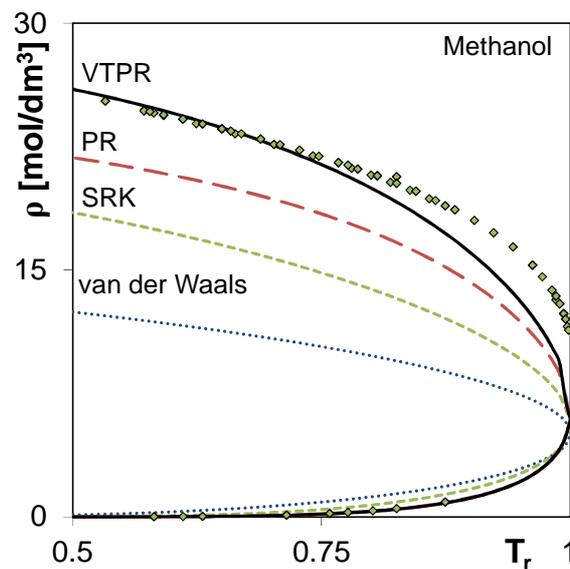


Abb. 2.4: Experimentelle (♦) [27] und vorhergesagte Dichten für Methanol im Sättigungszustand.

<sup>2</sup> Die Einführung eines temperaturabhängigen Translationsparameters  $c(T)$  verbessert die Vorhersagequalität in der Nähe des kritischen Punktes, führt nach Ahlers jedoch im Gegensatz zu einer konstanten Volumentranslation bei überkritischen Bedingungen zu einer Überschneidung der Isothermen [29].

Der im Weiteren als Translationsparameter bezeichnete Parameter  $c$  lässt sich bei einer reduzierten Temperatur von 0.7 nach Gleichung (2.7) ermitteln.

$$c = v_{PR} - v_{exp} \quad (2.7)$$

Die experimentelle Dichte wird dabei aus der Korrelation von Messdaten mittels der DIPPR116 - Gleichung erhalten, die berechnete Dichte ergibt sich aus der Vorhersage mit der Peng-Robinson Zustandsgleichung. Für Methanol ist dies in Abb. 2.5 dargestellt.

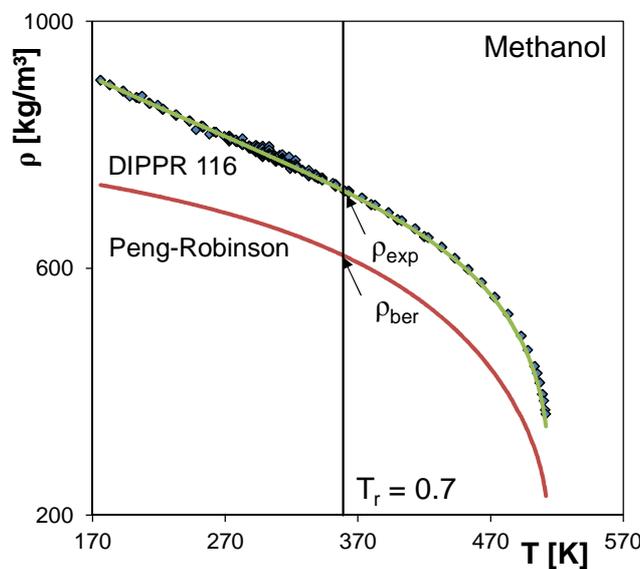


Abb. 2.5: Experimentelle Daten (♦) [27], Ergebnisse der DIPPR116-Korrelation (—) und mit der PR-EOS (—) vorhergesagte Flüssigdichten für Methanol.

Neben der kritischen Temperatur von Methanol ( $T_{kr} = 512.6 \text{ K}$ ) wird zur Berechnung des Translationsparameters außerdem noch die molare Masse ( $32.042 \text{ g / mol}$ ) benötigt. Mit diesen Informationen berechnet sich der Translationsparameter für Methanol nach Tabelle 2.2 zu  $7.471 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ .

Modell	$\rho$ [ $\text{kg/m}^3$ ] ( $T_r = 0.7$ )	$v = \frac{M}{\rho}$ [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ]
DIPPR 116	725.818	44.146
Peng-Robinson	620.771	51.617
		<u>7.471</u>

Tabelle 2.2: Berechnung des Translationsparameters für Methanol.

Ebenfalls möglich ist seine Abschätzung mit Hilfe eines modifizierten Rackett-Ansatzes [16, 28] nach Gl. (2.8).

$$c_i = -0.252 \frac{R \cdot T_{kr,i}}{P_{kr,i}} (1.5448z_{kr,i} - 0.4024) \quad (2.8)$$

In Abb. 2.6 sind experimentelle Reinstoffdichten von Propan und Octacosan zusammen mit den Vorhersageergebnissen der Peng-Robinson-Zustandsgleichung, VTPR mit abgeschätzten Translationsparametern sowie aus experimentellen Daten ermittelten Translationsparametern dargestellt. Während im Falle des Propans sowohl für die abgeschätzten als auch für die experimentell ermittelten Translationsparameter eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und vorhergesagten Flüssigdichten ergibt, wird am Beispiel von Octacosan deutlich, dass ein Abschätzen des Translationsparameters zu einer ähnlich großen Abweichung zwischen experimentellen und vorhergesagten Flüssigdichten führen kann wie sie hier die Peng-Robinson-Zustandsgleichung zeigt. Die Vorhersage der Dichten mittels aus experimentellen Daten errechneten Translationsparameters hingegen führt zu einer sehr guten Beschreibung der experimentellen Daten. Da in der Regel genügend experimentelle Daten zur Verfügung stehen<sup>3</sup>, findet diese streng genommen nur für unpolare Substanzen kurzer bis mittlerer Kettenlängen gültige Näherung keine weitere Berücksichtigung.

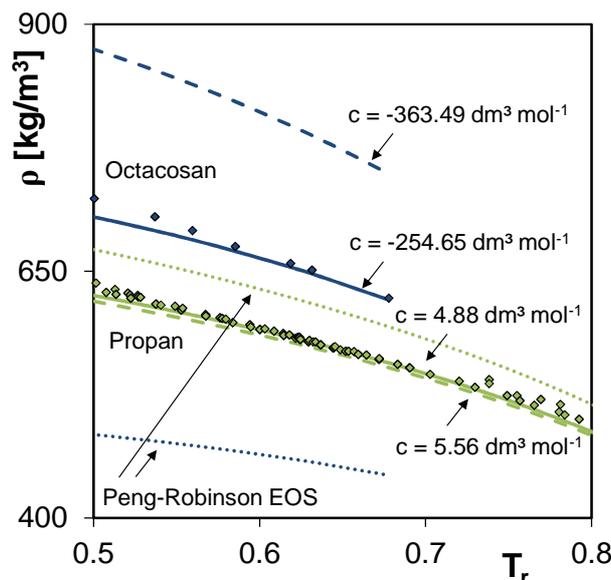


Abb. 2.6: Experimentelle (♦) [27] und mit VTPR (—: c nach Gl.(2.7), - - -: c nach Gl. (2.8)) und Peng-Robinson (···) vorhergesagte Reinstoffdichten von Propan (♦) und Octacosan (♦).

<sup>3</sup> Derzeit sind mehr als 800 Translationsparameter in der Dortmunder Datenbank [27] abrufbar.

Abb. 2.7 zeigt weitere Vorhersageergebnisse experimenteller Flüssigkeitsdichten verschiedener Reinstoffe im Bereich der reduzierten Temperatur von 0.5 bis 0.8 mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung und dem VTPR-Modell.

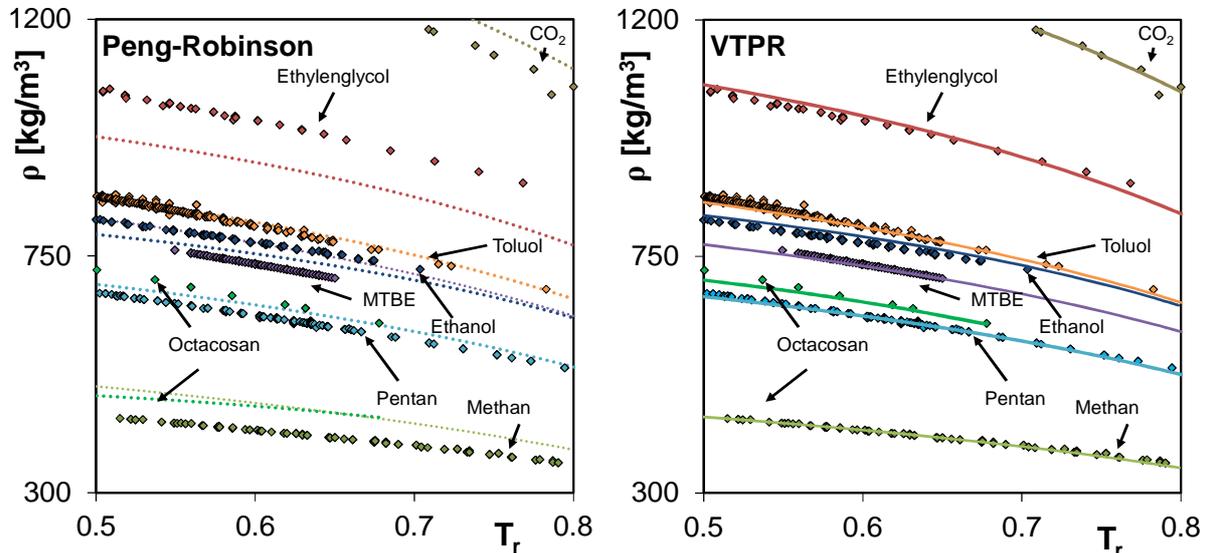


Abb. 2.7: Experimentelle (♦) [27] und mit VTPR (—) und Peng-Robinson (⋯) vorhergesagte Reinstoffdichten.

Deutlich zu erkennen ist, dass mit VTPR sowohl für leichtflüchtige als auch für polare und unpolare Substanzen unterschiedlicher Molekülgröße eine nahezu ideale Wiedergabe der experimentellen Daten erreicht werden kann.

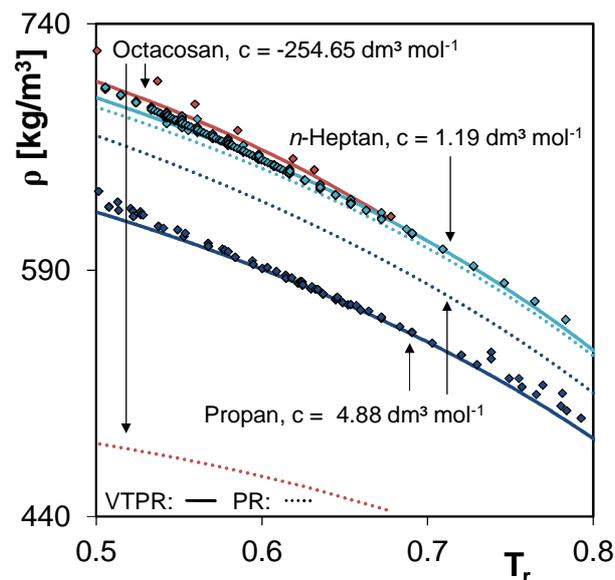


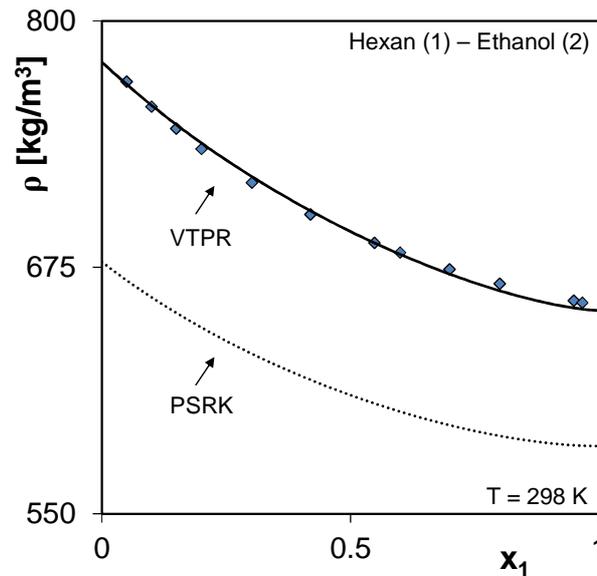
Abb. 2.8: Experimentelle (♦) [27] und mit VTPR (—) und Peng-Robinson (⋯) vorhergesagte Reinstoffdichten einiger Alkane.

Obwohl die Peng-Robinson-Zustandsgleichung eigentlich in der Lage sein sollte, die Dichten von Kohlenwasserstoffen zufriedenstellend zu beschreiben, zeigt sich hier eine deutliche Verschlechterung in der Vorhersagequalität mit zunehmender Kettenlänge. Abb. 2.8 zeigt an ausgewählten Beispielen, wie sich der Translationsparameter mit steigender Kettenlänge ändert. Während bei Propan die Volumenkorrektur bei  $T_r$  0.7 etwa  $4.88 \text{ cm}^3 / \text{mol}$  beträgt, beschreibt die Peng-Robinson-Zustandsgleichung die Flüssigdichten von Heptan in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Hier findet sich mit einem Betrag von  $1.19 \text{ cm}^3 / \text{mol}$  der kleinste Translationsparameter. Für Octacosan als Vertreter langkettiger Moleküle kann ein Wert von etwa  $-255 \text{ cm}^3 / \text{mol}$  als Translationsparameter ermittelt werden. Während die Peng-Robinson-Zustandsgleichung also für kurzkettige Kohlenwasserstoffe eine zu hohe Dichte vorhersagt, wird die Differenz zwischen Vorhersage und experimentellen Daten mit steigender Kettenlänge immer kleiner und erreicht für Heptan ihr Minimum. Für größere Moleküle wie dem in Abb. 2.8 gezeigten Octacosan schließlich wird eine deutlich zu geringe Dichte vorhergesagt. Im Gegensatz dazu ist VTPR in der Lage, mit Hilfe der Volumentranslation die Flüssigdichten in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wiederzugeben.

Das Konzept der Volumentranslation ist nicht auf Reinstoffe beschränkt. Im Fall von Stoffgemischen wird die in Gleichung (2.9) dargestellte, lineare Mischungsregel zur Anwendung gebracht.

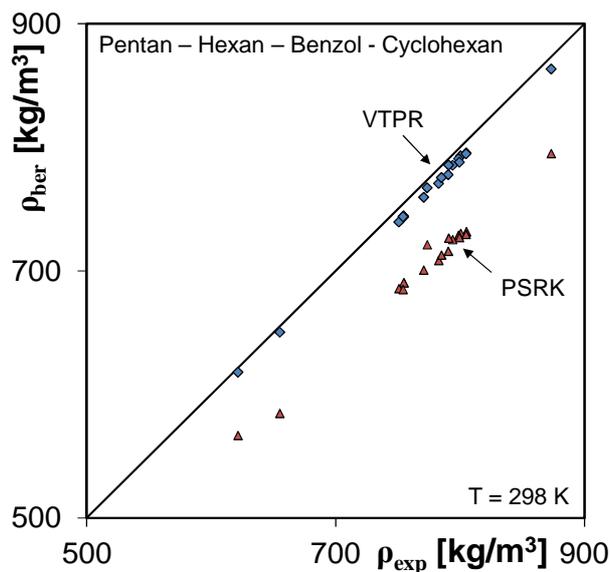
$$c = \sum_i x_i c_i \quad (2.9)$$

Abb. 2.9 zeigt den experimentell ermittelten und mit PSRK sowie VTPR vorhergesagten Verlauf der Flüssigdichten des binären Systems Hexan - Ethanol bei einer Temperatur von 298 K.



**Abb. 2.9:** Experimentelle (♦) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (⋯) vorhergesagter Verlauf der Flüssigdichten von Ethanol-Hexan bei 298 K.

Analog zu den Ergebnissen für die Vorhersage von Flüssigdichten reiner Stoffe decken sich auch die Verläufe der mit der VTPR-Gleichung vorhergesagten und experimentell ermittelten Dichten für das dargestellte binäre System nahezu perfekt. Das PSRK-Modell, das ohne eine Volumenkorrektur arbeitet, weist für die Vorhersage einen Fehler von etwa 16% über den gesamten Konzentrationsbereich auf.



**Abb. 2.10:** Mit VTPR (♦) und PSRK (▲) vorhergesagte Dichten des quaternären Systems Pentan - Hexan - Benzol - Cyclohexan bei 298 K [27].

Auch für das in Abb. 2.10 dargestellte quaternäre System Pentan – Hexan – Benzol – Cyclohexan, ebenfalls bei 298 K, liefert VTPR deutlich bessere Vorhersagen für die Flüssigdichten als PSRK.

Die Integration des dargestellten Konzepts der Volumentranslation nach Peneloux et al. in die Peng-Robinson-Zustandsgleichung (Gl. (2.5)) führt formal zu der in Gl. (2.10) dargestellten, volumentranslatierten Form der Peng-Robinson-Zustandsgleichung. Diese wird im weiteren Verlauf auch als VTPR-Gleichung bezeichnet.

$$P = \frac{R \cdot T}{v + c - b} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + c + b) + b(v + c - b)} \quad (2.10)$$

### 2.3 Die $\alpha$ -Funktion

Der Vorteil eines temperaturabhängigen attraktiven Parameters  $a_{ii}$  nach

$$a_{ii}(T) = a_{kr,i} \cdot \alpha_i(T) \quad (2.11)$$

wurde von Soave bereits 1972 [11] am Beispiel der Redlich-Kwong-Gleichung gezeigt. Durch die Einführung einer  $\alpha$ -Funktion konnte er eine deutlich bessere Wiedergabe der Dampfdrücke erreichen<sup>4</sup>. Neben der korrekten Beschreibung der Dampfdruckkurve muss eine  $\alpha$ -Funktion einigen Anforderungen gerecht werden, um als thermodynamisch konsistent angesehen werden zu können. Diese sind in Tabelle 2.3 stichpunktartig dargestellt.

Anforderung	Grund
Funktionswert 1 am kritischen Punkt	Erfüllung des Korrespondenzprinzips
Positiv und endlich	Beschreibung attraktiver Kräfte
Für hohe Temperaturen asymptotischer Verlauf gegen null	Attraktive Kräfte nehmen mit steigender Temperatur ab
Stetige Funktion auch im kritischen Punkt	Berechnung von $h^E$ bzw. $c_p^L$ erfordern erste bzw. zweite Ableitung

**Tabelle 2.3:** Anforderungen an eine  $\alpha$ -Funktion.

<sup>4</sup> Vergleiche Abschnitt 2.1

Da sie bis auf die Anforderung nach Stetigkeit alle genannten Punkte erfüllt, eignet sich die von Twu et al. vorgeschlagene  $\alpha$ -Funktion [26] laut Ahlers [29] sehr gut für den Einsatz in einem modernen Vorhersagemodell. Die Twu-  $\alpha$ -Funktion lässt sich auf Grundlage der Wahrscheinlichkeitstheorie als dreiparametrischer Ansatz ableiten [30] und nimmt für den unterkritischen Bereich eine andere Form (Gl. (2.12))

$$\alpha_i(T) = T_{r,i}^{N_i \cdot (M_i - 1)} \cdot \exp \left[ L_i \cdot \left( 1 - T_{r,i}^{N_i \cdot M_i} \right) \right] \quad , T_r \leq 1 \quad (2.12)$$

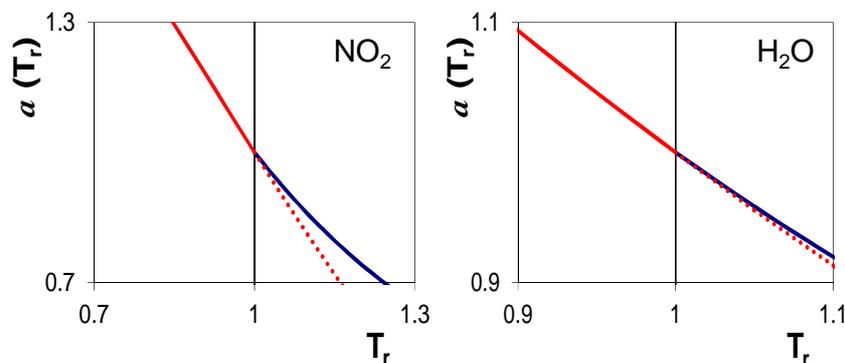
als für den überkritischen Bereich (Gl. (2.13), generalisierte Form) an.

$$\alpha(T_r) = \alpha^{(0)} + \omega \cdot (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}), \quad T_r \geq 1 \quad (2.13)$$

$$\alpha^{(0)} = T_r^{N(M-1)} \cdot \exp \left[ L \cdot (1 - T_r^{M \cdot N}) \right] \quad (2.14)$$

$$\alpha^{(1)} = T_r^{N(M-1)} \cdot \exp \left[ L \cdot (1 - T_r^{M \cdot N}) \right] \quad (2.15)$$

Während sich die stoffspezifischen L-, M- und N-Parameter für den unterkritischen Bereich durch Anpassungen an experimentelle Reinstoffdampfdrücke und Wärmekapazitäten [21] ergeben, wird für überkritische Systeme eine generalisierte Form der  $\alpha$ -Funktion eingesetzt. Der  $\alpha$ -Funktionswert berechnet sich hier mit Hilfe des azentrischen Faktors und durch Anpassung an experimentelle Gaslöslichkeiten von Stickstoff und Wasserstoff in langkettigen Alkanen gewonnenen L-, M- und N-Parametern (Tabelle 13.2, Anhang). Wie in Abb. 2.11 exemplarisch am Beispiel von Stickstoffdioxid und Wasser 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. 2.11:** Unstetiger Übergang am kritischen Punkt (extrapolierte (→) und generalisierte Funktion (→) am Beispiel von NO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O.

Eine stetige Differenzierbarkeit der  $\alpha$ -Funktion ist jedoch Voraussetzung für die Berechnung von Exzessenthalpien (erste Ableitung) und Wärmekapazitäten (zweite Ableitung), die durch den Wechsel der Gleichungen am kritischen Punkt aber unmöglich wird. Eine naheliegende Lösung des Problems besteht in der Extrapolation der unterkritischen Form der Twu- $\alpha$ -Funktion in den überkritischen Bereich. Aus dieser Vorgehensweise resultiert gleichzeitig ein weiterer Vorteil, da hier stoffspezifische Parameter zur Anwendung kommen, die den individuellen Eigenschaften der Komponenten besser Rechnung tragen als der Einsatz generalisierter Parameter dies kann. Abb. 2.12 zeigt anhand ausgewählter Reinstoffe die Verläufe von extrapolierte und generalisierter  $\alpha$ -Funktion im Bereich der reduzierten Temperatur  $T_r \geq 1$ .

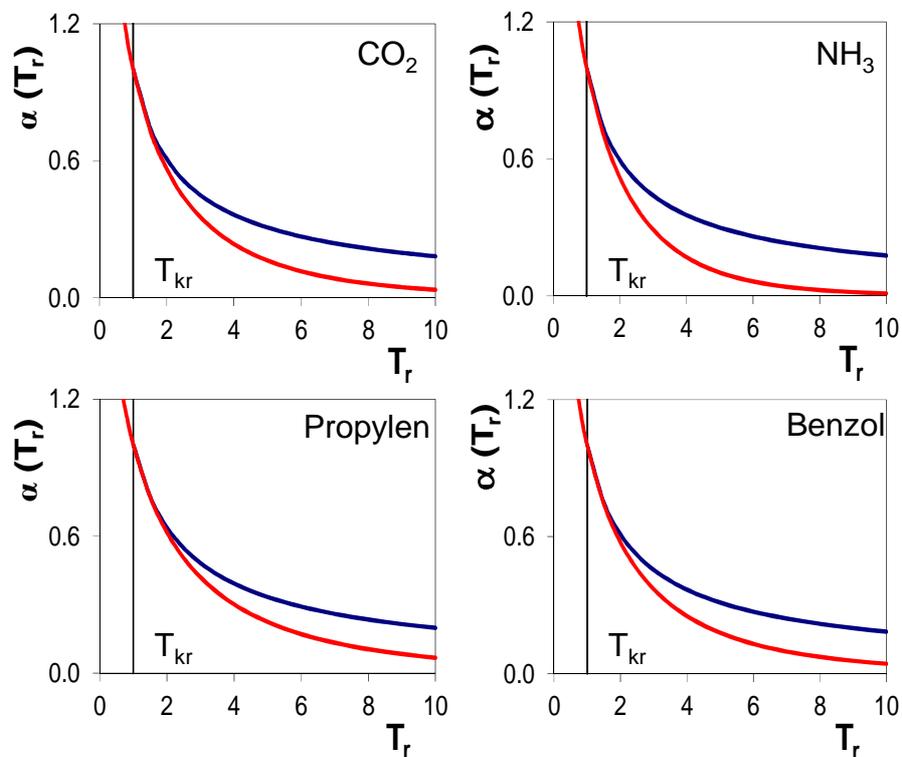


Abb. 2.12: Unterschiedlicher Verlauf von extrapolierte (—) und generalisierter Twu- $\alpha$ -Funktion (—).

Deutlich zu erkennen ist, dass die  $\alpha$ -Funktionswerte der extrapolierten, unterkritischen Form (Gl. (2.12)) im überkritischen Bereich ab einer reduzierten Temperatur von ca. 1.5 einen anderen Verlauf als die mittels generalisierter Form (Gl. (2.13)) berechneten  $\alpha$ -Funktionswerte aufweisen. Um Aussagen über den Einfluss dieses unterschiedlichen Verlaufes auf die Vorhersagequalität machen zu können, wurden Gruppenwechselwirkungsparameter (Tabelle 13.3, Anhang) für die drei Kombinationen Kohlendioxid -  $\text{CH}_2$ ,

Methan - CH<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S - CH<sub>2</sub> unter Wechsel der Gleichungen am kritischen Punkt („generalisierte Parameter“) sowie unter Extrapolation der unterkritischen Form der Twu- $\alpha$ -Funktion in den überkritischen Bereich („extrapolierte Parameter“) unter Minimierung der in Gl. (2.16) dargestellten Zielfunktion angepasst<sup>5</sup>.

$$F = w_{VLE} \sum \Delta VLE + w_{AZD} \sum \Delta AZD + w_{h^E} \sum \Delta h^E + w_{SLE} \sum \Delta SLE + w_{LLE} \sum \Delta LLE = \text{Minimum} \quad (2.16)$$

Die Ergebnisse der Abweichungsberechnung zwischen vorhergesagten und experimentellen Daten sind in Tabelle 2.4 bis Tabelle 2.6 dargestellt.

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

**Tabelle 2.4:** Vergleich der Abweichung zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten für VLE und h<sup>E</sup> – Daten der Hauptgruppenkombination CO<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>.

CH <sub>4</sub> – CH <sub>2</sub>	P [%]	T [%]	y <sub>abs</sub>	h <sup>E</sup> [%]
<b>F<sub>generalisiert</sub></b>	4.7	0.04	0.0093	24.5
<b>F<sub>extrapoliert</sub></b>	4.7	0.04	0.0090	29.6
<b>Datensätze</b>	288	288	182	4

**Tabelle 2.5:** Vergleich der Abweichung zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten für VLE und h<sup>E</sup> – Daten der Hauptgruppenkombination CH<sub>4</sub> – CH<sub>2</sub>.

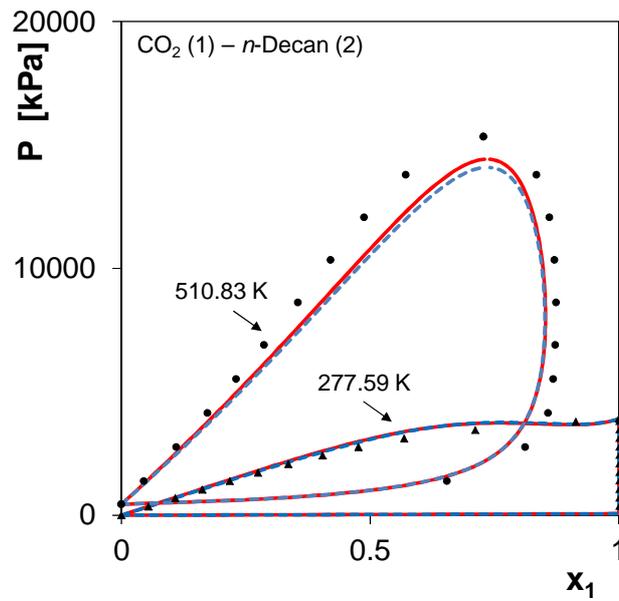
H <sub>2</sub> S – CH <sub>2</sub>	P [%]	T [%]	y <sub>abs</sub>
<b>F<sub>generalisiert</sub></b>	3.7	0.17	0.01369
<b>F<sub>extrapoliert</sub></b>	3.7	0.16	0.01393
<b>Datensätze</b>	144	144	71

**Tabelle 2.6:** Vergleich der Abweichung zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten für VLE Daten der Hauptgruppenkombination H<sub>2</sub>S – CH<sub>2</sub>.

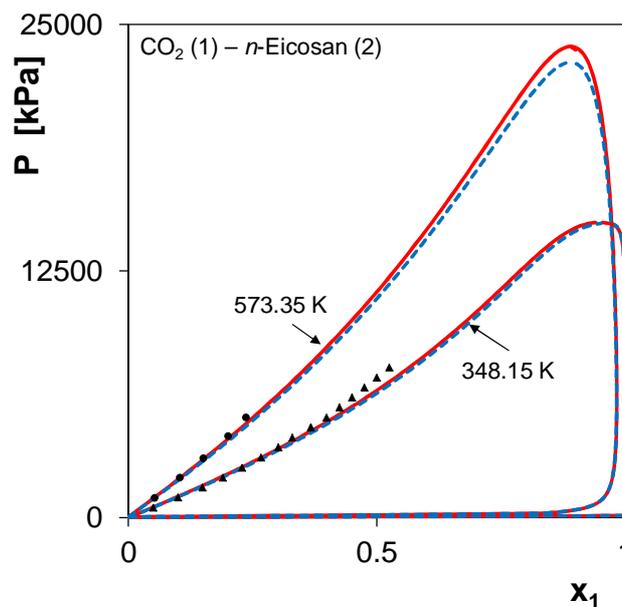
Die Ergebnisse der Abweichungsberechnungen zeigen, dass die extrapolierten und die generalisierten Gruppenwechselwirkungsparameter nahezu identische Resultate liefern und beide geeignet sind, das Phasengleichgewichtsverhalten in sehr guter Übereinstimmung mit

<sup>5</sup> VLE-Daten beinhalten auch Dampf-Flüssig-Gleichgewichte niedrig siedender Komponenten.

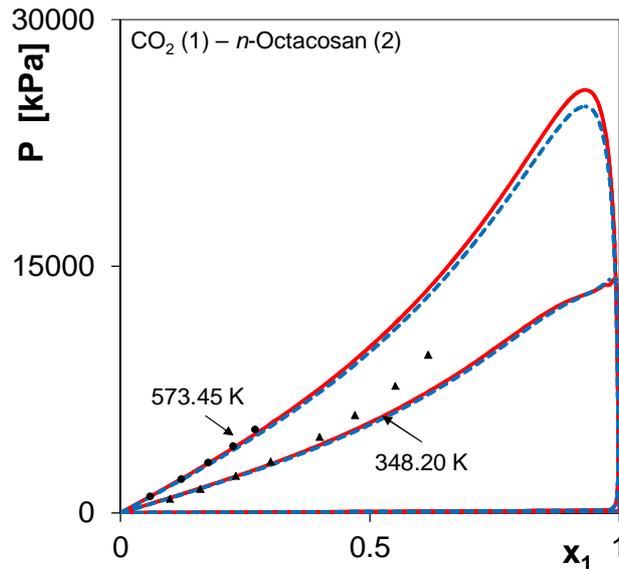
den experimentellen Daten wiederzugeben. Abb. 2.13 bis Abb. 2.15 zeigen beispielhaft einige Vorhersagen verschiedener unter- sowie überkritischer Systeme mit generalisierten sowie extrapolierten Gruppenwechselwirkungsparametern im Vergleich zu experimentellen Daten. Sie bestätigen die Befunde aus den Abweichungsberechnungen und zeigen, dass die Extra-polation der Twu- $\alpha$ -Funktion zu einer leicht verbesserten Wiedergabe überkritischer Systeme führt.



**Abb. 2.13:** Experimentelles (●, ▲) [31] und mit VTPR vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten des Systems  $\text{CO}_2$  (1) – *n*-Decan (2) mit extrapolierten (—) und generalisierten Gruppenwechselwirkungsparametern (---).



**Abb. 2.14:** Experimentelles (●, ▲) [32, 33] und mit VTPR vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten des Systems  $\text{CO}_2$  (1) – *n*-Eicosan (2) mit extrapolierten (—) und generalisierten Gruppenwechselwirkungsparametern (---).



**Abb. 2.15:** Experimentelles (●, ▲) [33, 34] und mit VTPR vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten des Systems CO<sub>2</sub> (1) – *n*-Octacosan (2) mit extrapolierten (—) und generalisierten Gruppenwechselwirkungsparametern (---).

Weiterhin wirkt sich der etwas unterschiedliche Verlauf von extrapolierte und generalisierter  $\alpha$ -Funktion für hohe reduzierte Temperaturen kaum auf die Vorhersagequalität aus, zumal sich die meisten industriellen Anwendungen im Bereich niedriger reduzierten Temperaturen bewegen. Ausnahmen bilden beispielsweise katalytische Hydrierungen wie die katalytische Kohlehydrierung nach dem IG-Verfahren ( $T_r(\text{H}_2) = 21.8$ ) [1].

Auf Grundlage dieser Ergebnisse und der Tatsache, dass für Komponenten mit bekannten kritischen Größen in der Regel auch ausreichend experimentelle Dampfdruckdaten zur Anpassung der  $\alpha$ -Funktionsparameter zur Verfügung stehen [27], wird zu Gunsten der Stetigkeit auf die Möglichkeit der Generalisierung der  $\alpha$ -Funktion verzichtet und fortan die unter-kritische Form der Twu- $\alpha$ -Funktion (Gl. (2.12)) in den überkritischen Bereich extrapoliert [35].

## 2.4 Mischungsregeln

Während der attraktive Parameter  $a_{ii}$

$$a_{ii} = 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{kr,i}^2}{P_{kr,i}} \quad (2.17)$$

und das Co-Volumen  $b_{ii}$

$$b_{ii} = 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_{kr,i}}{P_{kr,i}} \quad (2.18)$$

der reinen Komponenten  $i$  für die kritische Temperatur und Druck direkt aus den kritischen Daten zugänglich sind<sup>6</sup>, werden zur Beschreibung von Stoffgemischen zuverlässige Mischungsregeln benötigt. Gl. (2.19) zeigt die von Chen et al. [25] für den attraktiven Parameter  $a$  vorgeschlagene Mischungsregel,

$$a(T) = b \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}(T)}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^E}{-0.53087}, \quad P_{ref} = 1 \text{ atm} \quad (2.19)$$

bei der nur der Restanteil der mit Hilfe des mod. UNIFAC (Do) Modells berechneten molaren Gibbsschen Exzessenthalpie berücksichtigt wird. Der Kreuzparameter  $b_{ij}$  der quadratischen  $b$ -Mischungsregel

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (2.20)$$

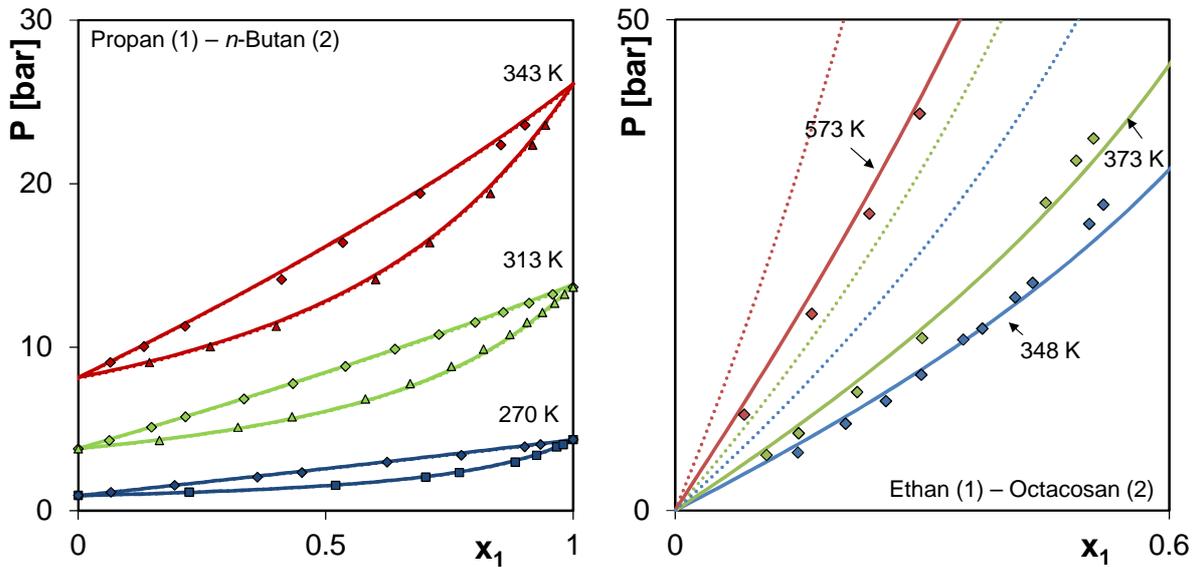
ergibt sich aus der in Gl. (2.21) dargestellten Kombinationsregel,

$$b_{ij}^{3/4} = \frac{b_{ii}^{3/4} + b_{jj}^{3/4}}{2} \quad (2.21)$$

deren Exponent  $3/4$  sich auch im kombinatorischen Teil von mod. UNIFAC (Do) findet und von dort übernommen wurde. Er ist verantwortlich für die sehr guten Resultate hinsichtlich der Vorhersage asymmetrischer Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und führt zu einer deutlich besseren Beschreibung als dies mit UNIFAC oder PSRK möglich ist. Abb. 2.16 zeigt das experimentell bestimmte Phasengleichgewichtsverhalten verschiedener  $n$ -Alkan –  $n$ -Alkan

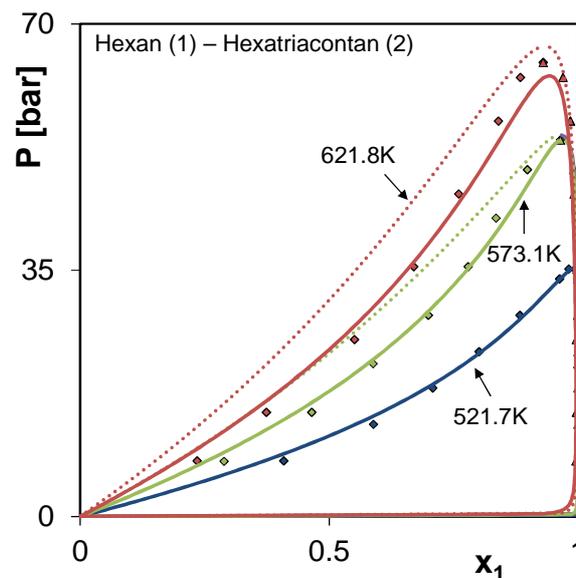
<sup>6</sup> Vergleiche Abschnitt 2.1

Systeme im Vergleich zu den Vorhersageergebnissen mit PSRK und VTPR, für die keinerlei Gruppenwechselwirkungsparameter benötigt werden.



**Abb. 2.16:** Experimentelle Daten ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (⋯) vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten symmetrischer und asymmetrischer  $n$ -Alkan –  $n$ -Alkan Systeme.

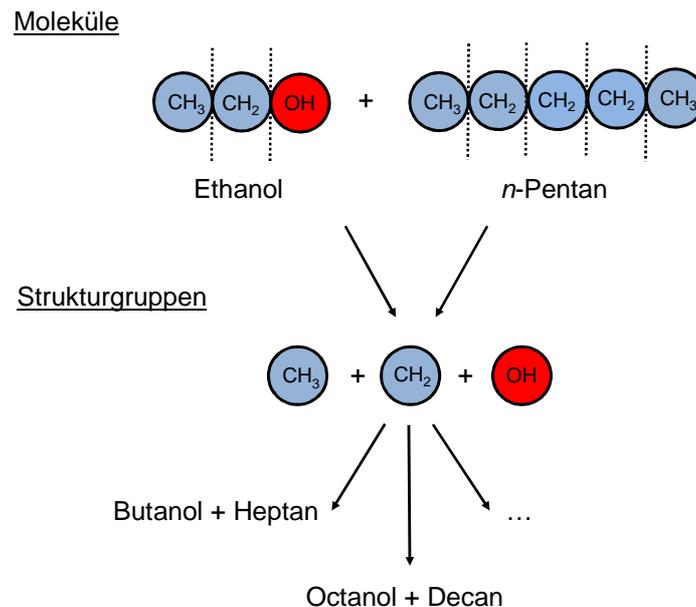
Für das links im Bild gezeigte symmetrischen Systems Propan –  $n$ -Butan liefern sowohl PSRK als auch VTPR eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Am Beispiel des rechts im Bild dargestellten Systems Ethan – Octacosan wird jedoch schnell deutlich, dass im Falle asymmetrischer Systeme wie auch des in Abb. 2.17 dargestellten Systems  $n$ -Hexan - Hexatriacontan nur noch VTPR in der Lage ist, das experimentell bestimmte Phasengleichgewichtsverhalten zufriedenstellend wiedergeben zu können.



**Abb. 2.17:** Experimentelle Daten ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (⋯) vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten des asymmetrischen Systems  $n$ -Hexan (1) – Hexatriacontan (2) bei unterschiedlichen Temperaturen.

## 2.5 Das Gruppenbeitragskonzept

Der Vorteil des Konzepts der Gruppenbeiträge gegenüber Korrelationsmodellen wie NRTL, Wilson oder UNIQUAC liegt in der unterschiedlichen Betrachtungsweise von Stoffgemischen. Während klassische  $g^E$ -Modelle den Ansatz der Molekülmischung verfolgen, wird beim Gruppenbeitragskonzept ein Stoffgemisch als eine Ansammlung von Strukturgruppen betrachtet (Abb. 2.18):



**Abb. 2.18:** Molekülzerlegung in einzelne Strukturgruppen und ihre Kombination zu neuen Systemen.

Da es sehr viel weniger Strukturgruppen als denkbare Moleküle gibt, kann hier mit vergleichsweise wenigen Parametern das reale Verhalten vieler Systeme beschrieben werden [36]. Demgegenüber steht als Nachteil aus der Strukturgruppenzerlegung der Verlust von Informationen über Nachbargruppen. So können Gruppenbeitragsmethoden weder zwischen Stellungsisomeren wie den Xylole unterscheiden noch Einflüsse benachbarter Gruppen berücksichtigen.

In der VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung findet nur der die enthalpischen Wechselwirkungen beschreibende Restanteil der molaren Gibbsschen Exzessenthalpie in der Mischungsregel für den attraktiven Parameter  $a$  Berücksichtigung. Für seine Berechnung nach Gl. (2.22) wird der Restanteil des Aktivitätskoeffizienten benötigt.

$$g_{\text{res}}^E = RT \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_{\text{res},i} \quad (2.22)$$

Dieser kann aus der Anzahl der Strukturgruppen  $v_k$  in der Komponente  $i$ , den entsprechenden Gruppenaktivitätskoeffizienten der Mischung  $\Gamma_k$  und der reinen Komponenten  $\Gamma_k^{(i)}$  erhalten werden:

$$\ln \gamma_{\text{res},i} = \sum v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.23)$$

Neben dem Oberflächenanteil  $\Theta$

$$\Theta_m = \frac{\Theta_m \cdot X_m}{\sum_n \Theta_n \cdot X_n} \quad (2.24)$$

und dem Molanteil  $X$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \cdot X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} \cdot X_j} \quad (2.25)$$

werden zur Berechnung der Gruppenaktivitätskoeffizienten der Mischung, analog dem UNIQUAC-Modell nach Gl. (2.26), die relativen van der Waalschen Gruppenoberflächen  $Q$  benötigt, die nach der Methode von Bondi [37] auf der Grundlage von Röntgenstrukturanalysen ermitteln werden können.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \quad (2.26)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Gruppenwechselwirkungsparameter zwischen den Hauptgruppen  $n$  und  $m$  wird mit Hilfe der anpassbaren Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  berücksichtigt:

$$\Psi_{nm} = \exp \left( - \frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T} \right) \quad (2.27)$$

Je nach Stärke der Temperaturabhängigkeit können analog dem mod. UNIFAC (Do) - Modell bis zu sechs Gruppenwechselwirkungsparameter simultan an binäre Phasengleichgewichtsdaten angepasst werden. Während definitionsgemäß für die Beschreibung von  $n$ -Alkan –  $n$ -Alkan Systemen (siehe Abb. 2.16 und Abb. 2.19) keine Gruppenwechselwirkungs-

parameter benötigt werden, steht vor der Anwendung der VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung auf andere Stoffgemische die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre experimentelle Phasengleichgewichtsdaten.

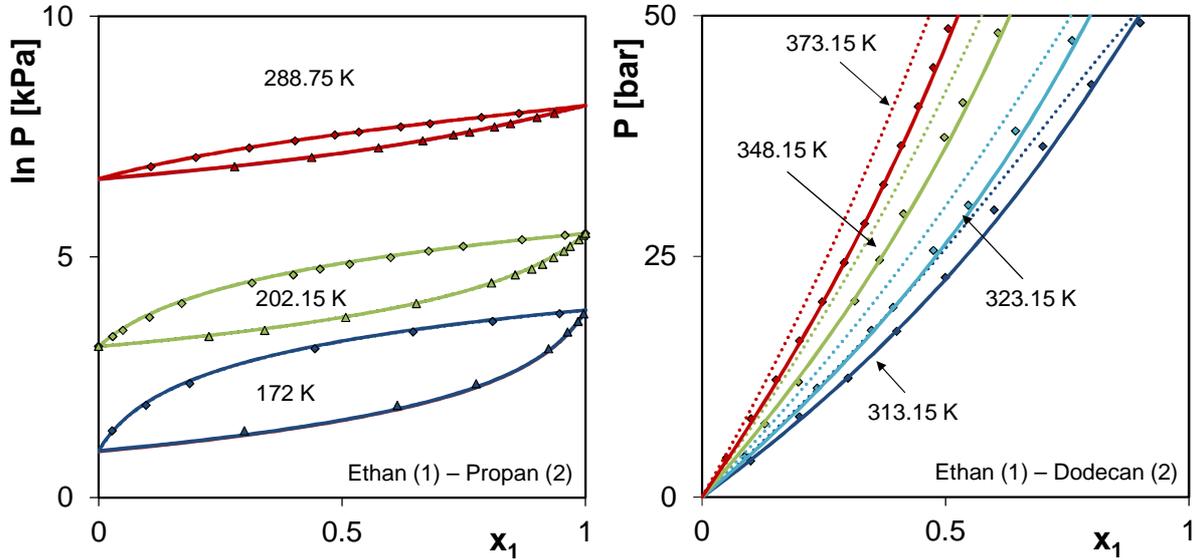


Abb. 2.19: Experimentelle Daten (♦, ▲) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (···) vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten symmetrischer und asymmetrischer *n*-Alkan – *n*-Alkan Systeme.

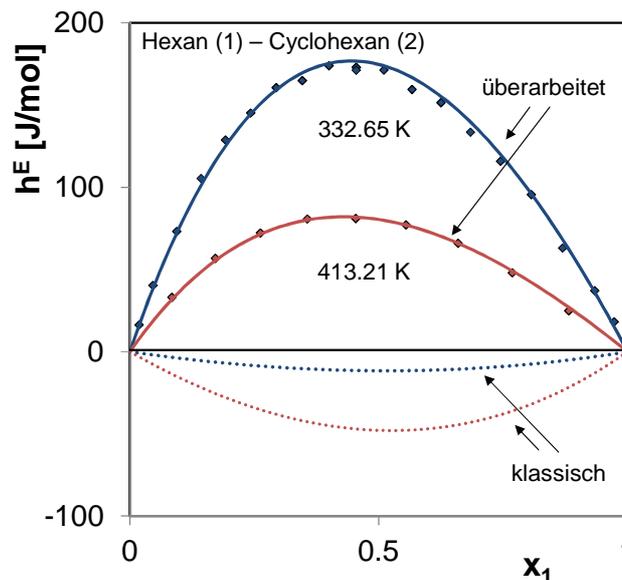
Diese werden zusammen mit den relativen van der Waalschen Gruppenoberflächen *Q* in einer Parametermatrix gespeichert. Abb. 2.20 gibt einen Überblick über die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR, aus dem noch einmal hervor geht, an welcher Stelle des Modells die entsprechenden Größen Berücksichtigung finden.

$$\begin{aligned}
 \Psi_{nm} &= \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T}\right) \\
 \ln \Gamma_k &= Q_k \left[ 1 - \ln\left(\sum_m \Theta_m \cdot \Psi_{mk}\right) - \sum_m \frac{\Theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \cdot \Psi_{nm}} \right] \\
 \ln \gamma_{res,i} &= \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad \Theta_m = \frac{Q_m \cdot X_m}{\sum_n Q_n \cdot X_n} \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} \cdot x_j}{\sum_n \sum_j v_n^{(j)} \cdot x_j} \\
 g_{res}^E &= R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_{res,i} \\
 a(T) &= b \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}(T)}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^E}{-0.53087} \quad \text{mit } a_{ii}(T) = \alpha_i(T) \cdot a_{kr,i} \\
 P &= \frac{R \cdot T}{(v+c-b) \cdot (v+c) \cdot (v+c+b) + b \cdot (v+c-b)} \\
 c &= \sum_i x_i \cdot c_i \quad c_i = v_{PR,i} - v_{exp,i}, T_r = 0.7 \\
 b &= \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \quad b_{ij}^{3/4} = \frac{b_{ii}^{3/4} + b_{jj}^{3/4}}{2} \quad \text{mit } b_{ii} = 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_{kr,i}}{P_{kr,i}} \\
 \alpha_i(T_r) &= T_r^{N_i(M_i-1)} \cdot \exp[L_i \cdot (1 - T_r^{M_i N_i})] \quad a_{kr,i} = 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{kr,i}^2}{P_{kr,i}}
 \end{aligned}$$

Abb. 2.20: Die VTPR – Gruppenbeitragszustandsgleichung im Überblick.

### 2.5.1 Molekülzerlegung

Vor der Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten müssen zunächst sinnvolle Regeln für die Zerlegung von Molekülen in ihre Inkremente erstellt werden. 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 Komponentenbeschreibung, ohne das Gruppenbeitragskonzept aufzugeben. Bislang basierte die Molekülzerlegung der VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung analog dem PSRK-Modell auf erweiterten Fragmentierungsregeln des UNIFAC-Modells. Diese sind im Rahmen dieser Arbeit überarbeitet worden und basieren nun auf einer Modifikation der wesentlich detaillierteren Segmentierungsvorschriften von mod. UNIFAC (Do)<sup>7</sup>. Dadurch ist es möglich geworden, Moleküleigenschaften wesentlich differenzierter zu berücksichtigen. Abb. 2.21 zeigt dies beispielhaft an der Einführung einer cyclischen Kohlenwasserstoffgruppe.



**Abb. 2.21:** Experimentelle Daten (♦) [27] und mit klassischer (···) und überarbeiteter (—) Molekülzerlegung vorhergesagte Mischungswärmen für das System Hexan (1) – Cyclohexan (2).

Während nach den klassischen Inkrementierungsregeln nicht zwischen cyclischen und azyklischen Kohlenwasserstoffen unterschieden werden kann, führt die Einführung einer

<sup>7</sup> Die Werte für die van der Waalsschen Gruppenoberflächen sind, soweit möglich, aus dem PSRK-Modell entliehen worden. Für neu eingeführte Hauptgruppen wurden die van der Waalsschen Gruppenoberflächenparameter von mod. UNIFAC (Do) übernommen.

cyclischen Kohlenwasserstoffgruppe zu einer korrekten Beschreibung der Mischungswärmen des Systems *n*-Hexan – Cyclohexan.

### 2.5.2 Die Gruppenwechselwirkungsparameter

Bei der Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an experimentelle Daten binärer Phasengleichgewichte finden unterschiedliche Phasengleichgewichtstypen Berücksichtigung. Tabelle 2.7 gibt einen Überblick über die Beiträge der einzelnen Datentypen.

Datentyp	liefert Informationen über
VLE (Normal- und Niedersieder, azeotrope Daten (AZD))	f(x)
$h^E, (c_p^E) \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T} \right) = \frac{\bar{h}_i^E}{R}$	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

**Tabelle 2.7:** Beiträge der einzelnen Phasengleichgewichtsdaten und Exzessgrößen.

VLE – Daten von normal und niedrig siedenden Komponenten sowie Informationen über azeotrope Punkte liefern Informationen über das Verhalten als Funktion des Molenbruches. partielle molare Mischungsenthalpien beschreiben nach Gibbs-Helmholtz

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T} \right) = \frac{\bar{h}_i^E}{R} \quad (2.28)$$

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 Fest-Flüssig-Gleichgewichtsdaten eutektischer Systeme liefern Informationen über das

Verhalten bei tiefen Temperaturen. Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten sind oft die einzigen Informationen, die über stark reale Systeme zur Verfügung stehen. Abb. 2.22 zeigt qualitativ, über welche Temperaturbereiche die einzelnen Datentypen wichtige Informationen für die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparameter beisteuern.

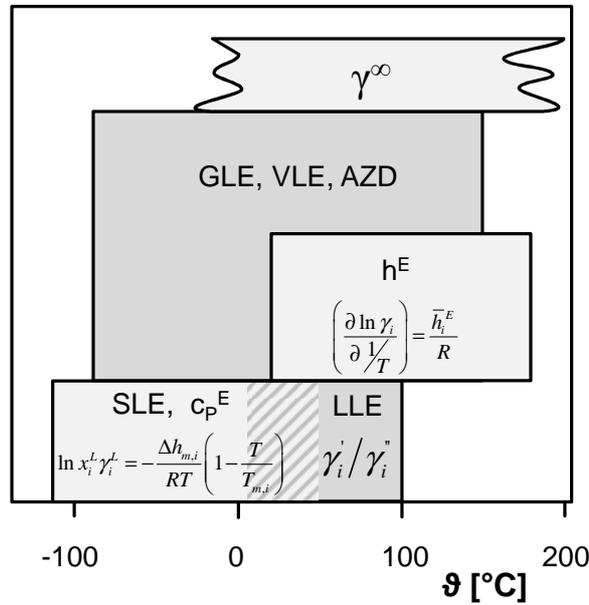


Abb. 2.22: Von den Phasengleichgewichtsdaten abgedeckte Temperaturbereiche.

Während der Parameteranpassung wird die Zielfunktion

$$\begin{aligned}
 F = & w_{\text{VLE}} \sum \Delta \text{VLE} + w_{\text{AZD}} \sum \Delta \text{AZD} + w_{\text{h}^{\text{E}}} \sum \Delta h^{\text{E}} + w_{\text{c}_p^{\text{E}}} \sum \Delta c_p^{\text{E}} + w_{\text{GLE}} \sum \Delta \text{GLE} \\
 & + w_{\gamma^{\infty}} \sum \Delta \gamma^{\infty} + w_{\text{SLE}} \sum \Delta \text{SLE} + w_{\text{LLE}} \sum \Delta \text{LLE} = \text{Minimum}
 \end{aligned} \quad (2.29)$$

mit Hilfe des im Vergleich zu anderen Methoden zwar langsamen, jedoch mathematisch stabilen Simplex-Nelder-Mead-Algorithmus [38, 39] minimiert, wobei der Beitrag der einzelnen Phasengleichgewichtsdaten und Exzessgrößen zu der Gesamtzielfunktion  $F$  mittels des Gewichtungsfaktors  $w$  angepasst werden kann. Die Abweichung zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten wird mit Ausnahme von  $h^{\text{E}}$ - und  $\gamma^{\infty}$ -Daten analog der in Gl. (2.30) gezeigten Abweichungsrechnung bestimmt.

$$\Delta \text{Datentyp} = \frac{1}{\text{ND}} \sum_{i=1}^{\text{ND}} \sum_{j=1}^{\text{NV}} \left( \left| \frac{\text{Daten}_{ij,\text{ber}} - \text{Daten}_{ij,\text{exp}}}{\text{Daten}_{ij,\text{exp}}} \right| \right) \quad (2.30)$$

Im Falle der  $h^E$ -Daten wird zur Vermeidung des Teilens durch Null bei einem s-förmigen Kurvenverlauf die Differenz zwischen berechnetem und experimentell bestimmtem Wert durch den absoluten Maximalwert geteilt

$$\Delta h^E = \frac{1}{ND} \sum_{i=1}^{ND} \sum_{j=1}^{NV} \left( \left| \frac{h_{ij,ber}^E - h_{ij,exp}^E}{h_{ij,max}^E} \right| \right) \quad (2.31)$$

und bei den Grenzaktivitätskoeffizienten wird immer der Kleine von dem großen Wert abgezogen und die Differenz durch den kleineren Grenzaktivitätskoeffizienten geteilt.

$$\Delta \gamma^\infty = \frac{1}{ND} \sum_{i=1}^{ND} \left( \left| \frac{\gamma_{gro\beta,i}^\infty - \gamma_{klein,i}^\infty}{\gamma_{klein,i}^\infty} \right| \right) \quad (2.32)$$

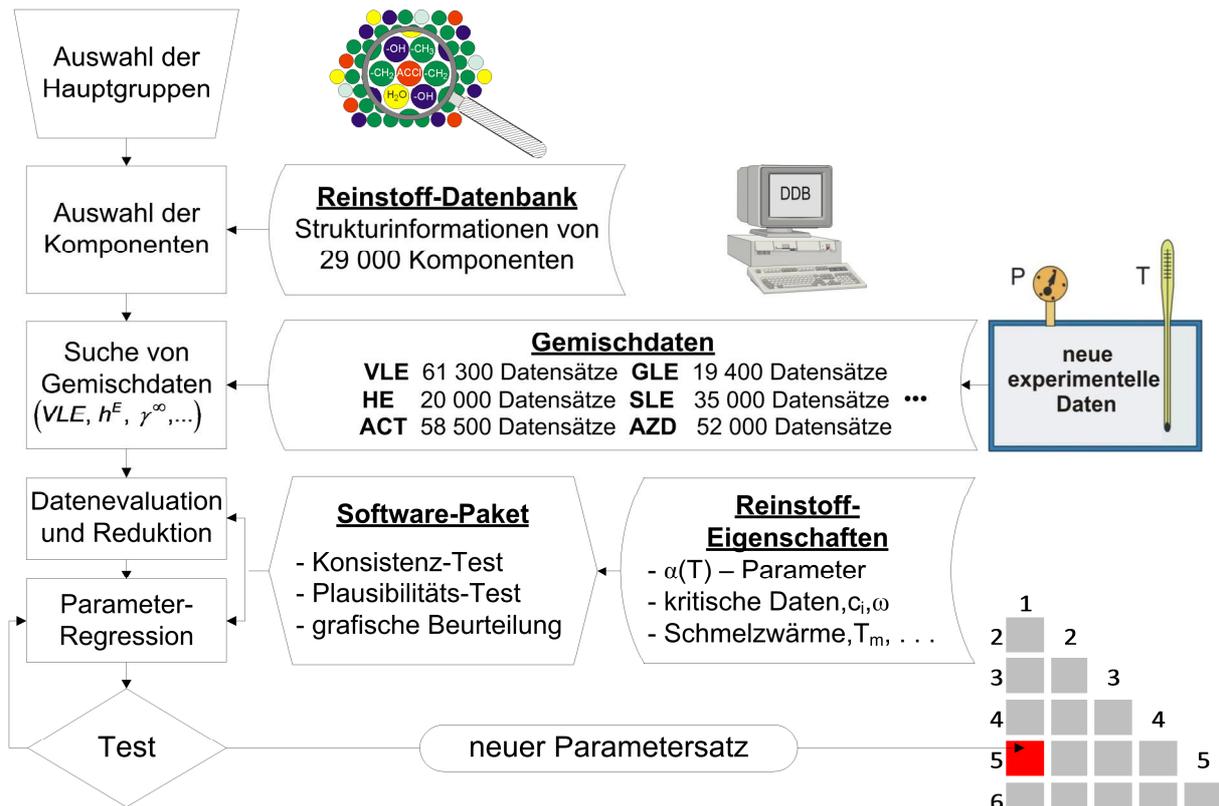
Dadurch bekommt der Optimierungsalgorithmus, wie in Gl. (2.33) dargestellt, eine entsprechend realistischerer Information als Beitrag zur Zielfunktion als durch die Anwendung der Standard-Abweichungsberechnung.

$$\gamma_{ber}^\infty = 2, \gamma_{exp}^\infty = 1000$$

$$\left( \left| \frac{\gamma_{ber}^\infty - \gamma_{exp}^\infty}{\gamma_{exp}^\infty} \right| \right) = \left( \left| \frac{2 - 1000}{1000} \right| \right) = 0.998 \quad (2.33)$$

$$\left( \left| \frac{\gamma_{gro\beta}^\infty - \gamma_{klein}^\infty}{\gamma_{klein}^\infty} \right| \right) = \left( \left| \frac{1000 - 2}{2} \right| \right) = 499$$

Die Vorgehensweise zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten ist in Abb. 2.23 schematisch dargestellt und wird in Kapitel 3.1.3 ausführlich behandelt.



**Abb. 2.23:** Schematisch Darstellung der Vorgehensweise zur Anpassung von VTPR-Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten.

Nach dem Festlegen der Hauptgruppen, für die ein Parametersatz angepasst werden soll, werden mit Hilfe der Reinstoffdatenbank die entsprechenden Komponentenlisten als Grundlage für die Suche nach Gemischdaten in der Gemischdatenbank zusammengestellt. Die erhaltene Rohdatenbasis wird durch Konsistenz- und Plausibilitätstest sowie grafischer Beurteilung auf thermodynamisch korrekte Datensätze reduziert. Im nächsten Schritt wird überprüft, ob die Daten gleichmäßig über den gesamten Temperatur- und Druckbereich, die unterschiedlichen Komponenten und Phasengleichgewichtstypen verteilt sind. Nach erfolgter Regression werden die erhaltenen Parameter hinsichtlich ihrer Vorhersagequalität mittels Abweichungsrechnungen und grafischer Evaluation getestet. Bei Bedarf können die Parameter weiter optimiert oder bei zufriedenstellenden Ergebnissen in die Gruppenwechselwirkungsparametermatrix des VTPR-Modells eingetragen werden.

### 3 Modellparameter

Unabdingbar für die erfolgreiche Entwicklung und Optimierung von Modellen zur Vorhersage thermophysikalischer Eigenschaften jeglicher Art ist neben der genauen Kenntnis thermodynamischer Zusammenhänge der Zugriff auf eine möglichst breite Basis experimenteller Reinstoff- und Gemischdaten zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern und Modellevaluation. Für diese Arbeit stand die Dortmunder Datenbank [27] mit ihrer Sammlung von Literaturdaten zur Verfügung, die zu den umfangreichsten ihrer Art gehört. Neben der Möglichkeit, unter anderem auf mehr als 61000 VLE- und 20000  $h^E$  – Daten zurückgreifen zu können, wurden ergänzende Messungen durchgeführt, auf die später noch genauer eingegangen werden soll und deren Ergebnisse im Anhang zu finden sind. Alle benötigte Reinstoffdaten wie zum Beispiel kritische Größen, L, M und N – Parameter der  $T_w - \alpha$  – Funktion, Translationsparameter etc. wurden ebenfalls der DDB entnommen und vor ihrer Anwendung eingehend überprüft.

#### 3.1 Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern

Nach Gleichung (2.27) stehen für die Minimierung der Zielfunktion  $F$  bis zu sechs anpassbare Parameter zur Verfügung. Die Anzahl der simultan anzupassenden Parameter richtet sich dabei stark nach Art und Umfang des realen Verhaltens als Funktion der Temperatur. Werden für die Anpassung ausschließlich Daten über Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und azeotropes Verhalten herangezogen, so können diese normalerweise durch das Optimieren der  $a_{nm}$  und  $a_{mn}$  Parameter ausreichend gut wiedergegeben werden. Mischungsenthalpien in der Datenbasis erfordern in der Regel die zusätzliche Anpassung der  $b_{nm}$ - und  $b_{mn}$ - Parameter. Stehen  $h^E$ -Daten über einen sehr großen Temperaturbereich zur Verfügung oder fließen in die Anpassung Daten über Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme ein, so kann zur korrekten Beschreibung die Anpassung der  $c_{nm}$ - und  $c_{mn}$ - Parameter notwendig werden. Demensprechend werden zunächst die  $a$  - Parameter an VLE- und azeotrope Daten angepasst. Im nächsten Schritt fließen dann Grenzaktivitätskoeffizienten und Mischungswärmen ein, wobei die  $b$  - Parameter mit angepasst werden. Sind SLE – Daten eutektischer Systeme vorhanden oder wird der von den experimentellen Daten abgedeckte Temperaturbereich nicht zufriedenstellend beschrieben, so kann in einem letzten Schritt die Anpassung der  $c$  – Parameter erfolgen.

### 3.1.1 Das Anpassungsprogramm

Die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten stellt einige Anforderungen an die eingesetzte Software. Grundvoraussetzung ist die Möglichkeit der zuverlässigen Berechnung aller in die Anpassung einfließenden Informationen über Phasengleichgewichte und Exzessgrößen mittels der volumentranslatierten Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustandsgleichung. Der Algorithmus muss auch für denkbar ungeeignete Startparameterkombinationen stabil sein und zuverlässig zu einem sinnvollen Ergebnis führen. Das Programm soll weiterhin in der Lage sein, Besonderheiten wie das Auftreten von Mischungslücken bei den Phasengleichgewichten (Dampf-Flüssig- oder Fest-Flüssig- Gleichgewichten) und an Exzessgrößen (Mischungsenthalpien) erkennen und berücksichtigen zu können. Gleichzeitig soll das Programm eine gewisse Flexibilität aufweisen und eine komfortable Bedienung nach Windows-Standards ermöglichen. So kann gewährleistet werden, dass die Software effizient eingesetzt werden kann.

Das Programmpaket „VTPR-PE“ ist das Ergebnis der konsequenten Entwicklung eines universell zur Weiterentwicklung und Überprüfung der Anwendbarkeit von VTPR in der Synthese thermischer Trennprozesse einsetzbaren Expertentools. Eine in der Arbeitsgruppe vorhandene Bibliothek dient dabei als Ausgangspunkt für die Programmierarbeiten. Sie stellt unter anderem wichtige Funktionen für den Zugriff auf die in der Dortmunder Datenbank gespeicherten Informationen sowie das VTPR – Modell in der ursprünglich von Ahlers publizierten Form zur Verfügung. Als Programmiersprache ist Fortran in Form des Intel® Visual Fortran Compiler in der Professional Edition 11.1 unter Microsoft Visual Studio 2008 Professional Edition eingesetzt worden. Die für numerische Berechnungen optimierte und deshalb für die geplante Anwendung prädestinierte Programmiersprache wird durch die Möglichkeit der automatischen Parallelisierung von Programmcode ergänzt, wodurch sich die benötigte Rechenzeit deutlich verkürzen lässt. VTPR-PE ist als sogenanntes „Quick-Win“ - Projekt entwickelt worden und besteht aus einem Vorhersage- und einem Anpassungsteil. Während der Vorhersageteil als Tool für die Überprüfung der Anwendbarkeit von VTPR auf die Synthese thermischer Trennprozesse entwickelt wurde, soll hier zunächst auf den Anpassungsteil eingegangen werden. Abb. 3.1 zeigt das Dialogfeld zur Festlegung der Randbedingungen der Anpassungsprozedur.

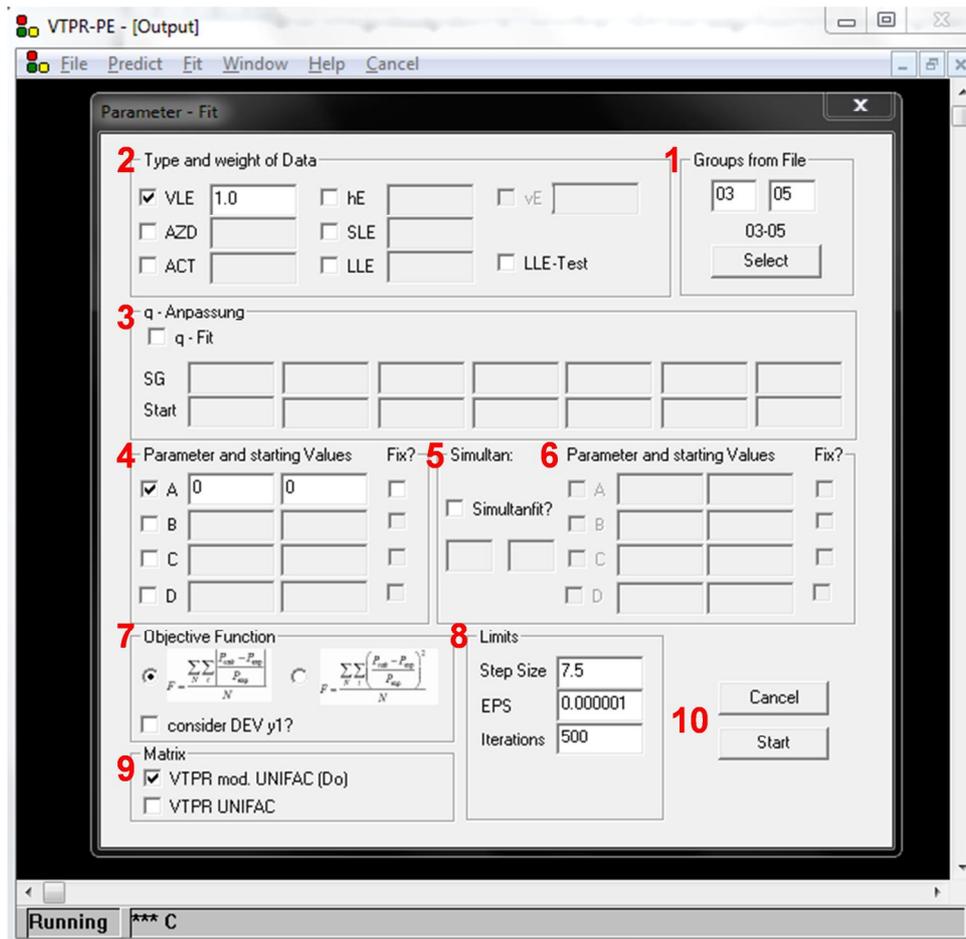


Abb. 3.1: Dialogfeld zur Festlegung der Randbedingungen der Parameteranpassung.

Im ersten Schritt wird unter Punkt 1 die Kombination der Hauptgruppen festgelegt, für die Wechselwirkungsparameter angepasst werden sollen. Über die Schaltfläche „Select“ wird ein Standard-Dialogfeld geöffnet, in dem die entsprechenden Binärdateien mit den aus der Dortmunder Datenbank exportierten experimentellen Daten ausgewählt werden. Dabei muss der Dateiname der Konvention „m-n“ folgen, wobei  $m$  und  $n$  für die Hauptgruppen stehen. Die Group Box „Type and weight of Data“ (2) erlaubt durch Aktivieren der Checkboxes die Auswahl der zu berücksichtigenden Datentypen sowie deren Gewichtung gleich welcher Kombination. Weiterhin lässt sich hier der Test auf Mischungslücken durch Wahl der Option „LLE-Test“ bei Bedarf ein- bzw. ausschalten. Unter Punkt 3 erfolgt die Auswahl eventuell in der Anpassung zu berücksichtigender van der Waalschen Gruppenoberflächen und die Felder im Bereich „Parameter and starting Values“ (4) dienen der Eingabe der Start – Parameter. Die Checkbox „Simultanfit“ unter Punkt 5 erlaubt die gleichzeitige Anpassung voneinander abhängiger Hauptgruppenparameter, deren Startwerte bei Punkt 6 festgelegt werden müssen. Weitere Parameter wie die Art der Zielfunktion (7), die Schrittweite des verwendeten

Simplex, Abbruchkriterium und Anzahl der maximalen Iterationen (8) müssen ebenso wie die zu nutzende Parametermatrix (9) festgelegt werden. Hier kann zu Vergleichszwecken zwischen der herkömmliche Matrix und Inkrementierungsvorschrift VTPR UNIFAC oder die Weiterentwicklung VTPR mod. UNIFAC (Do) gewählt werden. Mit der Schaltfläche „Start“ (10) wird die Anpassung gestartet.

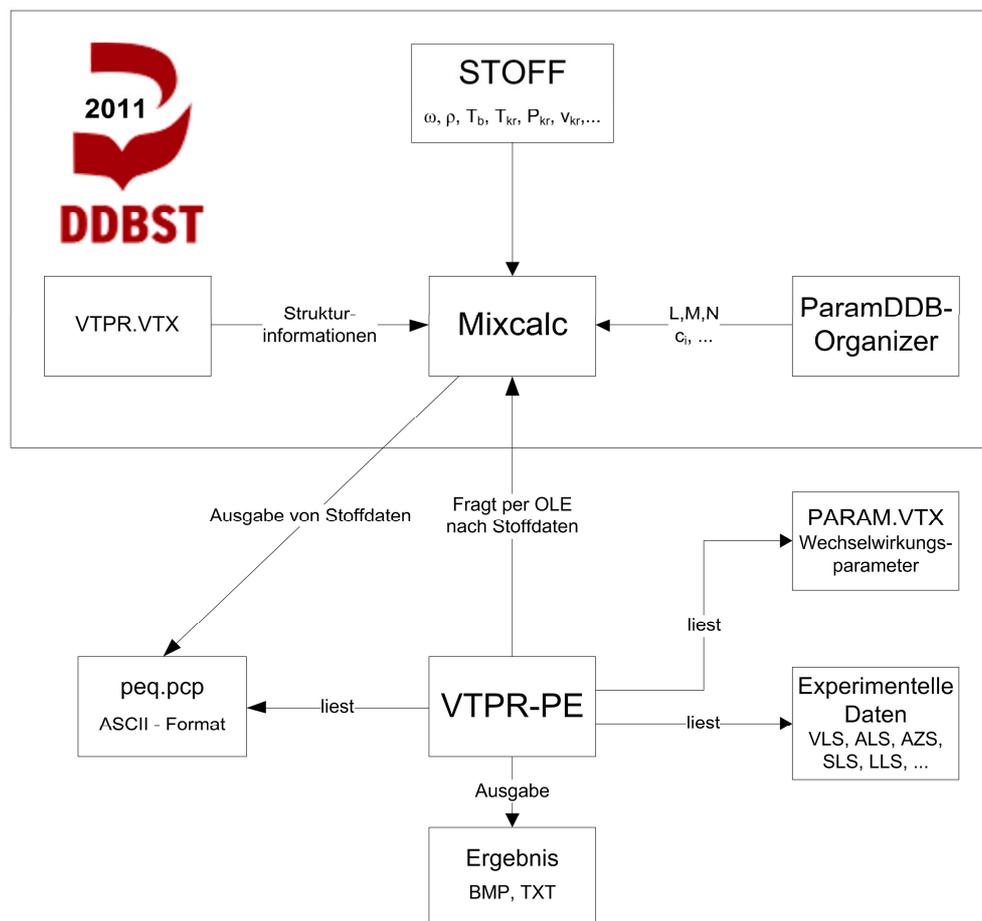


Abb. 3.2: Informationsaustausch zwischen VTPR-PE und Dortmunder Datenbank.

Abb. 3.2 verdeutlicht den Informationsfluss zwischen der Dortmunder Datenbank 2011 und dem Programmpaket VTPR-PE nach dem Starten der Anpassung. Im ersten Schritt werden die experimentellen Daten aus ihren entsprechenden Binär-Dateien eingelesen. Danach wird eine OLE (Object Linking and Embedding) – Verbindung zu dem Modul Mixcalc des Dortmunder Datenbank Softwarepakets aufgebaut. Dieses beantwortet die Frage von VTPR-PE nach den Stoffdaten aller eingelesenen Komponenten. Dazu gehören z.B. die L, M und N – Parameter der  $T_w - \alpha$  – Funktion und der Translationsparameter  $c_i$ , die im ParamDDBOrganizer gespeichert sind. Kritische Daten und azentrischer Faktor  $\omega$  sind in

„STOFF“ abgelegt und die Strukturinformationen werden der Datei „VTPR.VTX“ entnommen. Alle zur Verfügung stehenden Daten werden von Mixcalc in der Datei „peq.pcp“ im ASCII – Format abgelegt und von dort von VTPR-PE ausgelesen. Zusammen mit den Gruppenwechselwirkungsparametern und van der Waalsschen Gruppenoberflächenparametern aus der Datei „PARAM.VTX“ sind nun alle notwendigen Informationen für die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern vorhanden. Zwischenergebnisse und Ergebnisse werden von VTPR-PE als Grafik und Textdatei ausgegeben. Für jeden Iterationsschritt wird für jeden in der Anpassung berücksichtigten Datentyp eine Ausgabedatei geschrieben. Diese enthält alle wichtigen Informationen über den aktuellen Stand der Anpassungsprozedur wie einfließende experimentelle Daten, einzelne Beiträge zur Zielfunktion (OF), Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Daten, die verwendete Matrix, den Beitrag zur Gesamtzielfunktion, den aktuellen Parametersatz für die Gruppenkombination, Schrittweite, Abbruchkriterium, Iterationszyklus und Gesamtzielfunktion OF1 Total. Eine Beispielausgabe der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für die Anpassung der Aromaten (Hauptgruppe 3) mit der Alkoholgruppe (Hauptgruppe 5) ist in Abb. 3.3 dargestellt.

Results of the VLE - Fitting

Nr	System	ISO	T/P [K/bar]	Comp1/Comp2	rel.DEV P/T [%]	abs.DEV y	Nval	OF
1	224	1	298.15	31 22	0.7840	0.0100	6	0.0078
2	228	1	298.15	31 120	2.3180	0.0038	6	0.0232
3	500	1	318.15	11 31	-0.2317	0.0079	12	0.0102
4	504	1	313.15	11 31	-0.2872	0.0133	11	0.0107
5	505	1	323.15	11 31	-1.0000	0.0177	11	0.0123
6	607	1	318.15	31 95	-1.2208	0.0072	12	0.0129
7	657	1	298.15	31 39	1.8647	0.0094	7	0.0186
8	658	1	318.15	31 39	1.1280	0.0016	9	0.0113
9	661	1	298.15	31 153	-0.9827	0.0099	7	0.0098
10	682	2	0.67	31 95	0.0467	0.0104	14	0.0005
118	23597	2	41.37	31 95	1.7451	0.0542	6	0.0175
119	29480	2	0.50	31 140	0.1170	0.0099	21	0.0012
119					0.3973	0.0122		0.0078

Matrix: VTPR mod.UNIFAC (Do)  
Groups: 03-05

Weight	Contribution	Sets
VLE weight: 1.00000	0.00781	119
AZD weight: 1.00000	0.00000	145
ACT weight: 0.10000	0.00000	63
HE weight: 0.10000	0.00000	29
SLE weight: 0.10000	0.00000	22

Parameters:

a( 3, 5):	1065.45890000
a( 5, 3):	1234.57080000
b( 3, 5):	0.22360000
b( 5, 3):	1.38530000
c( 3, 5):	-0.00172460
c( 5, 3):	0.00015753

Stepsize : 17.50000  
EPS : 0.00000  
Iterations: 288 / 500  
OF1 Total : 0.00781

Abb. 3.3: VLE - Ausgabedatei für die Anpassung der Aromaten mit den Alkoholen.

Um die Entwicklung der Parameteranpassung detailliert verfolgen zu können, wird für jeden 10. Iterationszyklus zusätzlich eine Datei mit dem derzeit besten Parametersatz, gemessen an der Gesamtzielfunktion, gespeichert. Nach erfolgreicher Konvergenz, also dem Erreichen des Abbruchkriteriums, beziehungsweise dem Abbruch der Anpassung bei Überschreiten der maximal zulässigen Anzahl an Iterationen stehen umfangreiche Möglichkeiten zur Überprüfung des Parametersatzes zur Verfügung.

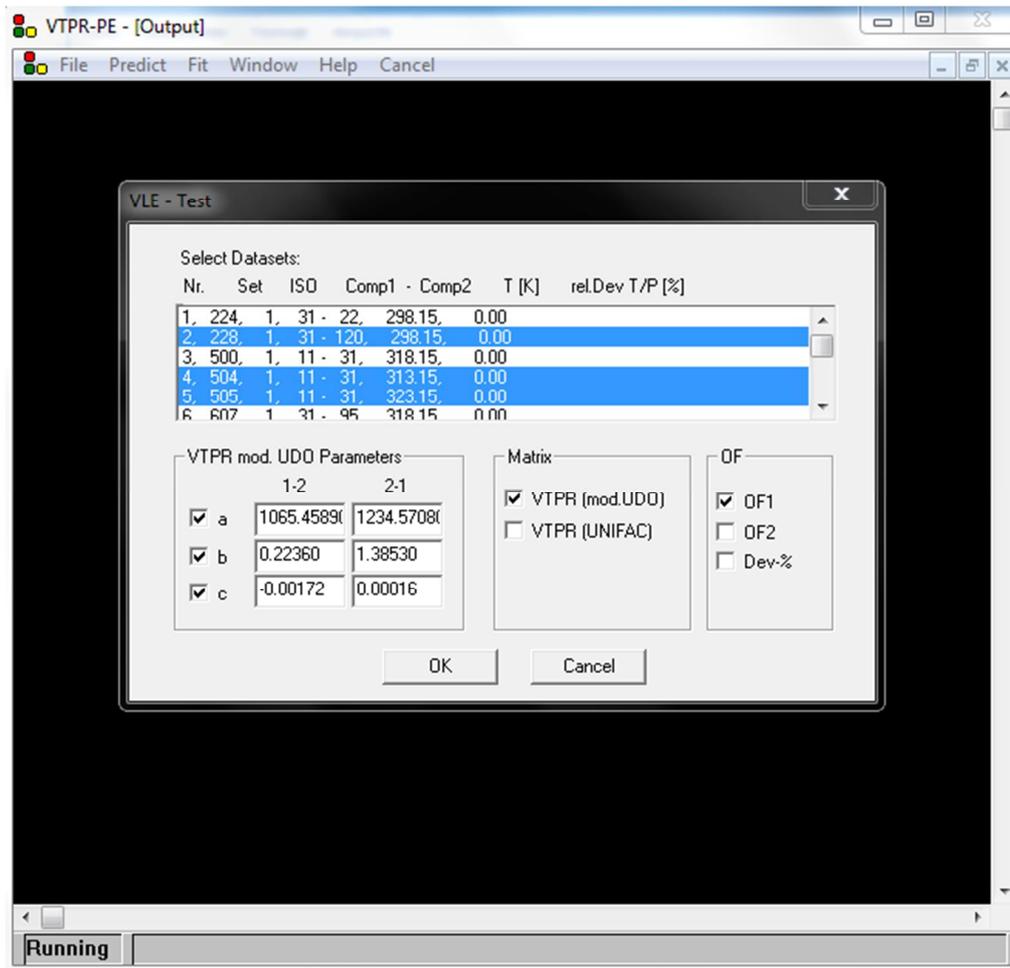


Abb. 3.4: Dialog zur Überprüfung der Anpassungsergebnisse anhand der experimentellen VLE – Daten.

Abb. 3.4 zeigt dies Anhand der experimentellen Daten der in die Anpassung eingeflossenen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten. Einzelne oder auch alle Datensätze können aus dem Datenfeld markiert werden. Die Felder zu Parametern, Matrix und Zielfunktion wurden aufgrund der Rahmenbedingungen der durchgeführten Anpassung automatisch ausgefüllt. Die Schaltfläche „OK“ startet die Vorhersage der experimentellen Daten mittels des Anpassungsergebnisses und stellt die Abweichung grafisch dar (Abb. 3.5).

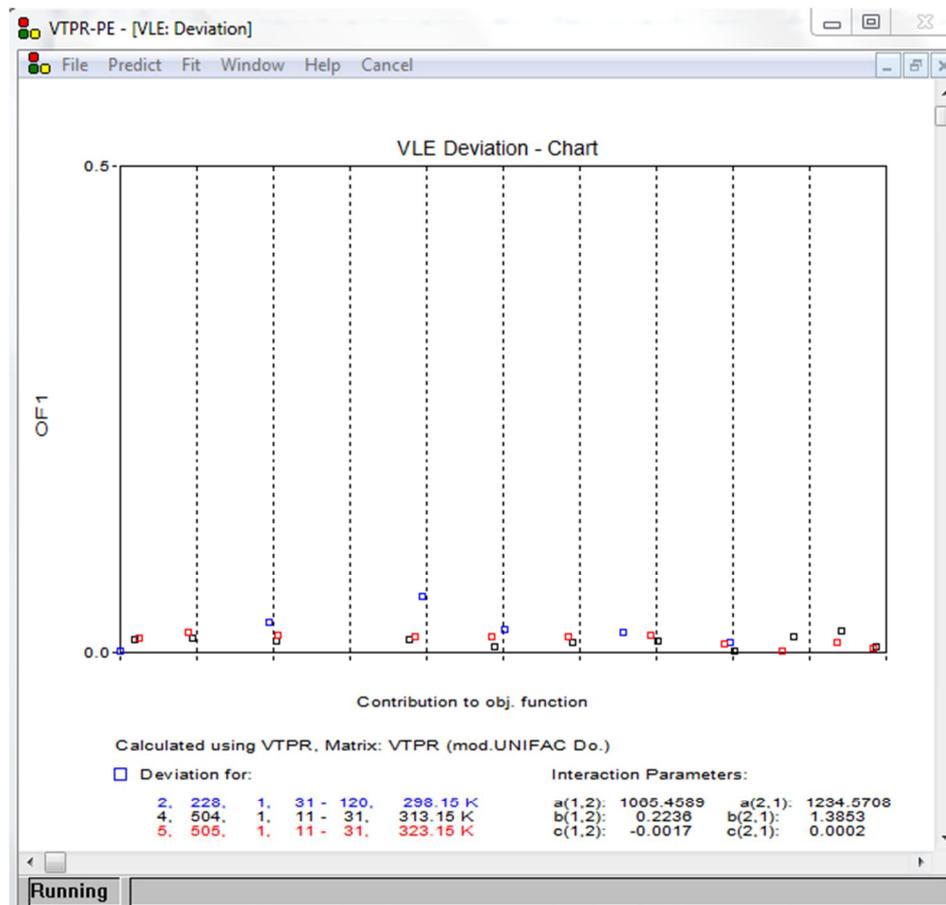


Abb. 3.5: Darstellung der Beiträge einzelner Datenpunkte zur Gesamtabweichung einzelner Datensätze.

Jeder Datensatz wird dabei nach dem Zufallsprinzip eingefärbt. Dies erlaubt eine einfache Zuordnung der Abweichungen zu den in der Legende in der gleichen Farbe dargestellten Datensätzen. Die zu Abb. 3.5 gehörenden Zahlenwerte werden zusammen mit der im Bitmap-Format gespeicherten Grafik in Form einer in Abb. 3.6 dargestellten Textdatei auf die Festplatte geschrieben und erlauben dem Nutzer eine detaillierte Beurteilung sowie die Archivierung der Anpassungsergebnisse. Die Textdatei enthält neben der Information über den Beitrag eines Datensatzes zur Zielfunktion des jeweiligen Datentyps für jeden experimentellen Datenpunkt das Vorhersageergebnis sowie seinen Beitrag zur Zielfunktion des Datensatzes. Dieser Parametertest ist neben den gezeigten Dampf-Flüssig-Gleichgewichten auch auf Fest-Flüssig-Gleichgewichtsdaten und Exzessenthalpien anwendbar. Datensätze, die aus jeweils einem Datenpunkt bestehen, werden in ihren Einzelbeiträgen nur tabellarisch in Form einer Textdatei ausgegeben.

DEV\_OF1\_VLE\_OUT\_03-05.txt - Editor

VLE - deviations

Nr	System	C1/C2	T [K]	P [bar]	x	T/P exp	T/P calc	OF1
2	228	31 120	298.15	0.02	0.0000	0.02	0.02	0.0000
2	228	31 120	298.15	0.08	0.1950	0.08	0.08	0.0303
2	228	31 120	298.15	0.10	0.3960	0.10	0.11	0.0567
2	228	31 120	298.15	0.11	0.5020	0.11	0.11	0.0226
2	228	31 120	298.15	0.12	0.6570	0.12	0.12	0.0201
2	228	31 120	298.15	0.12	0.7980	0.12	0.13	0.0100
OF1:								0.0233
4	504	11 31	313.15	0.28	0.0200	0.28	0.27	0.0127
4	504	11 31	313.15	0.32	0.0950	0.32	0.32	0.0134
4	504	11 31	313.15	0.33	0.2040	0.33	0.33	0.0108
4	504	11 31	313.15	0.34	0.3780	0.34	0.33	0.0122
4	504	11 31	313.15	0.33	0.4900	0.33	0.33	0.0047
4	504	11 31	313.15	0.33	0.5920	0.33	0.32	0.0090
4	504	11 31	313.15	0.32	0.7020	0.32	0.31	0.0113
4	504	11 31	313.15	0.29	0.8020	0.29	0.29	0.0009
4	504	11 31	313.15	0.26	0.8800	0.26	0.27	0.0157
4	504	11 31	313.15	0.23	0.9430	0.23	0.23	0.0220
4	504	11 31	313.15	0.19	0.9870	0.19	0.20	0.0048
OF1:								0.0107
5	505	11 31	323.15	0.42	0.0250	0.42	0.41	0.0138
5	505	11 31	323.15	0.48	0.0890	0.48	0.47	0.0192
5	505	11 31	323.15	0.50	0.2060	0.50	0.50	0.0164
5	505	11 31	323.15	0.51	0.3850	0.51	0.50	0.0159
5	505	11 31	323.15	0.51	0.4860	0.51	0.50	0.0158
5	505	11 31	323.15	0.50	0.5860	0.50	0.50	0.0158
5	505	11 31	323.15	0.49	0.6940	0.49	0.48	0.0169
5	505	11 31	323.15	0.46	0.7900	0.46	0.46	0.0075
5	505	11 31	323.15	0.42	0.8660	0.42	0.42	0.0004
5	505	11 31	323.15	0.37	0.9360	0.37	0.37	0.0090
5	505	11 31	323.15	0.32	0.9840	0.32	0.32	0.0038
OF1:								0.0122

Abb. 3.6: Aufschlüsselung der Beiträge einzelner Datenpunkte zur Zielfunktion.

### 3.1.2 Erweiterung der Datenbasis

In die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten fließen bislang folgende Gemischdaten ein [40]:

- Grenzaktivitätskoeffizienten
- Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte
- Exzessenthalpien
- Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme

Wichtige Informationen über azeotropes Verhalten sowie Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte finden bislang jedoch keine Berücksichtigung.

Als Werkzeug für die Weiterentwicklung und Überprüfung der Anwendbarkeit von VTPR auf industrielle Belange ist im Rahmen dieser Arbeit ein Programm entwickelt worden, das erstmals in der Lage ist, in die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparameter auch diese Daten einfließen lassen zu können. Auf die Vorgehensweise zur Berechnung von azeotropen Daten sowie Mischungslücken soll im Folgenden näher eingegangen werden.

### 3.1.2.1 Berechnung azeotroper Punkte

Ein azeotroper Punkt zeichnet sich durch eine identische Zusammensetzung von Dampf- und Flüssigphase aus, wodurch der die relative Flüchtigkeit beschreibende Trennfaktor  $\alpha_{12}$  bei homogenen Systemen den Wert 1 annimmt. Wird die in Gl. (3.1) dargestellte Zielfunktion

$$F = |\alpha_{12} - 1| \equiv 0 \quad (3.1)$$

bei der Extremwertbestimmung erfüllt, handelt es sich bei dem betrachteten Stoffgemisch um ein azeotropes System. Zur Anwendung kommt hier das ableitungsfreie Verfahren der Suche nach dem goldenen Schnitt [41] als Methode der nichtlinearen Optimierung, bei dem das das Minimum umschließende Intervall mit jedem Rechenschritt verkleinert wird. Der Trennfaktor  $\alpha_{12}$  berechnet sich dabei nach Gl. (3.2) aus den Fugazitätskoeffizienten der Komponenten in Dampf- und Flüssigphase.

$$\alpha_{12} = \frac{\phi_1^L \phi_2^V}{\phi_1^V \phi_2^L} \quad (3.2)$$

### 3.1.2.2 Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten nach der K-Faktor Methode

Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte können immer dann auftreten, wenn sich Systeme stark real verhalten. Das Gemisch zerfällt dabei in mindestens zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen ' und '' mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Ausgehend von der Iso-Fugazitätsbeziehung

$$f_i' = f_i'' \quad (3.3)$$

die gleichbedeutend ist mit dem Ausdruck

$$x_i' \varphi_i' = x_i'' \varphi_i'' \quad (3.4)$$

lässt sich die K-Faktor-Methode herleiten, nach der hier die Berechnung der Mischungslücken realisiert worden ist. Im ersten Schritt wird dabei der Molenbruch  $x_i$  durch den Stoffmengenanteil  $n_i$  substituiert:

$$\frac{n_i'}{\sum n_j'} \varphi_i' = \frac{n_i''}{\sum n_j''} \varphi_i'' \quad (3.5)$$

Daraus folgt mit der Definition

$$n_i'' = n - n_i' \quad (3.6)$$

und einsetzen in Gl. (3.5) die Gl. (3.7):

$$\frac{n_i'}{\sum n_j'} \varphi_i' = \frac{(n - n_i')}{\sum n_j''} \varphi_i'' \quad (3.7)$$

Es folgt eine Umformung des Ausdruckes zu:

$$n_i' = \frac{\varphi_i'' \sum n_j'}{\varphi_i' \sum n_j''} (n - n_i') \quad (3.8)$$

und weiter über

$$\frac{n_i'}{(n - n_i')} = \frac{\varphi_i'' \sum n_j'}{\varphi_i' \sum n_j''} \quad (3.9)$$

$$\frac{(n - n_i')}{n_i'} = \frac{\varphi_i' \sum n_j''}{\varphi_i'' \sum n_j'} \quad (3.10)$$

$$\frac{n}{n_i'} - 1 = \frac{\varphi_i' \sum n_j''}{\varphi_i'' \sum n_j'} \quad (3.11)$$

$$\frac{n}{n_i'} = \frac{\varphi_i' \sum n_j''}{\varphi_i'' \sum n_j'} + 1 \quad (3.12)$$

zu folgendem Ausdruck für die Berechnung des Stoffmengenanteils  $n_i'$ :

$$n_i' = \frac{n}{\frac{\varphi_i \sum n_j''}{\varphi_i \sum n_j} + 1} \quad (3.13)$$

Die Lösung von Gl. (3.13) erfolgt bei Kenntnis der notwendigen Randbedingungen iterativ nach Abb. 3.7.

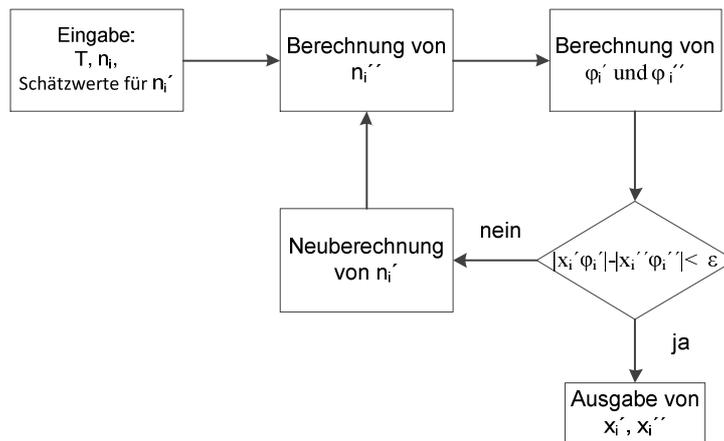


Abb. 3.7: Iterationszyklus zur Berechnung von LLE's nach der K-Faktor Methode.

Die Möglichkeit zur Berücksichtigung von Informationen über und den Test auf Mischungslücken in der Parameteranpassung trägt zu einer deutlichen Steigerung der Vorhersagequalität bei.

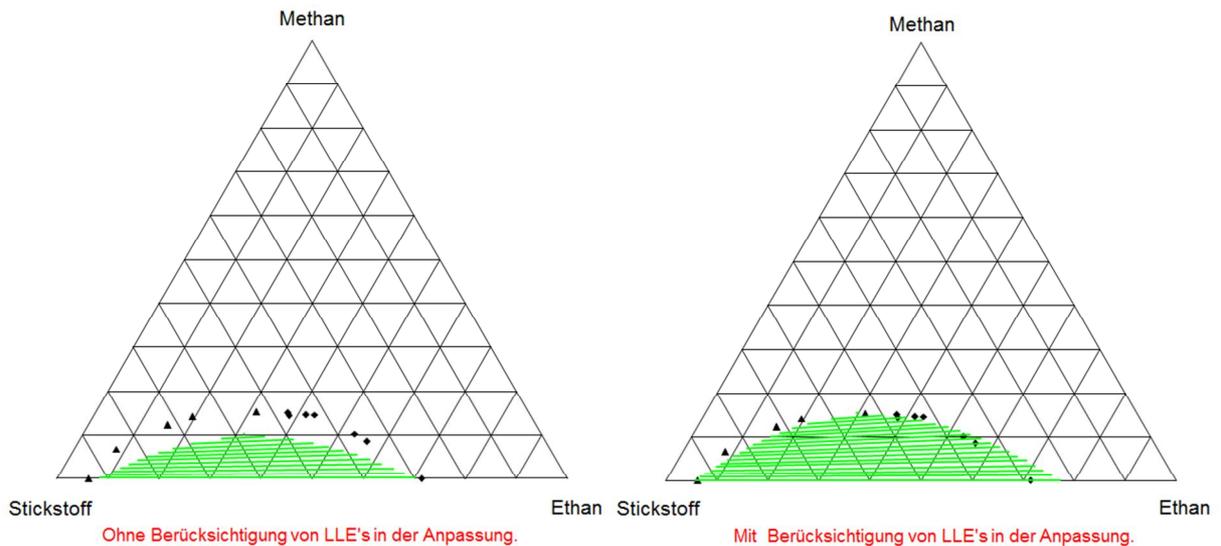


Abb. 3.8: Einfluss der Berücksichtigung binärer LLE-Daten auf die Vorhersagequalität der ternären Mischungslücke.

Während in Abb. 3.8 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 dargestellt ist, zeigt Abb. 3.9 am Beispiel von  $h^E$ -Daten [27] des Systems Propan (1) – Acetonitril (2) bei 298.15 K und 313.15 K (50 bar und 150 bar) den Einfluss der Berücksichtigung von Mischungslücken auf die Zielfunktion. Im oberen Beispiel in Abb. 3.9 wird bei der Anpassung nicht auf das Auftreten einer Mischungslücke getestet. Während die rechts im Bild dargestellten Beiträge der einzelnen experimentellen Punkte zur Zielfunktion außerhalb der Mischungslücke korrekt wiedergegeben werden, wird das Verhalten im Bereich der Mischungslücke zwar mathematisch korrekt erfasst, die Mischungslücke jedoch nicht als Besonderheit des betrachteten Systems berücksichtigt. So liefert der an den Optimierungsalgorithmus zurückgegebene Funktionswert einen falschen Eindruck von der Qualität der intermediär ermittelten Gruppenwechselwirkungsparameter und verhindert in letzter Konsequenz ein optimales Anpassungsergebnis. Die im unteren Beispiel gezeigte Berücksichtigung von Mischungslücken während der Anpassung dagegen führt zu einer sicheren Konvergenz der Anpassungsroutine und damit zu qualitativ einwandfreien Gruppenwechselwirkungsparametern.

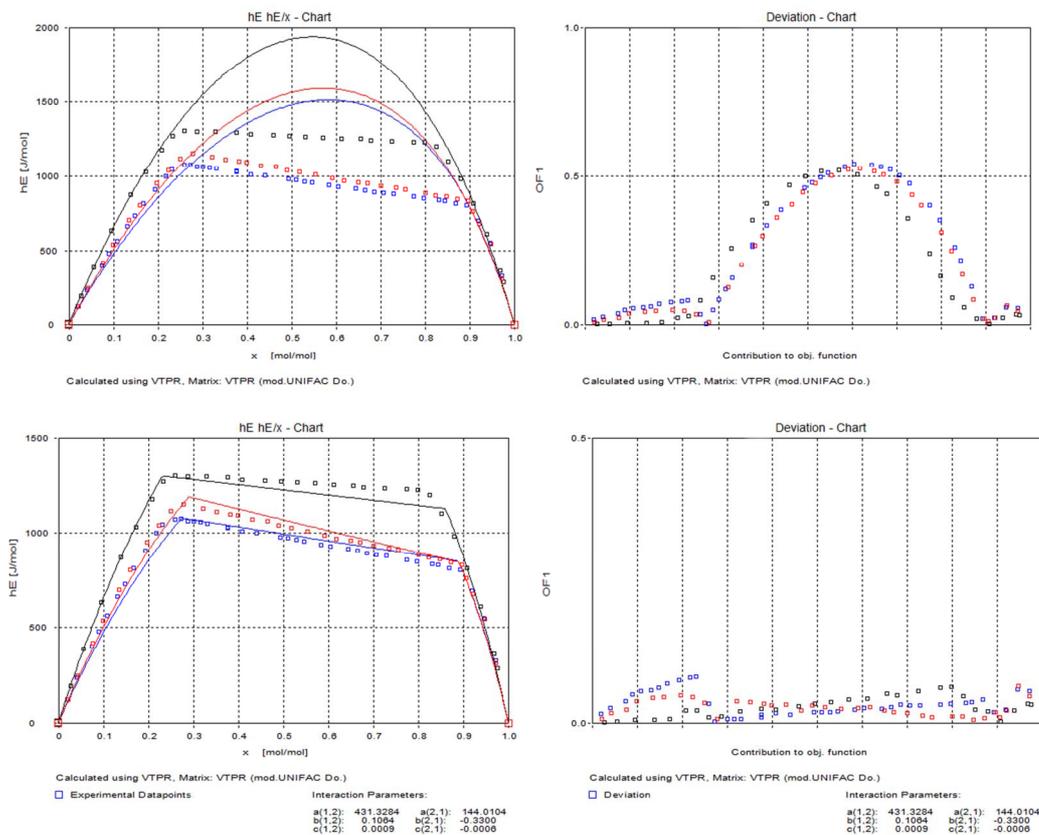


Abb. 3.9: Änderung der Beiträge zur Zielfunktion (rechte Grafiken) durch Test auf Mischungslücken.

### 3.1.3 Datenvorbereitung

Die Vorgehensweise zur Vorbereitung der Datenbasis für die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichtsdaten wird im Folgenden am Beispiel der Hauptgruppenkombination *n*-Alkan – Alkohol erklärt.

Hauptgruppe	Nr.	Untergruppe	Nr.	Q
CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	1	0.848
		CH <sub>2</sub>	2	0.540
		CH	3	0.228
		C	4	0
OH	5	OH primär	14	1.2
		OH sekundär	81	1.2
		OH tertiär	82	1.2

**Tabelle 3.1:** Strukturgruppeneffinition der *n*-Alkan- und Alkoholgruppe und ihre relativen van der Waalschen Gruppenoberflächenparameter.

Mit der Information über die in Tabelle 3.1 dargestellten Gruppeneffinitionen der beiden Hauptgruppen, die wie bereits in Abschnitt 2.5.1 dargestellt nun auf Grundlage des mod. UNIFAC (Do) Modells basieren, wird der Datenpool der Dortmunder Datenbank mit dem Programm „CODSNT“ nach den die Vorgaben erfüllenden Komponenten durchsucht.

Derzeit sind 425 verschiedene Komponenten in der DDB gespeichert, die ausschließlich aus der Hauptgruppe 1, also CH<sub>2</sub> – Fragmenten, aufgebaut sind. Für die Alkohol-Gruppe wird zusätzlich zu der funktionellen Gruppe mit ihren Untergruppen auch die Hauptgruppe 1, jedoch ohne weitere Untergruppen für die Suche zugelassen. Sie stellt als sogenannte Skelettgruppe das, die funktionelle Gruppe OH tragende, Kohlenwasserstoffgerüst dar. Die Anzahl der gefundenen Komponenten beträgt hier derzeit 384. Die beiden so erzeugten Stofflisten (425 Kohlenwasserstoffe, 384 Alkohole) bilden die Grundlage für die Suche nach experimentellen binären Phasengleichgewichtsdaten in der Datenbank.

Die momentan zur Verfügung stehende Rohdatenbasis ist in Tabelle 3.2 dargestellt. Sie enthält ungefiltert alle auf das Suchkriterium passenden Daten und eignet sich in dieser Form nicht zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern.

Datentyp	Datensätze (Punkte)	Komponenten	$\vartheta$ [°C]	Druck [kPa]	Anzahl C-Atome
VLE / HPV	754 (11807)	(1) 31 (5) 22	-10 – 350	0.3 – 6140	(1) 3 – 20 (5) 2 – 16
$h^E$	668 (12014)	(1) 26 (5) 42	0 – 250	100 – 55300	(1) 2 – 14 (5) 2 – 16
$\gamma^\infty$	1474	(1) 36 (5) 35	-23 – 180	—	(1) 3 – 30 (5) 3 – 22
AZD	1173	(1) 37 (5) 31	-10 – 350	0.7 – 4275	(1) 2 – 19 (5) 2 – 16
SLE	169 (2673)	(1) 24 (5) 19	-82 – 70	—	(1) 2 – 28 (5) 2 – 20
LLE	126 (1122)	(1) 11 (5) 11	-11 – 120	8 – 120000	(1) 2 – 20 (5) 2 – 10
GLE	219 (733)	(1) 11 (5) 18	-23 – 50	31 - 101	(1) 2 – 30 (5) 2 – 16

**Tabelle 3.2:** Rohdatenbasis für die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern zwischen der  $n$ -Alkan (1) - und Alkohol (5) – Gruppe.

### 3.1.3.1 Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und azeotrope Daten

Aus den unterschiedlichen Möglichkeiten in der Erfassung experimenteller Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten ergibt sich ein relativ breites Spektrum an möglichen Datentypen. Eine Übersicht der in der Literatur zu findenden Darstellungen der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte gibt Tabelle 3.3.

variable Größe	konstante Größe
x, y, P	T
x, y, T	P
x, P	T
x, T	P
x, y	T
x, y	P
y, P	T
y, T	P
P, T	x, y

**Tabelle 3.3:** Möglichkeiten der Erfassung experimenteller Dampf-Flüssig Gleichgewichtsdaten.

Während sich vollständige Daten des Typs  $xyP(T)$  und  $yxT(P)$  besonders gut zur Anpassung von Wechselwirkungsparametern eignen, finden Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten vom Typ  $yP(T)$  und  $yT(P)$  ohne Informationen über die Flüssigphasenzusammensetzung ebenso wie Daten vom Typ  $PT(xy)$  keine Berücksichtigung in der Anpassungsprozedur. Die

verbleibenden Datensätze werden mit Ausnahme von  $xy(P)$  – Daten und überkritischen Systemen auf ihre thermodynamische Konsistenz geprüft. Als Konsistenztest eignen sich dabei je nach Datentyp der Punkttest nach van Ness [42] sowie der Flächentest nach Redlich-Kister [43], die beide auf dem als Gibbs-Duhem-Gleichung bezeichnetem, vollständigen Differential des chemischen Potenzial beruhen. Eine grafische Beurteilung der Datensätze schließt die Datenüberprüfung ab. Nach der Berücksichtigung der Anforderungen hinsichtlich der Gleichverteilung über Temperatur, Druck und Komponenten steht eine deutlich reduzierte Datenbasis für die Anpassungsprozedur zur Verfügung (Tabelle 3.4). Im letzten Schritt vor der Anpassung wird die Differenz zwischen experimentellen und mit VTPR berechneten Reinstoffdampfdrücken durch entsprechendes Anpassen des L-Parameters der  $Twu-\alpha$ -Funktion für jeden Datensatz korrigiert. So kann sichergestellt werden, dass eventuelle systematische Messfehler im Druck oder der Temperatur nicht zu einer Verfälschung der Anpassungsergebnisse führen und nur die tatsächliche Abweichung vom Raoult'schen Gesetz Berücksichtigung findet. Zur Beurteilung von azeotropen Daten werden diese grafisch dargestellt und gegebenenfalls mit vorhandenen Informationen über Dampf-Flüssig-Gleichgewichte verglichen.

### 3.1.3.2 Beurteilung von $\gamma^\infty$ -, $h^E$ -, SLE- und LLE-Daten

Für die Beurteilung von Informationen über Grenzaktivitätskoeffizienten, Mischungswärmen flüssiger Systeme, Fest-Flüssig-Gleichgewichten eutektischer Systeme sowie Mischungslücken wird ausschließlich die Methode der visuellen Evaluation herangezogen. Dabei werden die Daten grafisch dargestellt und auf das Einhalten von Trends wie der systematischen Änderung zum Beispiel der Grenzaktivitätskoeffizienten mit der Molekülgröße oder die korrekte Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit von Mischungsenthalpien untersucht. Bei den Exzessenthalpien ist die Einführung eines Tests auf Grundlage einer Polynomfunktion zur Unterstützung des Anwenders bei der Auswahl geeigneter Datensätze denkbar. Ließe sich der Verlauf eines experimentellen Datensatzes in einem definierten Toleranzbereich wiedergeben, so könnte er entsprechend gekennzeichnet werden.

Datentyp	Datensätze (Punkte)	Komponenten	$\vartheta$ [°C]	Druck [kPa]	Anzahl C-Atome
VLE / HPV	109 (2016)	(1) 12 (5) 13	20 – 240	0.3 – 5719	(1) 3 – 10 (5) 4 – 8
$h^E$	80 (1341)	(1) 13 (5) 15	15 – 140	100 – 15180	(1) 2 – 12 (5) 2 – 14
$\gamma^\infty$	238	(1) 14 (5) 13	-23 – 94	—	(1) 3 – 30 (5) 3 – 6
AZD	358	(1) 12 (5) 16	0 – 230	0.7 – 4145	(1) 2 – 10 (5) 2 – 13
SLE	77 (1933)	(1) 21 (5) 14	-82 – 64	—	(1) 2 – 28 (5) 2 – 20

**Tabelle 3.4:** Datenbasis für die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern zwischen der  $n$ -Alkan (1) - und Alkohol (5) - Gruppe.

Am Ende der Datenvorbereitung steht eine deutlich verkleinerte Datenbasis, die in Tabelle 3.4 dargestellt ist. Sie eignet sich nun für die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern.

### 3.1.4 Auswertung

Nach jeder erfolgreich durchlaufenen Regression erfolgt eine visuelle Kontrolle der Anpassungsergebnisse, unterstützt von einer Abweichungsberechnung zwischen experimentellen und vorhergesagten Phasengleichgewichtsdaten. Genügen die Regressionsergebnisse nicht den Anforderungen an einen Gruppenwechselwirkungsparametersatz, so kann nach Änderungen an Datenbasis und Datengewichtung ein neuer Anpassungszyklus gestartet werden. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis der neue Parametersatz zu einer optimalen Beschreibung der entsprechenden Datensätze in der Lage ist. Trotz überarbeiteter Molekülzerlegungsvorschrift, Erweiterung der anpassbaren Datenbasis und der nun vorhandenen Möglichkeit der Überprüfung von Datensätzen auf Mischungslücken gelang nach der beschriebenen Vorgehensweise keine zufriedenstellende Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern für das dargestellte Alkan – Alkohol System. Selbst das Erweitern der Temperaturfunktion um einen  $d$  – Parameter nach Gl. (3.14) war nicht erfolgreich.

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2 + d_{nm} \cdot T^3}{T}\right) \quad (3.14)$$

## 3.2 Bedeutung der relativen van der Waalsschen Gruppenoberflächen $Q$

Neben den Gruppenwechselwirkungsparametern spielen die relativen van der Waalsschen Gruppenoberflächen  $Q$  eine wichtige Rolle bei der Berechnung der Gruppenaktivitätskoeffizienten (Gl. (2.26)). Sie sind ein Maß für die Größe der Kontaktflächen der einzelnen Strukturgruppen. Bereits im Laufe der Entwicklung von UNIFAC stellte sich heraus, dass die nach der Methode von Bondi ermittelten Werte für die relativen van der Waalsschen Gruppenoberflächen nicht immer zu einer optimalen Beschreibung des Phasengleichgewichtsverhaltens führen [6]. Erst ein Berücksichtigen der Strukturgruppenoberflächen in der Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter führte zu der allgemein bekannten Vorhersagequalität des UNIFAC- und später mod. UNIFAC (Do) – Modells.

### 3.2.1 Simultananpassung der Gruppenoberflächenparameter

Die logische Schlussfolgerung war die Implementation der Möglichkeit zur Simultananpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern und Gruppenoberflächenparametern an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten in die Optimierungsroutine. Für die Simultananpassung von  $Q$  – Werten und Wechselwirkungsparametern hat sich die folgende Vorgehensweise bewährt.

Im ersten Schritt werden Gruppenwechselwirkungsparameter nach der beschriebenen Methode an binäre Phasengleichgewichtsdaten angepasst. Diese bilden zusammen mit den herkömmlichen Werten für die van der Waalsschen Gruppenoberflächen die Startwerte für die Simultananpassung. Dabei wird die Zielfunktion  $F$  unter gleichzeitiger Optimierung aller Parameter minimiert. Das Ergebnis der erfolgreichen Regression wird analog der bereits beschriebenen Vorgehensweise überprüft und diese gegebenenfalls mit anderen Vorgaben wiederholt.

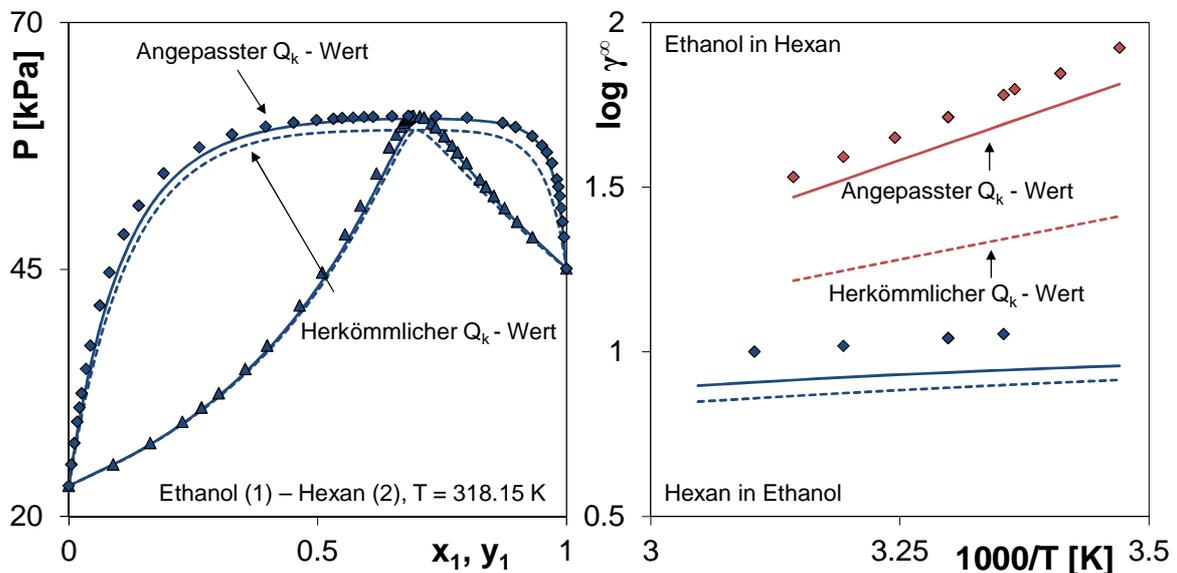
### 3.2.2 Auswertung der Anpassung

Die Anpassungsergebnisse für die Kombination  $n$ -Alkan – Alkohol sind in Tabelle 3.5 dargestellt. Die durch die Simultananpassung ermittelten Gruppenoberflächenparameter unterscheiden sich deutlich von den aus dem PSRK-Modell übernommenen Werten.

Hauptgruppe	Nr.	Untergruppe	Nr.	Q	Q (angepasst)
CH <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub>	1	0.848	1.2958
		CH <sub>2</sub>	2	0.540	0.9471
		CH	3	0.228	0.2629
		C	4	0	0
OH	5	OH primär	14	1.2	1.0189
		OH sekundär	81	1.2	0.9326
		OH tertiär	82	1.2	0.8727

**Tabelle 3.5:** Originale und aus Simultananpassung erhaltene relative van der Waalsschen Gruppenoberflächenparameter  $Q$  im Vergleich.

Einen Eindruck von der Auswirkung der Optimierung der Oberflächenparameter auf die Vorhersagequalität gibt Abb. 3.10. Am Beispiel des Systems Ethanol – Hexan wird deutlich, dass eine Überarbeitung der herkömmlichen  $Q$  – Werte zu einer deutlich besseren Beschreibung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung führt.



**Abb. 3.10:** Vergleich der VTPR - Vorhersagen mit herkömmlichen und überarbeiteten  $Q_k$  – Werten mit experimentellen Daten (◆, ▲) aus der Dortmunder Datenbank.

Dabei zeigen die in Abb. 3.11 dargestellten Temperaturfunktionen  $\Psi$  für beide Parametersätze der Hauptgruppenkombination CH<sub>2</sub> – OH einen ähnlich gleichmäßigen Verlauf über den abgebildeten Temperaturbereich.

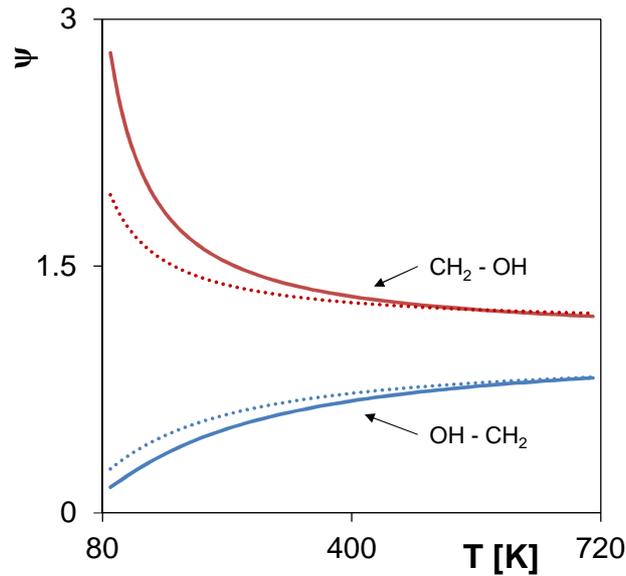


Abb. 3.11: Temperaturfunktion für die Hauptgruppenkombination  $\text{CH}_2 - \text{OH}$ . Alte ( $\cdots$ ) und überarbeitete Parameter ( $\text{—}$ ).

Ein Vergleich der mittleren relativen Abweichungen zwischen experimentell ermittelten und mit PSRK, VTPR alt, VTPR neu sowie mod. UNIFAC (Do) vorhergesagten Grenzaktivitätskoeffizienten, Mischungsenthalpien, Dampf-Flüssig-Gleichgewichten und Fest-Flüssig-Gleichgewichten ist in Abb. 3.12 dargestellt.

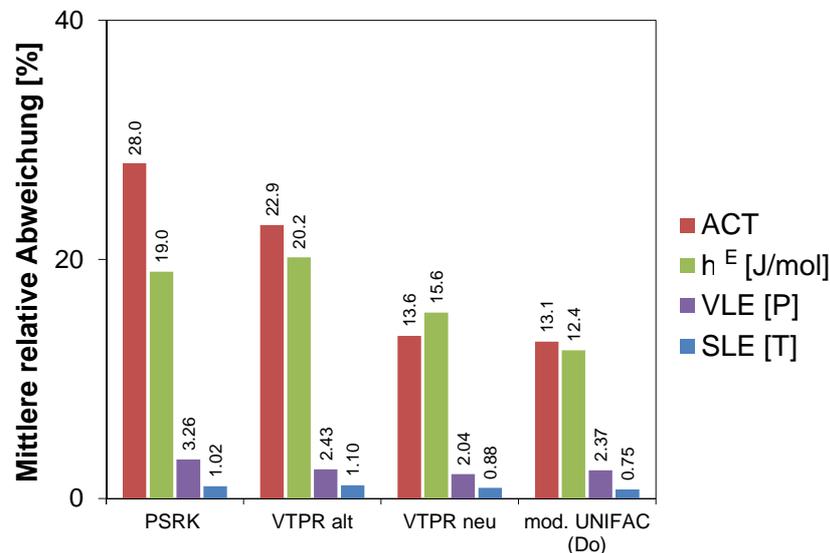


Abb. 3.12: Mittlere relative Abweichung verschiedener Modelle für die Kombination  $n$ -Alkan – Alkohol.

Aus der Grafik ist klar ersichtlich, dass die mittleren relativen Abweichungen von PSRK für die Gruppenkombination  $n$ -Alkan – Alkohol bei alle gezeigten Datentypen mit VTPR in der

von Ahlers publizierten Form vergleichbar sind. Die Überarbeitung der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR hat für die hier gezeigte Gruppenkombination jedoch zu einer deutlichen Minimierung der mittleren relativen Abweichung geführt. Die Vorhersagequalität für Alkan – Alkohol – Systeme ist nun vergleichbar mit denen der Konsortiumsversion von mod. UNIFAC (Do).

Da es sich bei der Alkangruppe um Basisparameter handelt, macht die beschriebene Änderung der  $Q_k$ -Werte für die Untergruppen CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH und C eine Überarbeitung eines Großteils der bereits vorhandenen Gruppenwechselwirkungsparameter notwendig. Dabei wurde überprüft, in wieweit sich die Einbeziehung der van der Waalsschen Gruppenoberflächen der jeweiligen Hauptgruppen in die Anpassungsprozedur der Gruppenwechselwirkungsparameter positiv auf die Vorhersagequalität auswirkt. Wie aus Abb. 3.13 bis Abb. 3.17 qualitativ hervorgeht, hat die Einbeziehung der van der Waalsschen Oberflächen in die Anpassungsprozedur eine deutliche Verbesserung der Vorhersagequalität des VTPR-Modells für fast alle Gruppenkombinationen zur Folge. Dargestellt ist die prozentuale Änderung in der Abweichung zwischen Vorhersage und experimentellen Daten, wobei positive Werte eine Verbesserung und negative Werte eine Verschlechterung im Vergleich zu den vorherigen Parametern bedeuten. Aus darstellungstechnischen Gründen sind Änderungen über 500% in den Diagrammen nicht dargestellt, können aber Tabelle 13.9 bis Tabelle 13.13 im Anhang entnommen werden.

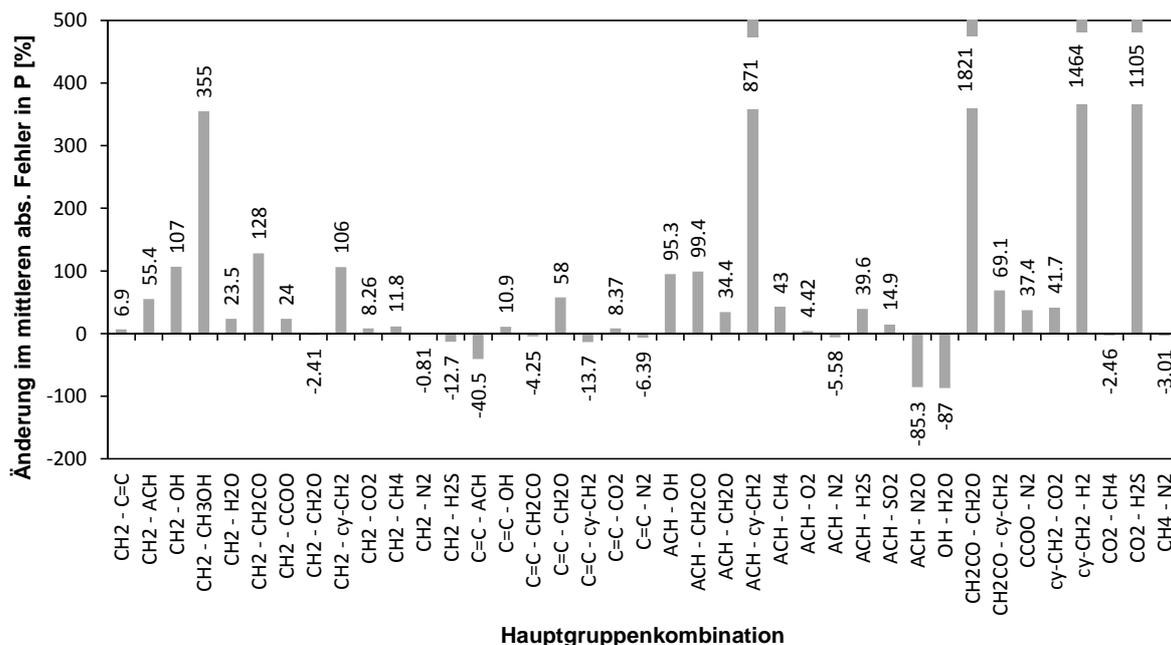


Abb. 3.13: Prozentuale Änderung im mittleren absoluten Fehler im Druck.

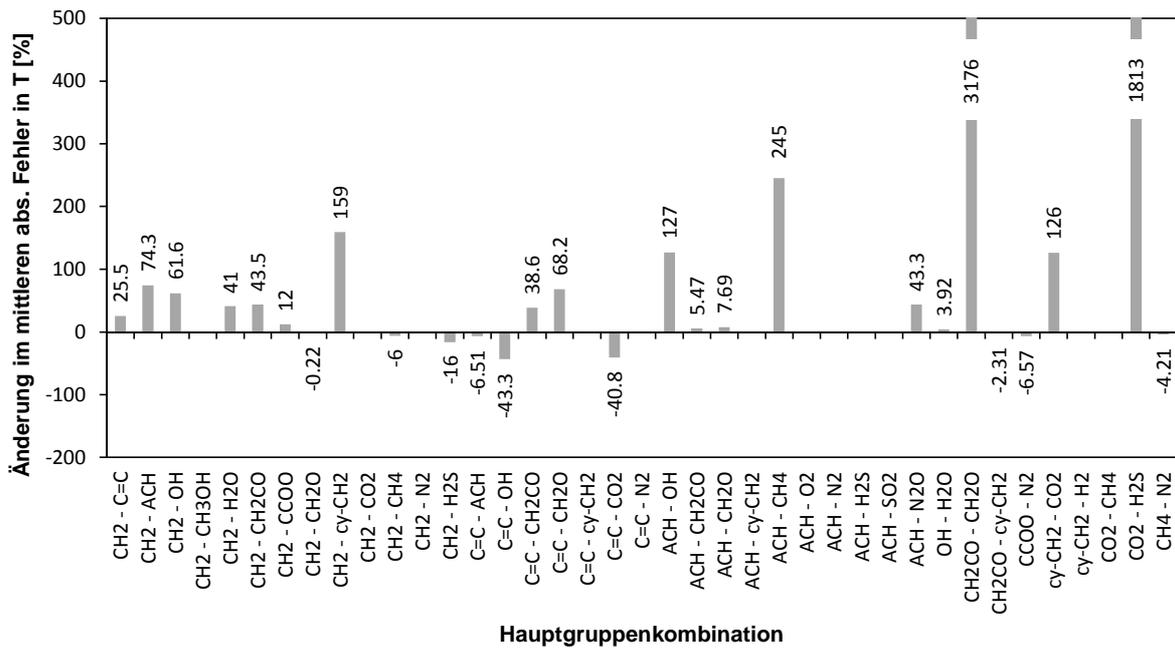


Abb. 3.14: Prozentuale Änderung im mittleren absoluten Fehler in der Temperatur.

Während für alle Gruppenkombinationen isotherme Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten vorlagen, sind für alle hier dargestellten Gruppenkombinationen ohne Abweichungsangaben experimentelle Informationen nicht zugänglich gewesen.

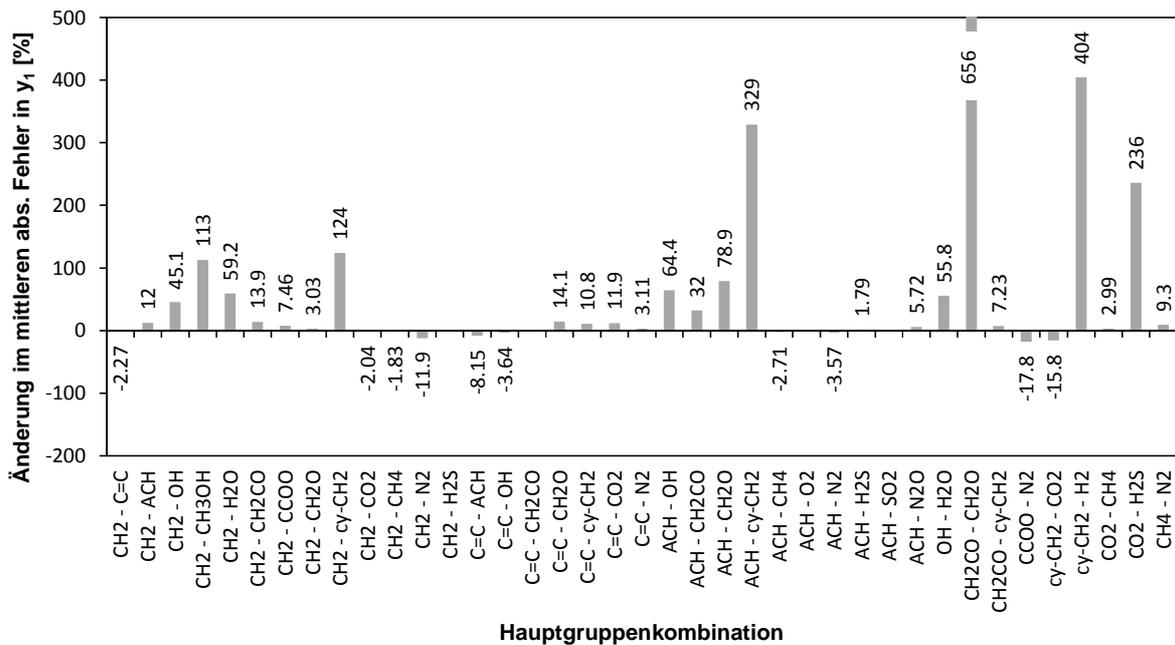


Abb. 3.15: Prozentuale Änderung im mittleren absoluten Fehler in der Dampfphasenzusammensetzung.

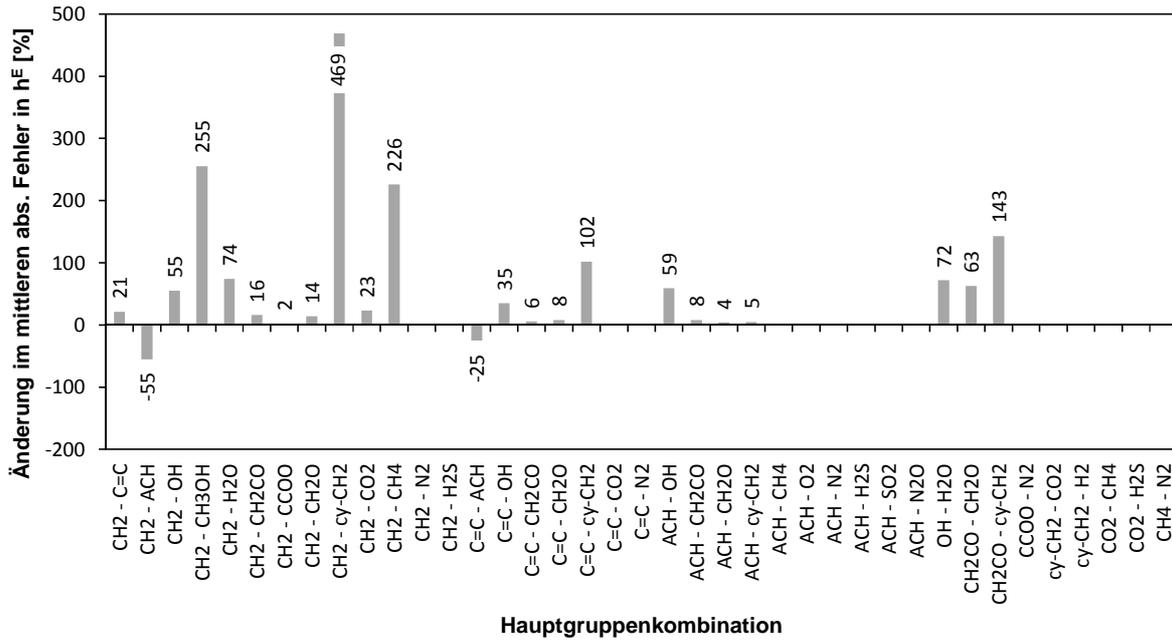


Abb. 3.16: Prozentuale Änderung im mittleren absoluten Fehler in der Berechnung von Exzessenthalpien.

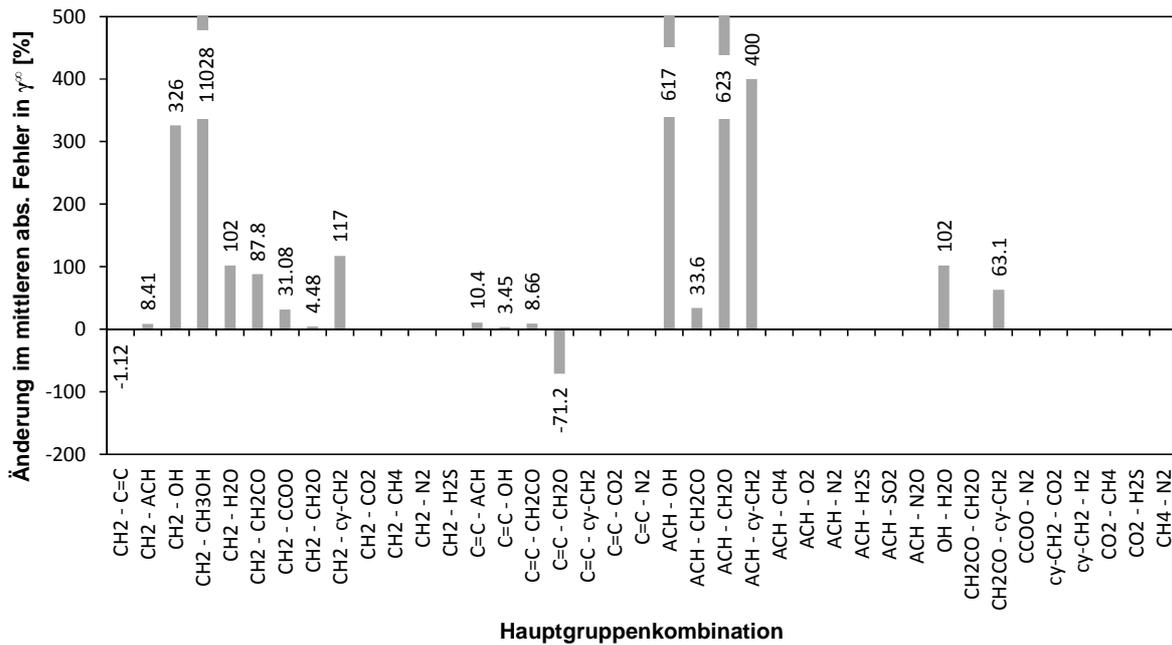


Abb. 3.17: Prozentuale Änderung im mittleren absoluten Fehler in der Grenzaktivitätskoeffizientenberechnung.

Wie aus den Grafiken hervorgeht, konnte für nahezu alle überarbeiteten Gruppenwechselwirkungsparameter im Vergleich zu den herkömmlichen Parametern eine deutliche Verbesserung der Vorhersagequalität der VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung erzielt werden.

### 3.3 Entwicklungsstand der Parametermatrix

Die von Ahlers zum Test der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR entwickelte Matrix [29] umfasste Wechselwirkungsparameter für 16 Gruppenkombinationen. Die überarbeitete und im Rahmen dieser Arbeit deutlich erweiterte Parametermatrix hat Parameter für 65 Strukturgruppenkombinationen gespeichert und ist in Abb. 3.18 dargestellt. Die neuen Haupt- und Subgruppen sowie Gruppenoberflächenparameter für die VTPR GC-EOS finden sich im Anhang Tabelle 13.4. Die überarbeiteten (a), neue (b) und bereits publizierte Parameter (c) [18,19,20,44] können in Tabelle 13.5 im Anhang nachgeschlagen werden.

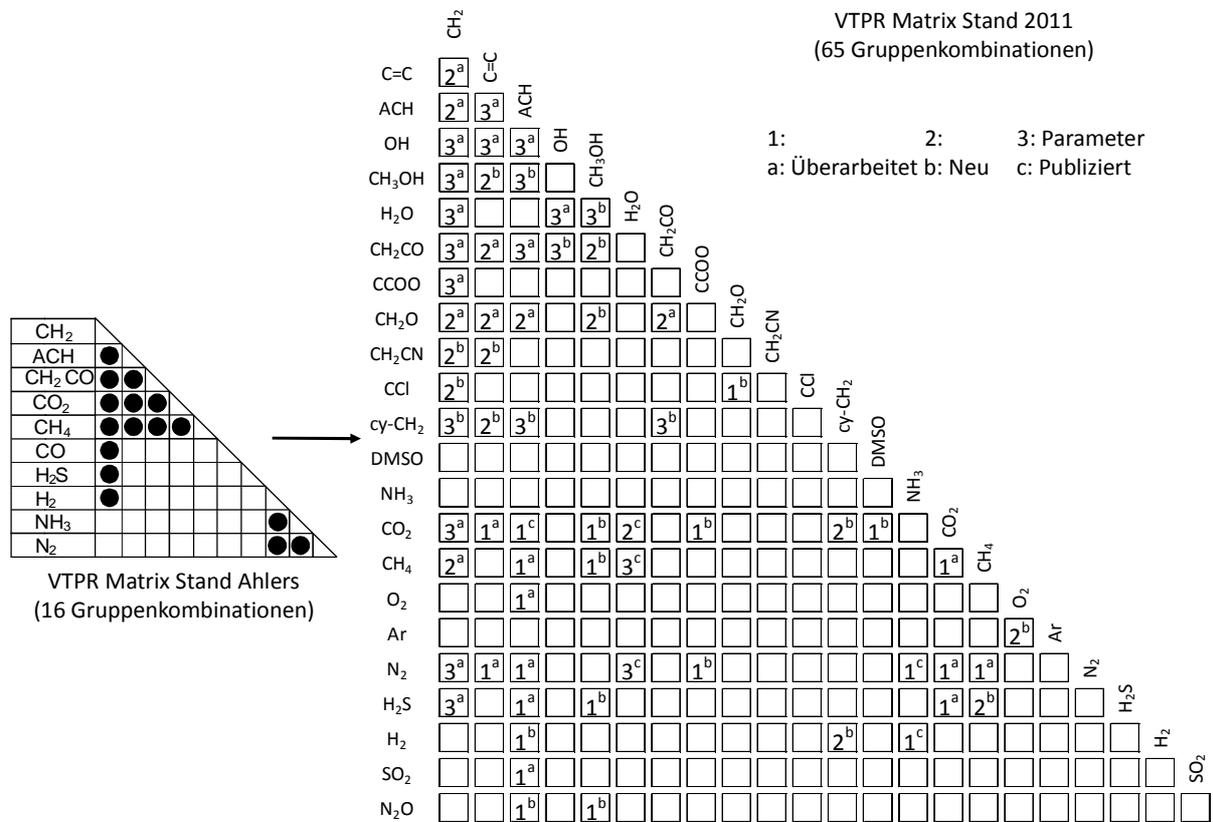


Abb. 3.18: Aktueller Stand der VTPR Gruppenwechselwirkungsparametermatrix.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Parameter für die Gruppenkombination *n*-Alkan – Wasser als Ergebnis einer Simultananpassung mit der Gruppenkombination Alkohol – Wasser erhalten worden sind. Sollen z.B. Aussagen über die Löslichkeit von *n*-Alkanen in Wasser getroffen werden wie sie zum Beispiel in der Umwelttechnik benötigt werden, so müssen für diesen Fall spezielle Parameter an experimentelle Daten angepasst werden<sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Siehe Kapitel 6.

## 4 Vorhersage von Phasengleichgewichten und Exzessgrößen

Mit entsprechenden Gruppenwechselwirkungsparametern kann VTPR erfolgreich zur Vorhersage verschiedenster Phasengleichgewichte der unterschiedlichsten Gruppenkombinationen herangezogen werden. Der aktuelle Entwicklungsstand erlaubt die Beschreibung des Phasengleichgewichtsverhaltens von symmetrischen, asymmetrischen, polaren, unpolaren, unter- sowie überkritischen Systemen in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Qualität ist dabei deutlich besser als die von PSRK und mit dem Gruppenbeitragsmodell mod. UNIFAC (Do) vergleichbar. Mit VTPR können jedoch anders als mit mod. UNIFAC (Do) überkritische Systeme ebenso wie die Druckabhängigkeit von Exzessenthalpien und  $-volumina$  beschrieben und Vorhersagen über Gaslöslichkeiten sowie Lösungsmiteleigenschaften überkritischer Fluide getroffen werden. Gleichzeitig fallen während der Phasengleichgewichtsberechnung mit der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR weitere Größen wie Dichten, Wärmekapazitäten, Enthalpien usw. an.

### 4.1 Phasengleichgewichte

Stehen zwei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht miteinander, so spricht man von einem Phasengleichgewicht. Nach Gibbs ist dieser Zustand erreicht, wenn Druck  $P$ , Temperatur  $T$  und das chemische Potenzial  $\mu_i$  jeder Komponente gleich sind:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (4.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (4.2)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (4.3)$$

Das chemische Potenzial beschreibt nach Gl. (4.4) die Abhängigkeit der Gibbsschen Enthalpie von der Zusammensetzung eines Systems.

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j-1}} \quad (4.4)$$

Aus dem Totaldifferential der Gibbsschen Enthalpie als Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j} dn_i \quad (4.5)$$

ergibt sich das chemische Potenzial als partielle molare Größe der Gibbsschen Enthalpie,

$$\mu_i = \bar{g}_i \quad (4.6)$$

die sich mit Hilfe der von Lewis eingeführten Fugazitäten wie folgt ausdrücken lässt:

$$\bar{g}_i = g_i^{\text{rein}}(T, P^{\circ}) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^{\circ}} \quad (4.7)$$

Da die Größen der reinen Stoffe  $g_i^{\text{rein}}(T, P^{\circ})$  und  $f_i^{\circ}$  nur von Druck und Temperatur abhängen und daher im Gleichgewichtszustand in allen Phasen die gleichen Werte annehmen, folgt aus der Gleichheit der partiellen molaren Gibbsschen Enthalpien im Gleichgewichtszustand

$$\bar{g}_i^{\alpha} = \bar{g}_i^{\beta} \quad (4.8)$$

aus Gl. (4.7) die Isofugazitätsbeziehung

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} \quad (4.9)$$

als Grundlage von Phasengleichgewichtsberechnungen. Die Fugazität selbst stellt keine messbare Größe dar, kann aber als ein korrigierter Druck angesehen werden, der durch die Einführung von Aktivitätskoeffizient

$$\gamma_i = \frac{f_i}{z_i f_i^{\circ}} \quad (4.10)$$

oder Fugazitätskoeffizient

$$\phi_i = \frac{f_i}{z_i P} \quad (4.11)$$

als Hilfsgröße mit der Zusammensetzung  $z$ , Druck  $P$  und absoluter Temperatur  $T$  eines Systems in Verbindung zu bringen ist. Die Berücksichtigung des realen Verhaltens erfolgt bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit Hilfe von  $g^E$  – Modellen über den Aktivitätskoeffizienten (Gl. (4.10)), wobei als weitere Größe die Standardfugazität benötigt wird. Für die Phasengleichgewichtsberechnung mit Hilfe von Fugazitätskoeffizienten (Gl. (4.11)) ergibt sich für den Fugazitätskoeffizienten in der Mischung (Gl. (4.12)).

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln \left( \frac{Pv}{RT} \right) \quad (4.12)$$

Hier werden Zustandsgleichungen benötigt, die in der Lage sind, das PvT-Verhalten des betrachteten Systems im gesamten Druck- und Temperaturbereich für eine gegebene Zusammensetzung zuverlässig beschreiben zu können.

#### 4.1.1 Dampf – Flüssig-Phasengleichgewichte

Ausgehend von der Isofugazitätsbeziehung (Gl. (4.9)) stellt der in Gl. (4.13) dargestellte  $\phi - \phi$  - approach die Grundlage der Phasengleichgewichtsberechnung zwischen Dampf- und Flüssigphase dar.

$$x_i \phi_i^L = y_i \phi_i^V \quad (4.13)$$

In Abb. 4.1 ist das Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten verschiedener symmetrischer und asymmetrischer  $\text{CO}_2 - n$ -Alkan Systeme in einem breiten Temperaturbereich dargestellt. Während das experimentelle Phasengleichgewichtsverhalten der symmetrischen Systeme  $\text{CO}_2 - \text{Propan}$  und  $\text{CO}_2 - \text{Hexan}$  sowohl von VTPR als auch von PSRK zuverlässig über den gesamten Temperaturbereich wiedergegeben werden kann, liefert im Fall asymmetrischer Systeme, wie am Beispiel der dargestellten System  $\text{CO}_2 - \text{Eicosan}$  und  $\text{CO}_2 - \text{Octacosan}$  deutlich wird, nur VTPR eine zufriedenstellende Beschreibung der experimentellen Daten.

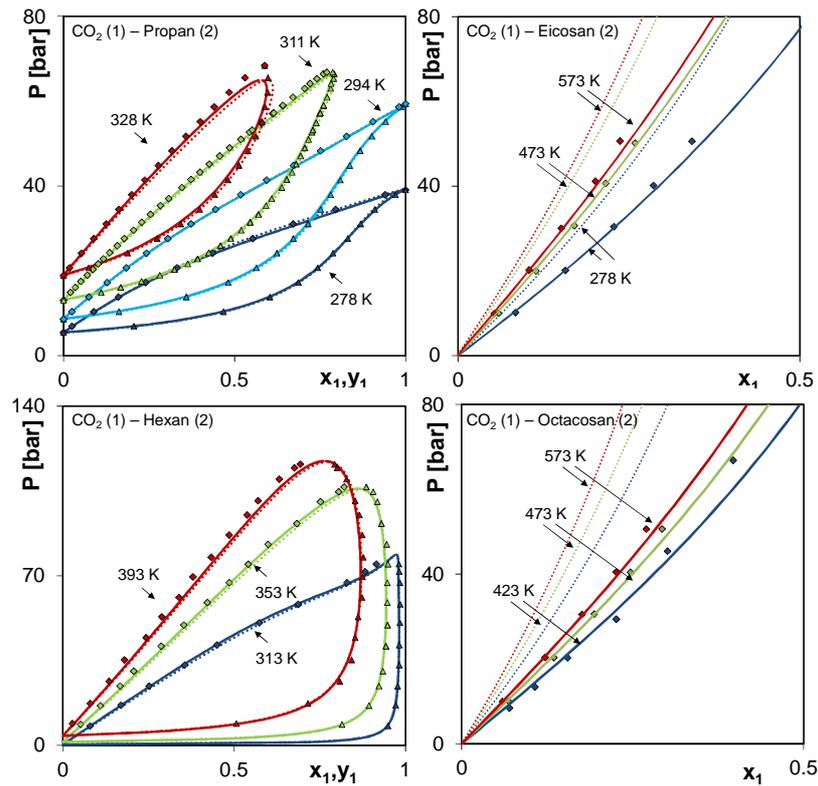


Abb. 4.1: Experimentelle Daten ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (⋯) vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten symmetrischer und asymmetrischer  $\text{CO}_2$  -  $n$ -Alkan-Systeme.

Für das in Abb. 4.2 dargestellte Phasengleichgewichtsverhalten des binären Systems  $\text{CO}_2$  (1) - Cyclohexan (2) sind die Vorhersagen des VTPR-Modells über den gesamten Temperaturbereich genauer als die mit PSRK erzielten Ergebnisse.

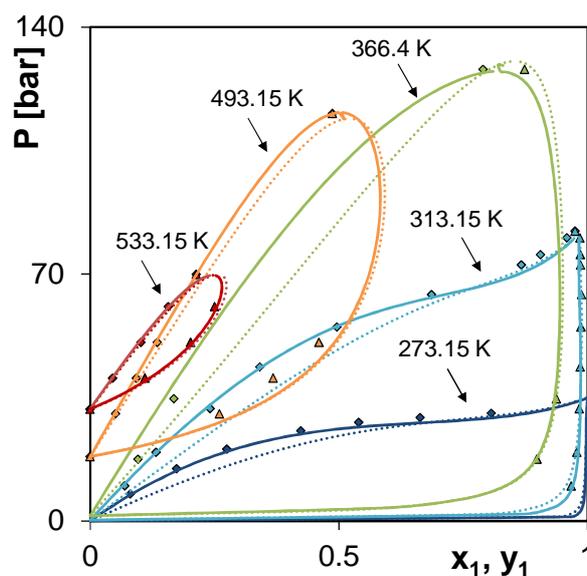


Abb. 4.2: Experimentelle Daten ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (⋯) vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten des Systems  $\text{CO}_2$  (1) - Cyclohexan (2) im Temperaturbereich von 273.15 K bis 533.15 K.

Dass sich die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR auch für die Vorhersage verschiedener *n*-Alkan – Alkohol-Systeme einsetzen lässt und dabei im Vergleich zu mod. UNIFAC (Do) nicht schlechter abschneidet, kann Abb. 4.3 entnommen werden.

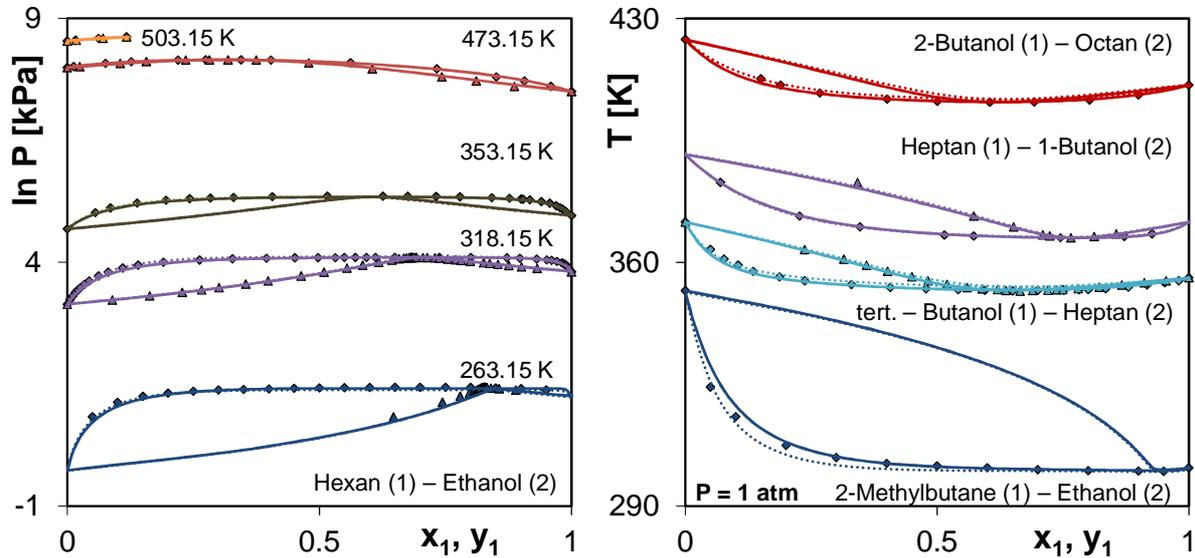


Abb. 4.3: Experimentelle Daten ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) ( $\cdots$ ) vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten isothermer und isobarer Alkohol - *n*-Alkan-Systeme.

Links in der Abbildung dargestellt sind experimentelle und mit VTPR und mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte, isotherme Dampf-Flüssigkeit Gleichgewichtsdaten des Systems Hexan (1) – Ethanol (2). Im gesamten dargestellten Temperaturbereich von 263.15 K bis 473.15 K liefern beide Modelle nahezu identische Vorhersagen, jedoch ist es mit VTPR möglich, auch das Phasengleichgewichtsverhalten des überkritischen Systems bei 503.15 K zuverlässig vorhersagen zu können. Für die rechts im Bild dargestellten, isobaren Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte unterschiedlicher Alkohol – *n*-Alkan-Systeme bei einer Atmosphäre liefern beide Modelle gleich gute Vorhersageergebnisse.

Für das System Dimethylether (1) – 2-Methylbutan (2) (Abb. 4.4) stimmt das mit VTPR vorhergesagte Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten in dem Temperaturbereich von 273 K – 293 K sehr gut mit den experimentellen Daten überein, wohingegen mod. UNIFAC (Do) eine geringfügige Abweichung zeigt.

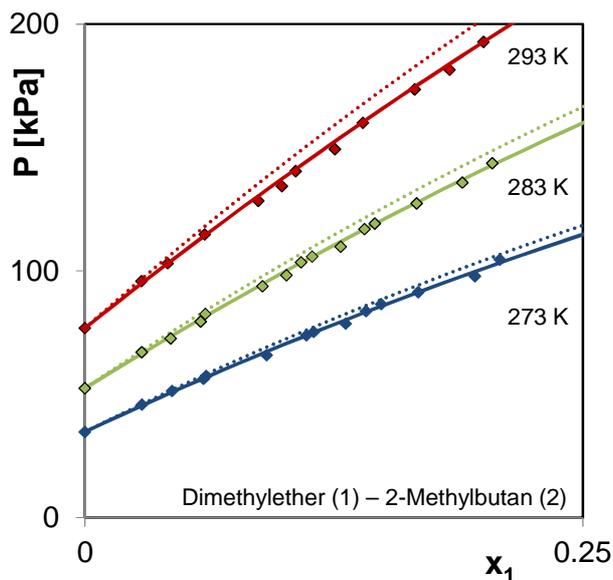


Abb. 4.4: Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten des Systems Dimethylether (1) – 2-Methylbutan (2).

Das letzte Beispiel zeigt links in Abb. 4.5 einige isobare Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für die Hauptgruppenkombination Alkohol – Keton bei Atmosphärendruck. VTPR ist hier ebenso wie mod. UNIFAC (Do) in der Lage, das Gleichgewichtsverhalten in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wieder zu geben. Für den isothermen Fall rechts im Bild sagt VTPR das Phasengleichgewichtsverhalten des Systems 2-Propanol – Methyl isopropyl keton bei 340 K sogar deutlich besser voraus als dies mit mod. UNIFAC (Do) möglich ist.

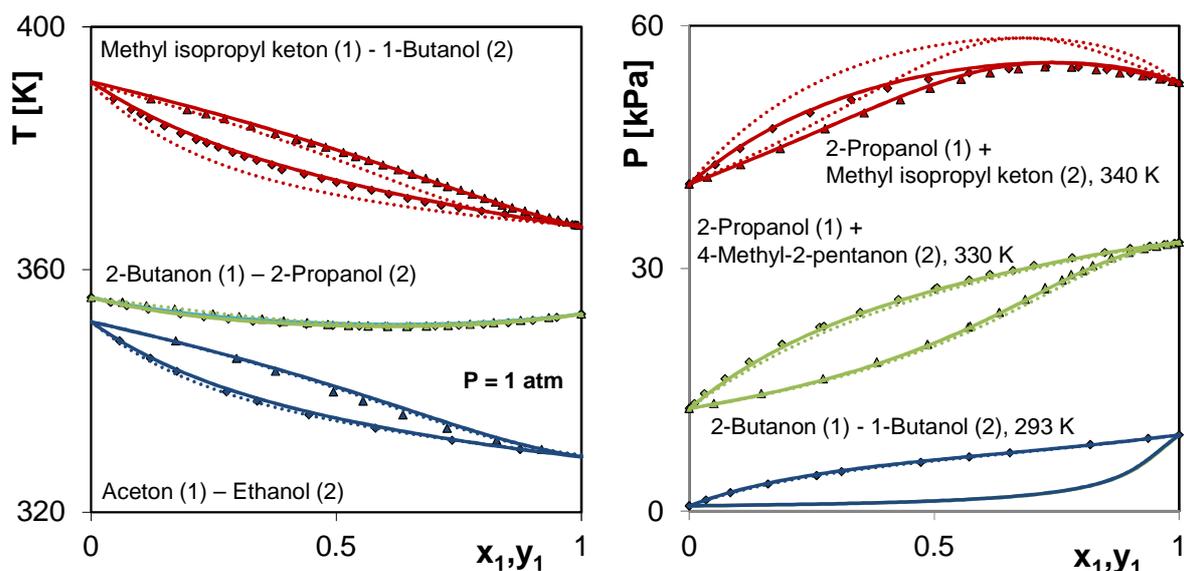


Abb. 4.5: Experimentelle Daten (♦, ▲) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhalten für die Hauptgruppenkombination Alkohol - Keton.

### 4.1.2 Gaslöslichkeiten

Das Wissen um die Löslichkeit von Gasen spielt beispielsweise für die Beschreibung von physikalischen Absorptionsprozessen sowie der Auslegung von Gas-Flüssig-Reaktoren eine wichtige Rolle. Sie lässt sich, ausgehend von der Isofugazitätsbedingung, analog dem Ansatz zur Berechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten berechnen. Unter Berücksichtigung des Gesetzes von Henry [45, 46] (Gl. (4.14))

$$f_i = x_i H_{i,j} \quad (4.14)$$

ergibt sich Gl. (4.15).

$$x_i H_{i,j} = y_i \phi_i^V P \quad (4.15)$$

Der stark temperaturabhängig Henry-Koeffizient  $H_{i,j}$  gilt nur für den verdünnten Fall. Hier ist der Systemdruck identisch mit dem Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels und es folgt Gl. (4.16) als Definition für den Henry-Koeffizienten binärer Systeme:

$$H_{1,2} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \\ P \rightarrow P_2^s}} \frac{f_1}{x_1} \quad (4.16)$$

Mittels einer Zustandsgleichung kann der Henry-Koeffizient über folgenden Ausdruck beschrieben werden:

$$H_{i,j} = \frac{f_i}{x_i} = \frac{y_i \phi_i^V P}{x_i} = \frac{x_i \phi_i^L P}{x_i} = \phi_i^L P \quad (4.17)$$

Die mit VTPR vorhergesagten Henry-Koeffizienten von  $\text{SO}_2$  in Benzol sind in Abb. 4.6 zusammen mit Vorhersageergebnissen von PSRK im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Dortmunder Datenbank dargestellt. VTPR gibt ebenso wie PSRK den Verlauf der experimentellen Daten sehr gut wieder.

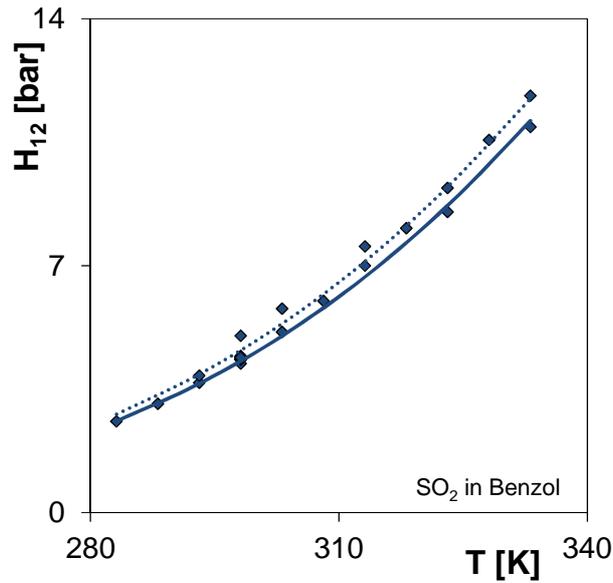


Abb. 4.6: Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (···) vorhergesagte Henry-Koeffizienten von Schwefeldioxid in Benzol.

Ein weiteres Beispiel zeigt Abb. 4.7. Hier sind experimentelle Henry-Koeffizienten von Propylen in Methanol und 1-Buten in Methanol zusammen mit den Vorhersageergebnissen von VTPR und PSRK dargestellt. Auch hier werden die experimentellen Daten über den gesamten Temperaturbereich von beiden Modellen sehr gut beschrieben.

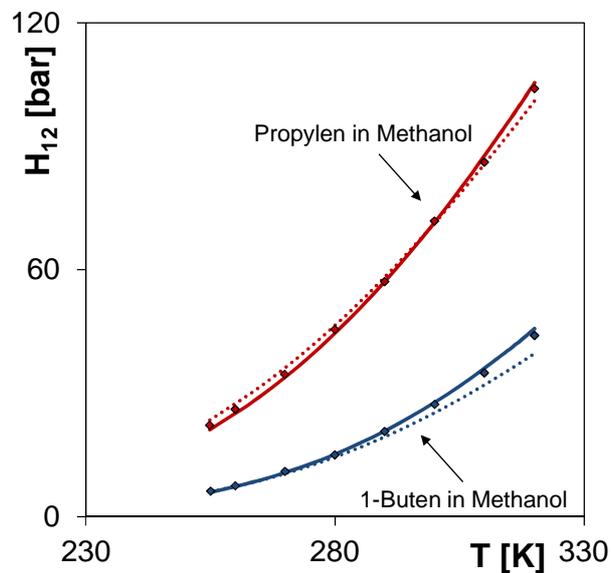


Abb. 4.7: Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (···) vorhergesagte Henry-Koeffizienten von Propylen in Methanol und 1-Buten in Methanol.

### 4.1.3 Azeotrope Daten

Die zuverlässige Vorhersage azeotroper Punkte ist besonders im Hinblick auf die frühzeitige Erkennung von eventuell auftretenden Trennproblemen von enormer Wichtigkeit für die Synthese thermischer Trennprozesse. Ein Azeotrop zeichnet sich bei homogenen Systemen durch die gleiche Zusammensetzung von Dampf- und Flüssigphase aus. Systeme mit einem errechneten Trennfaktor von eins lassen sich nur durch Sonderverfahren wie azeotrope oder extraktive Rektifikation bzw. der Anwendung anderer Trennverfahren (Kristallisation, Extraktion, Hybridverfahren) in ihre reinen Bestandteile zerlegen. Abb. 4.8 zeigt die Verschiebung der azeotropen Punkte verschiedener Alkohol – *n*-Alkan Systeme mit der Temperatur. VTPR zeigt im Vergleich zu mod. UNIFAC (Do) eine etwas bessere Voraussage des azeotropen Verhaltens der dargestellten Systeme.

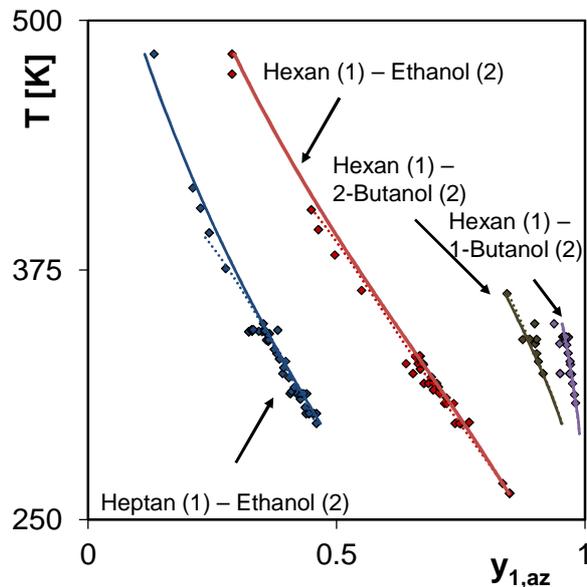


Abb. 4.8: Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (⋯) vorhergesagtes azeotropes Verhalten verschiedener Alkohol - *n*-Alkan-Systeme.

Im Fall der in Abb. 4.9 dargestellten binären Azeotrope liefert das VTPR-Modell eine deutlich genauere Wiedergabe der links im Bild dargestellten Temperaturabhängigkeit der azeotropen Zusammensetzung des Systems Ethanol (1) – Wasser (2) zwischen 300 K und 450 K als mod. UNIFAC (Do). Rechts im Bild ist die Verschiebung des binären Azeotropes 2-Propanol (1) – Wasser (2) mit dem Druck dargestellt. Auch hier ist nur VTPR in der Lage, das azeotrope Verhalten in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wieder zu geben.

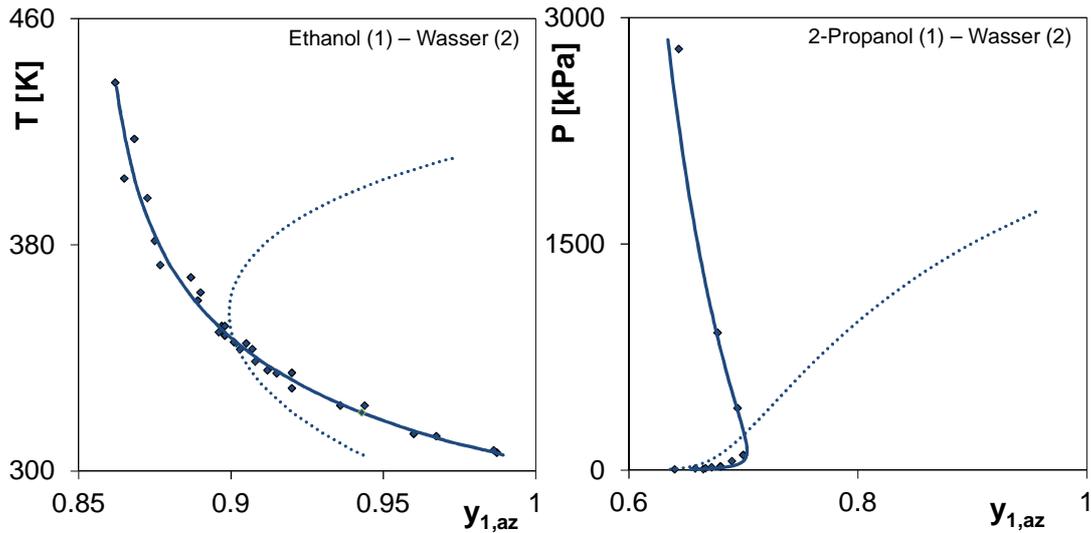


Abb. 4.9: Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···)<sup>9</sup> vorhergesagtes azeotropes Verhalten verschiedener Alkohol – Wasser-Systeme.

Einen interessanten Verlauf der azeotropen Punkte mit dem Druck zeigt auch das in Abb. 4.10 dargestellte System 2-Butanon – 2-Propanol.

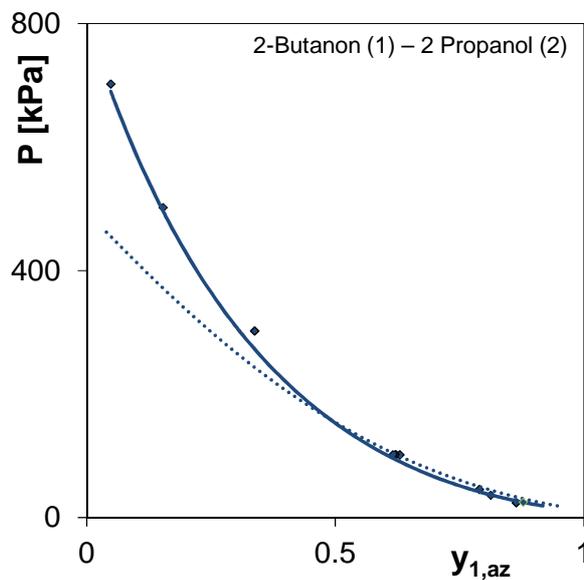


Abb. 4.10: Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···)<sup>9</sup> vorhergesagtes azeotropes Verhalten des Systems 2-Butanon – 2-Propanol.

Hier verschiebt sich aufgrund der stark unterschiedlichen Verdampfungsenthalpien der beiden Komponenten die Lage des azeotropen Punktes mit Änderung des Drucks über nahezu den

<sup>9</sup> Die Abweichung bei mod. UNIFAC (Do) lässt sich durch eine ungenügende Wiedergabe der Verdampfungsenthalpie erklären.

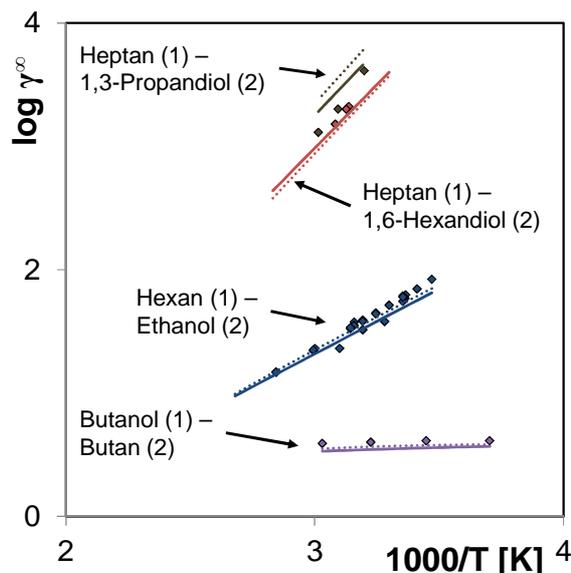
gesamten Konzentrationsbereich der Mischung. Auch dieses Verhalten wird von VTPR in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aus der Dortmunder Datenbank wiedergegeben.

#### 4.1.4 Grenzaktivitätskoeffizienten

Die Darstellung hochreiner Substanzen erfordert auch das Entfernen geringster Verunreinigungen aus dem Reaktionsgemisch. Hier liefern Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung wichtige Informationen für die Synthese thermischer Trennprozesse. Auch für die Auswahl selektiver Lösungsmittel für die Anwendung z.B. in Extraktionsprozessen ist die genaue Kenntnis von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von großer Bedeutung. Den für die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten mit Zustandsgleichungen notwendigen Zusammenhang zwischen Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizient gibt Gl. (4.18) wieder.

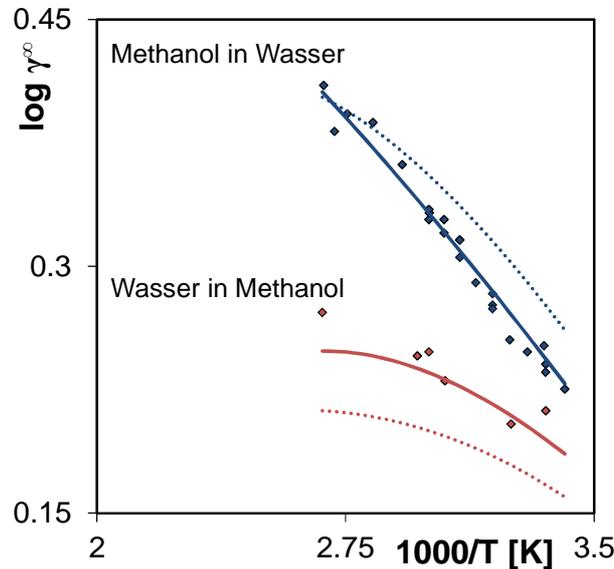
$$\frac{g^E}{RT} = \ln \phi^M - \sum_i x_i \ln \phi_i^* = \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (4.18)$$

Sie beschreibt den Aktivitätskoeffizienten als Differenz des Fugazitätskoeffizienten der Mischung und der Summen des Produkts von Fugazitätskoeffizienten und Molanteilen der reinen Stoffe.



**Abb. 4.11:** Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung verschiedener Alkohol - *n*-Alkan-Systeme.

Abb. 4.11 macht am Beispiel verschiedener Alkohol – *n*-Alkan-Systeme deutlich, dass mit VTPR eine Vorhersage in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und den Vorhersageergebnissen von mod. UNIFAC (Do) möglich ist.



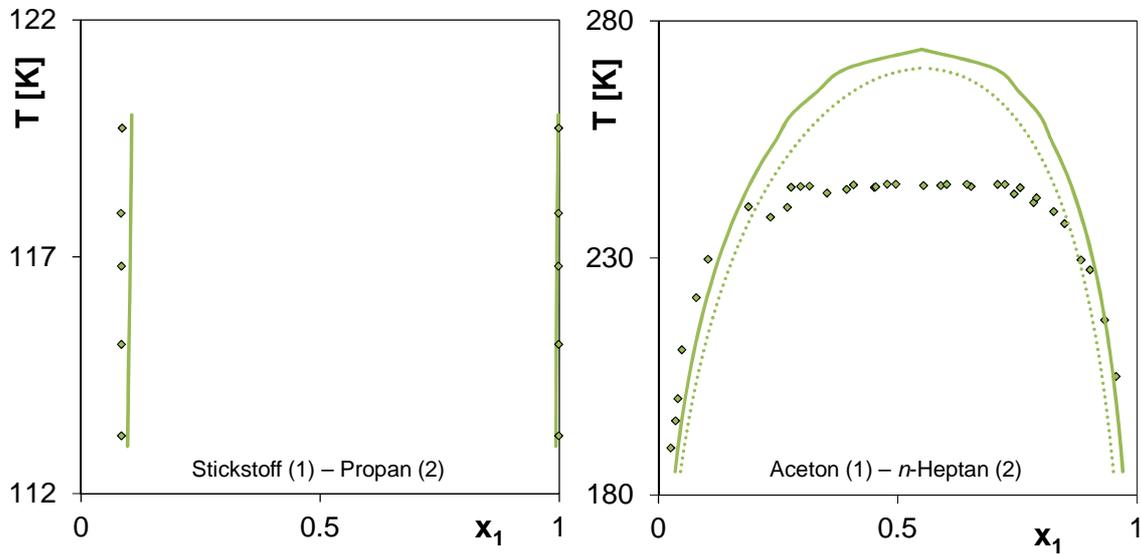
**Abb. 4.12:** Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagte Grenzaktivitätskoeffizienten des Systems Wasser – Methanol im Temperaturbereich von 293 K – 373 K.

Im Falle des in Abb. 4.12 im Temperaturbereich von 293 K bis 373 K dargestellten Systems Methanol – Wasser stimmt der mit VTPR vorhergesagte Verlauf der Grenzaktivitätskoeffizienten sowohl für Methanol in Wasser wie auch für Wasser in Methanol deutlich besser mit den experimentellen Daten überein als das Vorhersageergebnis von mod. UNIFAC (Do).

#### 4.1.5 Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

Im Gegensatz zu  $g^E$  – Modellen bieten Zustandsgleichungen die Möglichkeit der Berechnung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten flüssiger Gase bei tiefen Temperaturen. Damit lassen sich wichtige Informationen über das Verhalten von Gasgemischen zum Beispiel in der Kältetechnik, im Bereich der Luftverflüssigung oder Erdgasaufbereitung mit der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR modellhaft beschreiben. Abb. 4.13 zeigt links im Bild das mit VTPR vorhergesagte Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des binären Systems Stickstoff (1) – Propan (2) im Temperaturbereich von 112 K bis 120 K zusammen mit experimentellen Daten aus der Dortmunder Datenbank. Rechts im Bild dargestellt ist das binäre System

Aceton (1) – *n*-Heptan (2) im Temperaturbereich von 180 K bis 275 K. In diesem Fall kann neben der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR auch die Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) zur Vorhersage der Mischungslücke herangezogen werden.



**Abb. 4.13:** Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) vorhergesagte Mischungslücke des Systems Stickstoff – Propan und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagte Mischungslücke des Systems Aceton – *n*-Heptan.

Das nach der K-Faktor-Methode berechnete Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht stimmt in beiden Fällen sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

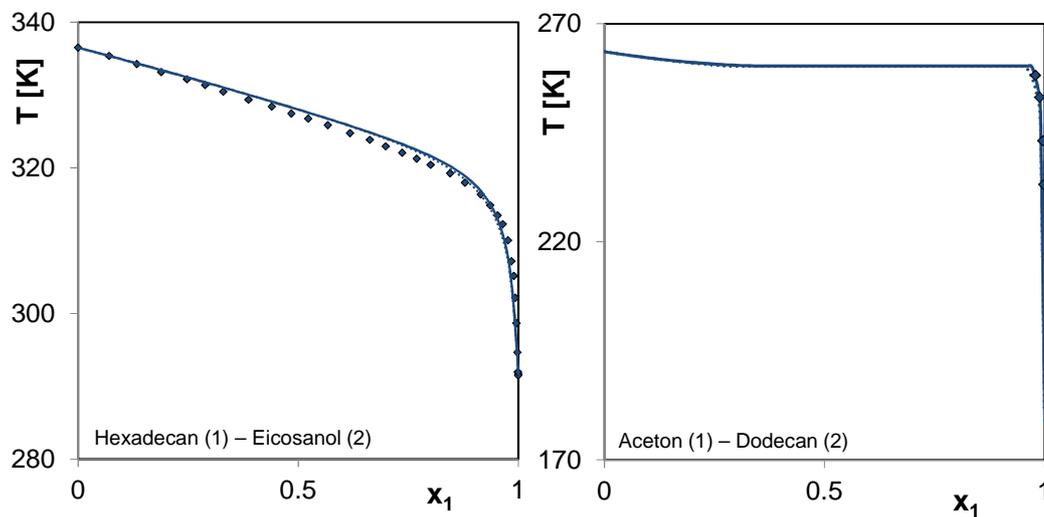
#### 4.1.6 Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme

Das Wissen um Kristallisationseffekte und damit ihre Vorhersage ist neben der Stofftrennung auch für die Auslegung von Transportvorgängen von großer Bedeutung<sup>10</sup>. Während im ersten Fall eine Kristallisation bewusst zur Aufreinigung von thermisch labilen Reaktionsgemischen oder Isomerengemischen initiiert wird, soll sie bei Transportvorgängen nach Möglichkeit vermieden werden. Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme können nach der Schröder-van-Laar-Gleichung (Gl. (4.19)) berechnet werden [47].

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = -\frac{\Delta h_{m,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}}\right) - \frac{\Delta h_{u,i}}{RT} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{u,i}}\right) \quad (4.19)$$

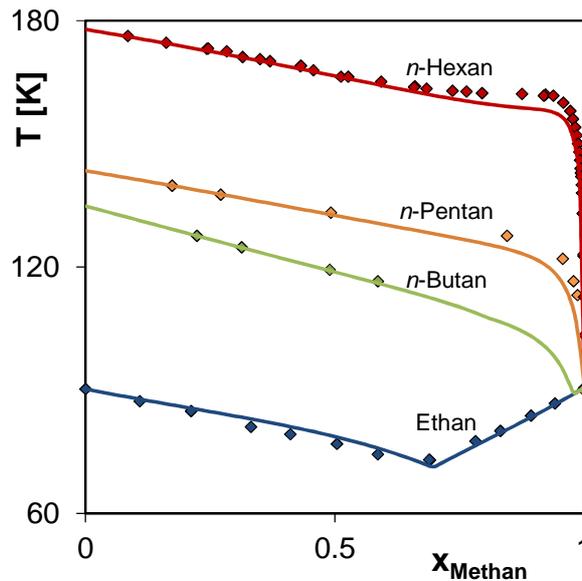
<sup>10</sup> Bildung von Gashydraten und Ausfall von Feststoffen in Pipelines.

Abb. 4.14 zeigt links im Bild das eutektische System Hexadecan – Eicosanol sowie die Vorhersage des Fest-Flüssig-Gleichgewichtverhaltens mit mod. UNIFAC (Do) und VTPR. Beide Modelle zeigen nahezu identische Vorhersageergebnisse und geben den experimentell bestimmten Verlauf der Liquiduslinie sehr gut wieder. Für das binäre System Aceton – Dodecan rechts im Bild zeigt die Vorhersage des Fest-Flüssig-Gleichgewichtes das Vorhandensein einer Mischungslücke. Die Liquiduslinie zeigt für mod. UNIFAC (Do) im Bereich des Molenbruches  $x_1$  von 0.28 bis 0.96 und für VTPR im Bereich des Molenbruches  $x_1$  von 0.39 bis 0.95 bei einer Temperatur von 260.29 K eine Steigung von null. Das System Aceton – Dodecan weist eine Mischungslücke auf, die von beiden Modellen vorhergesagt worden ist.



**Abb. 4.14:** Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagte Fest-Flüssig-Gleichgewichte.

Im nächsten Beispiel sind einige experimentell ermittelte Fest-Flüssig-Gleichgewichtsdaten [27] zusammen mit dem von VTPR vorhergesagten Verlauf für die Kombination Methan (1) –  $n$ -Alkan (2) mit steigender Kettenlänge dargestellt.



**Abb. 4.15:** Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) vorhergesagtes Fest-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten für verschiedene Methan – *n*-Alkan-Systeme.

Aus Abb. 4.15 geht deutlich hervor, dass VTPR in der Lage ist, das Fest-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten für die Kombination Methan (1) – *n*-Alkan (2) mit steigender Kettenlänge in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Daten wiederzugeben.

## 4.2 Exzessgrößen

Die Differenz der betrachteten Zustandsgröße zwischen realer und idealer Mischung  $m$  bei konstanter Temperatur und Druck wird als Exzessgröße [48] bezeichnet und kann für alle extensiven Größen nach Gl. (4.20) berechnet werden [46]:

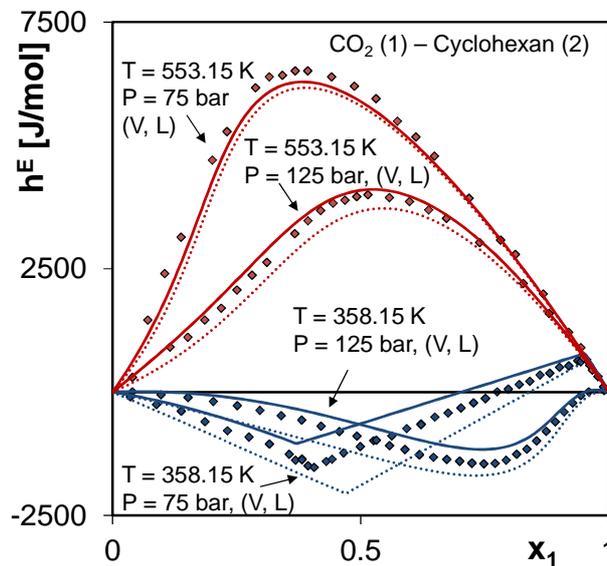
$$m^E = m - m^{id} \quad (4.20)$$

### 4.2.1 Exzessenthalpien

Bei der Mischung von reinen Stoffen entstehende Wärmeeffekte, so genannte Exzessenthalpien, sind neben der Temperatur auch vom Druck abhängig. Sie können über folgenden numerischen Ausdruck berechnet werden, wobei das Intervall  $\Delta T$  sehr klein gewählt werden muss [29]:

$$h^E = -RT^2 \frac{\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{T+\Delta T} - \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{T-\Delta T}}{2\Delta T} \quad (4.21)$$

Abb. 4.16 zeigt am Beispiel des binären Systems CO<sub>2</sub> (1) – Cyclohexan (2) die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Exzessenthalpie. Für 358.15 K und 553.15 K sind jeweils die experimentellen sowie die mit PSRK und VTPR vorhergesagten Exzessenthalpien bei 75 bar und 125 bar dargestellt, die je nach Temperatur und Druck exotherm (358.15 K / 125 bar), exotherm / endotherm (358.15 K / 75 bar) bzw. endotherm (553.15 K) verlaufen. Diese Druckabhängigkeit kann mit einer Gruppenbeitragszustandsgleichung wie VTPR oder PSRK berücksichtigt und korrekt wiedergegeben werden.



**Abb. 4.16:** Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und PSRK (---) vorhergesagte Exzessenthalpien für das System CO<sub>2</sub> (1) – Cyclohexan (2) bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

Die Exzessenthalpien bei 298 K für verschiedene Kombinationen von 1-Hexen mit aliphatischen Mono- und Bicycloverbindungen zeigt Abb. 4.17. Im Vergleich zu mod. UNIFAC (Do) stimmen die mit VTPR vorhergesagten Mischungswärmen in allen Fällen sehr gut mit den experimentellen Daten überein.

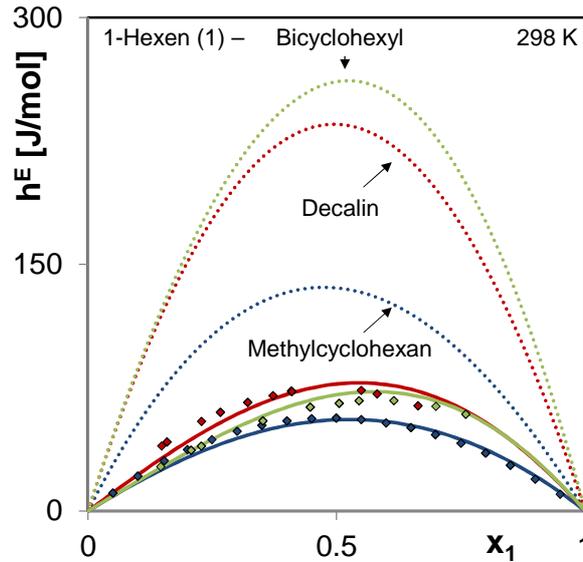


Abb. 4.17: Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagte Exzessenthalpien.

#### 4.2.2 Exzessvolumina

Das sich aus der Mischung von Reinstoffen ergebende Gesamtvolumen berechnet sich nach

$$v^E = v^{\text{Mischung}} - \sum_i x_i v_i^{\text{Reinstoff}} \quad (4.22)$$

als Differenz des Gesamtvolumens der Mischung und der Summe des Produkts aus den Einzelvolumina der reinen Stoffe und ihren Molenbrüchen. Da dieser Volumeneffekt für Flüssigkeiten relativ klein ist, sind experimentelle Daten oft mit einem vergleichsweise großen Fehler behaftet. Obwohl sie nach Gl. (4.23) Informationen über die Druckabhängigkeit der Gibbsschen Exzessenthalpie zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern liefern könnten, werden Exzessenthalpien aus diesem Grund nicht in der Anpassungsprozedur berücksichtigt, können jedoch trotzdem mit VTPR vorhergesagt werden.

$$\left( \frac{\partial g^E}{\partial P} \right)_{T,x} = v^E \quad (4.23)$$

In Abb. 4.18 ist die Druckabhängigkeit der Exzessvolumina der binären Systeme  $\text{CO}_2$  – Ethan und  $\text{CO}_2$  – Methylacetat dargestellt. Bei diesen Systemen sind vergleichsweise große Volumeneffekte zu beobachten, die mit Hilfe von VTPR für die drei möglichen Kombi-

nationen Dampf-Dampf (40 bar), Dampf-Flüssig (55 bar) und Flüssig-Flüssig (75 bar) im Falle des links dargestellten CO<sub>2</sub> – Ethan Systems in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wiedergegeben werden können. Auch für das rechts im Bild dargestellte System CO<sub>2</sub> – Methylacetat wird das Exzessvolumen sowie seine Druckabhängigkeit in nahezu perfekter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten von der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR wiedergegeben.

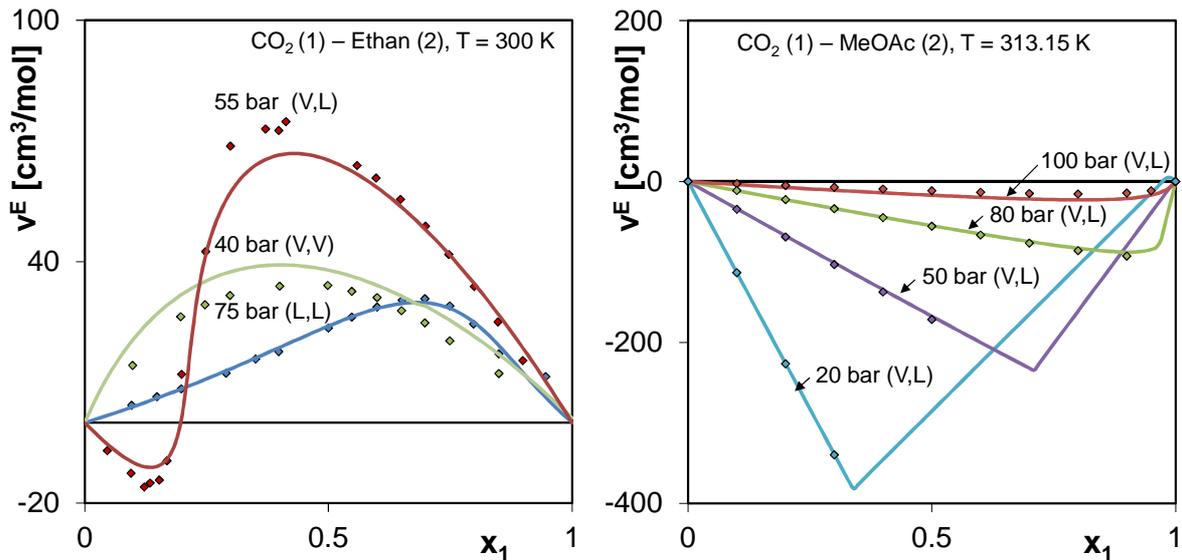


Abb. 4.18: Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) vorhergesagte Exzessvolumina bei verschiedenen Drücken.

## 5 Korrelation experimenteller Daten

Neben der herkömmlichen Anwendung als Gruppenbeitragsmethode kann VTPR auch zur Korrelation von experimentellen Daten eingesetzt werden. Dies ist immer dann interessant, wenn sich das Einsatzgebiet des Modells auf ein bestimmtes System beschränkt, für das eventuell bereits mit großem zeitlichen und finanziellen Aufwand zuverlässige experimentelle Daten gemessen worden sind. Die benötigten  $g^E$ -Informationen werden bei der Anwendung von VTPR als Korrelationsmodell nicht wie üblich aus dem Konzept der Gruppenbeiträge erhalten, sondern mit Hilfe von  $g^E$ -Modellen wie Wilson, NRTL oder UNIQUAC berechnet. Bei diesen Modellen werden die Wechselwirkungsparameter nicht an Strukturgruppen, sondern an die Komponenten angepasst. Mit derart korrelierten Wechselwirkungsparametern (Tabelle 5.1) stehen dem Anwender alle Vorteile von Zustandsgleichungen zur Verfügung.

MG m	MG n	a <sub>mn</sub> [K]	b <sub>mn</sub>	c <sub>mn</sub> [K <sup>-1</sup> ]	a <sub>nm</sub> [K]	b <sub>nm</sub>	c <sub>nm</sub> [K <sup>-1</sup> ]
Wasser	Aceton	-585.54	2.5101	1.595 · 10 <sup>-4</sup>	472.46	-0.4071	-3.607 · 10 <sup>-4</sup>

Tabelle 5.1: VTPR (UNIQUAC)-Parameter für das System Aceton – Wasser.

Abb. 5.1 und Abb. 5.2 zeigen am Beispiel des binären Systems Aceton (1) – Wasser (2) das Ergebnis der Korrelation experimenteller Daten unter Verknüpfung des VTPR-Modells mit dem  $g^E$ -Modell UNIQUAC zu VTPR (UNIQUAC).

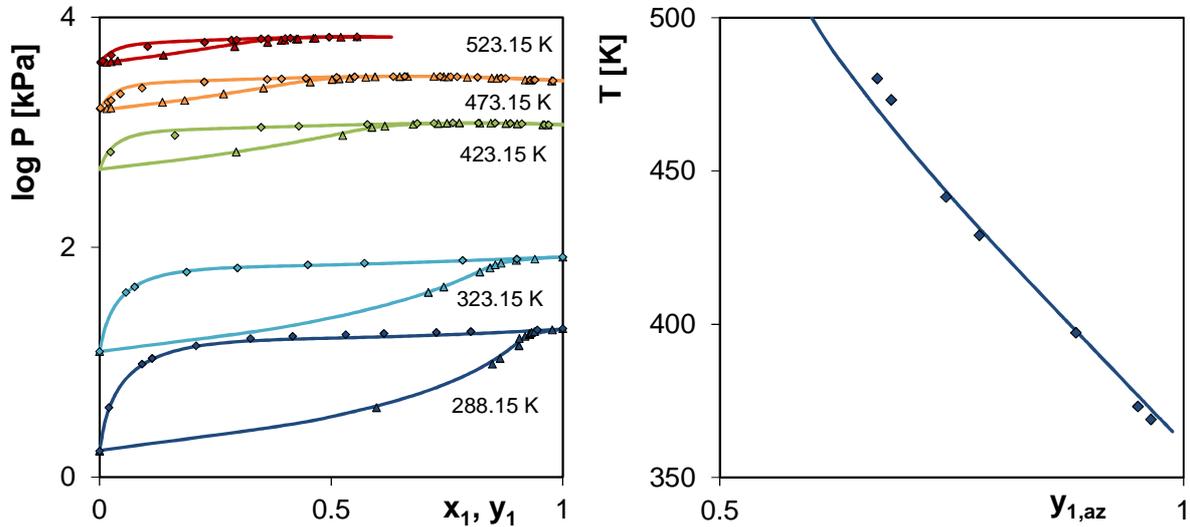


Abb. 5.1: Experimentelle Daten ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) [27] und mit VTPR (UNIQUAC) (—) korrelierte Eigenschaften des Systems Aceton (1) – Wasser (2): VLE und azeotrope Daten.

Über einen weiten Temperaturbereich werden isotherme, unter- wie überkritische Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und azeotrope Punkte ebenso wie Exzessenthalpien und Molvolumina (Abb. 5.2) in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten beschrieben.

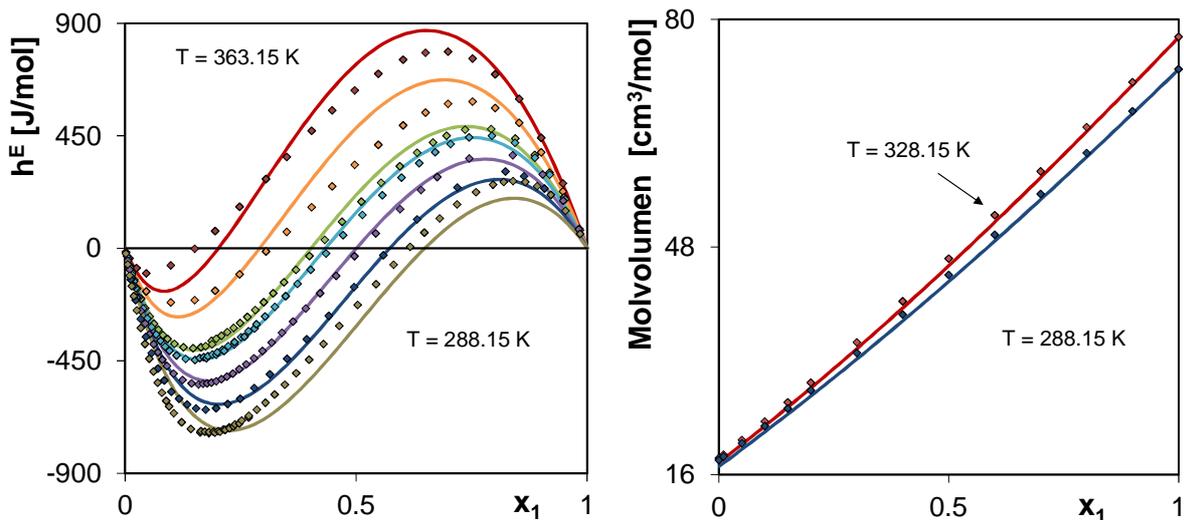


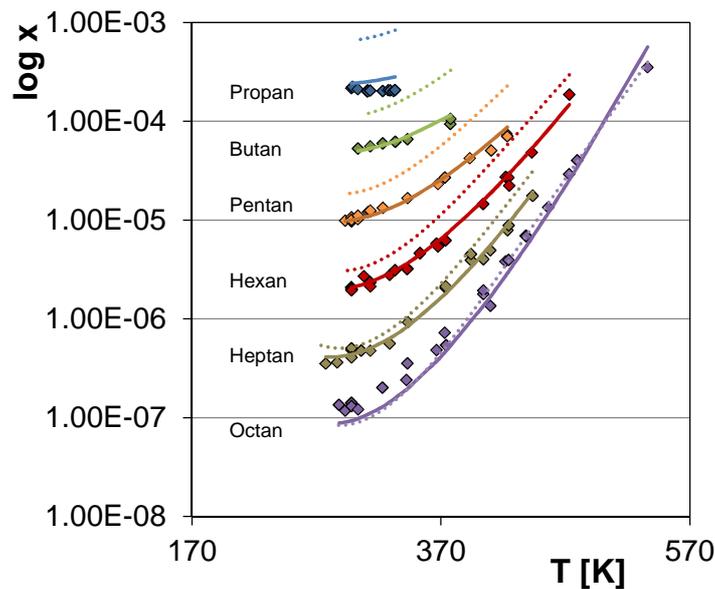
Abb. 5.2: Experimentelle Daten ( $\blacklozenge$ ) [27] und mit VTPR (UNIQUAC) (—) vorhergesagte Eigenschaften des Systems Aceton (1) – Wasser (2):  $h^E$  und Molvolumina.

## 6 Anpassung von Spezialparametern

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 [49, 50] notwendig sein, spezielle Parameter anzupassen. Für Systeme mit einer breiten Mischungslücke wie dem hier betrachteten System Wasser – Alkan ist die Löslichkeit gemäß Gl. (6.1) definiert als Kehrwert des Grenzaktivitätskoeffizienten.

$$x_{Alkan} = \frac{1}{\gamma_{Alkan,Wasser}^{\infty}} \quad (6.1)$$

Dieses Beispiel (Abb. 6.1) ist besonders aus umwelttechnischen Gesichtspunkten von Interesse und lässt sich im Planungsumfeld von Rohöl verarbeitenden Betrieben und der Schmutzwasseraufbereitung finden [51].



**Abb. 6.1:** Experimentelle Daten (♦) [27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagte Löslichkeit (Molanteil) von  $n$ -Alkanen in Wasser.

Mit Hilfe der im Anhang in Tabelle 13.14 gegebenen, speziell zur Vorhersage der Löslichkeit von  $n$ -Alkanen in Wasser angepassten Parameter kann VTPR ebenso wie mod. UNIFAC (Do) erfolgreich zur Vorhersage eingesetzt werden.

## 7 Anwendung von VTPR in der Prozessentwicklung

Im Rahmen der Vorstellung und Weiterentwicklung der volumentranslatierten Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustandsgleichung sind in der Literatur bislang zumeist binäre experimentelle Daten und ihre modellhafte Beschreibung vorgestellt worden. Dies liegt darin begründet, dass eine Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern ausschließlich an binäre Phasengleichgewichtsdaten erfolgt und damit die zuverlässige Beschreibung von Zweikomponentensystemen als Grundvoraussetzung für ein Vorhersagemodell angesehen werden kann. In der industriellen Praxis gehören jedoch in der Regel Mehrkomponentensysteme zum Produktionsalltag. Soll sich ein Vorhersagemodell für den Einsatz in der Prozessentwicklung qualifizieren, so muss es in der Lage sein, auch diesen Anforderungen gerecht zu werden. Einige denkbare Anwendungsmöglichkeiten sind in Abb. 7.1 dargestellt.

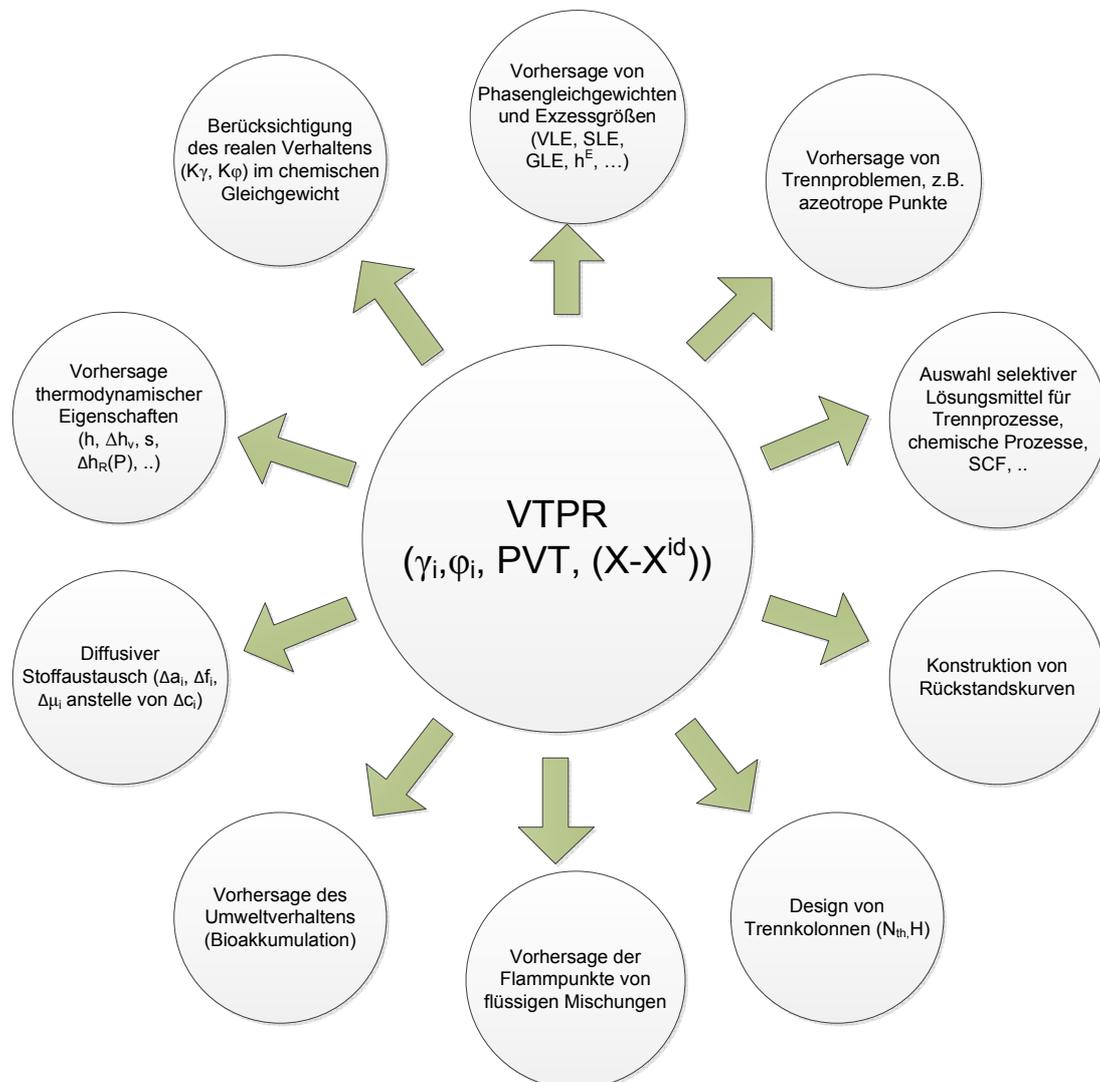


Abb. 7.1: Einsatzmöglichkeiten von VTPR in der Prozessentwicklung.

## 7.1 Das Programmpaket VTPR-PE

Die Überprüfung der Eignung von VTPR zum Einsatz in der Prozessentwicklung setzte die Entwicklung eines geeigneten Werkzeuges voraus, da ein geeignetes Programm bislang nicht verfügbar war. Als Ausgangspunkt der Entwicklung diente dabei das bereits in Abschnitt 3.1.1 in seiner Funktion als Tool zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern an binäre Phasengleichgewichts- und Exzessgrößen vorgestellte Programmpaket VTPR-PE.

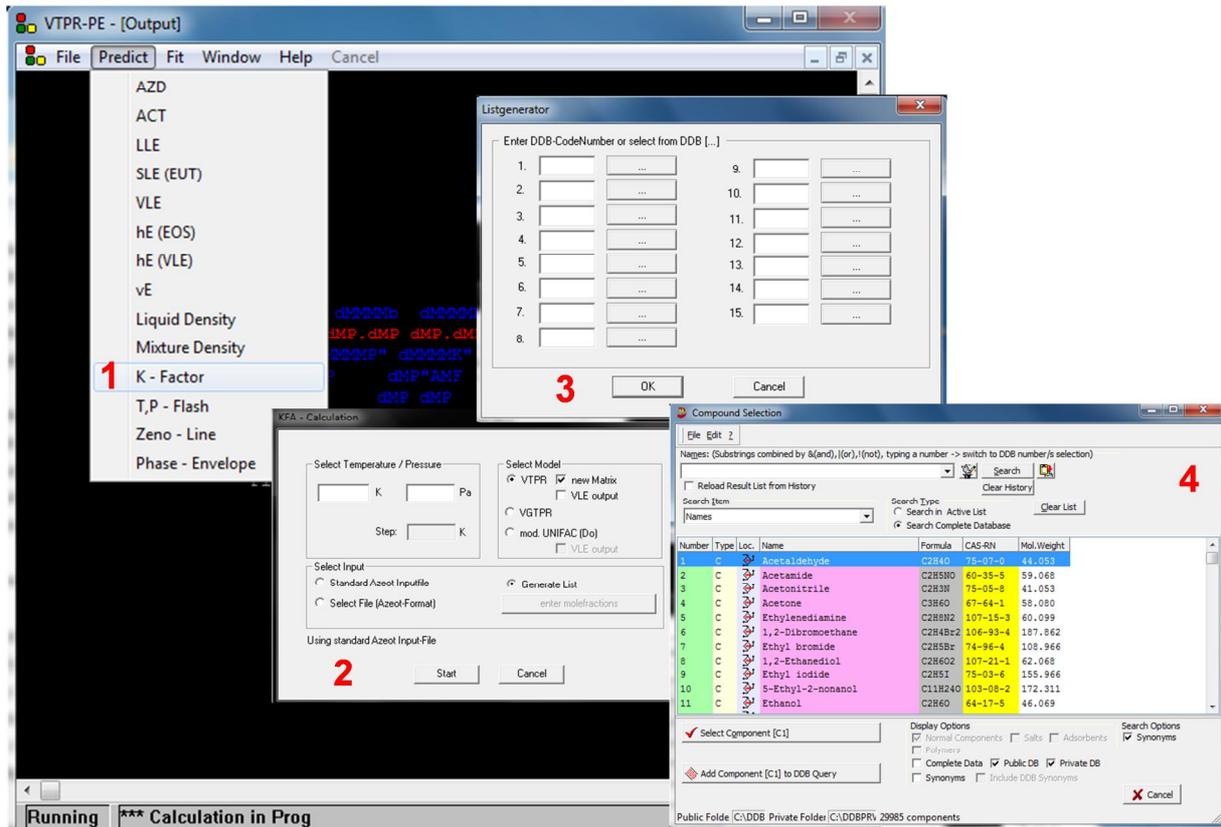


Abb. 7.2: Das Programmpaket VTPR-PE, Berechnung von Verteilungskoeffizienten.

Das um die Möglichkeit der Vorhersage von Phasengleichgewichten und Exzessgrößen erweiterte Programm ist in Abb. 7.2 dargestellt. Um das Programm kurz vorzustellen, ist aus den zur Verfügung stehenden Berechnungen die Vorhersage der K-Faktoren eines Mehrkomponentensystems als Beispiel gewählt worden. Zunächst wird aus dem Menüpunkt „Predict“ der Punkt „K-Faktor“ (1) gewählt. Es öffnet sich ein Dialogfeld (2), in dem alle zur Berechnung notwendigen Parameter wie Temperatur oder Druck, Modell und Matrix festgelegt werden können. Die Auswahl der Komponenten erfolgt über die Funktion „Generate List“. Es öffnet sich ein sogenannter „List Generator“ (3), indem entweder direkt die Komponentennummern der Dortmunder Datenbank eingegeben oder über die Schaltfläche „...“ direkt in

der Datenbank über einen COM-Server Aufruf gesucht werden kann. Derzeit ist die maximal mögliche Zahl der zu berücksichtigenden Komponenten auf 15 begrenzt. Eine Erweiterung ist bei Bedarf jedoch problemlos möglich.

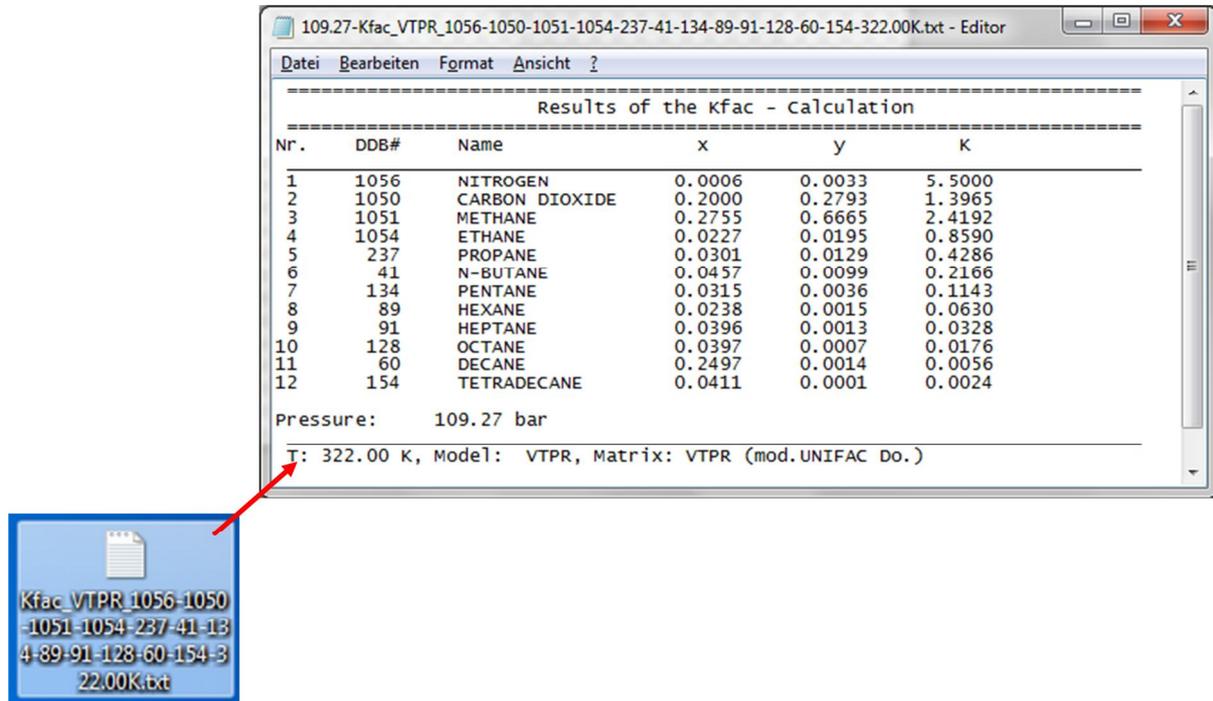


Abb. 7.3: Ausgabe von Rechenergebnissen.

Die Ergebnisse einer Vorhersage werden in eine Textdatei geschrieben. Ihr Name setzt sich aus der berechneten Größe, dem Modell, den Komponenten sowie der Temperatur zusammen. Der Dateiinhalt selbst besteht aus einer detaillierten Darstellung der Rechenergebnisse. Für einige Vorhersagen werden zusätzliche Informationen in grafischer Form ausgegeben und abgespeichert. Als Beispiele sei kurz auf die Topologiekarten ternärer Systeme verwiesen, auf die im weiteren Verlauf noch detailliert eingegangen wird.

### 7.1.1 Vorhersage azeotroper Punkte in Mehrkomponentensystemen

Eine sehr genaue Charakterisierung von azeotropen Punkten besonders in Mehrkomponentensysteme ist sowohl mit Gruppenbeitragsmethoden als auch mit Gruppenbeitragszustandsgleichungen möglich. Tabelle 7.1 zeigt die Vorhersageergebnisse der azeotropen Punkte sowie ihrer Eigenschaften für das ternäre System Benzol (1) – Ethanol (2) – *n*-Heptan (3) mit VTPR und mod. UNIFAC (Do) im Vergleich zu den aus der Dortmunder Datenbank

entnommenen experimentellen Daten. Wie der Tabelle entnommen werden kann, sind beide Modelle in der Lage, die in dem Mehrkomponentensystem auftretenden Trennprobleme zu erkennen und in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten zu beschreiben.

System	Art	T [K]	Experimentell*		VTPR		mod. UNIFAC (Do)	
			P [kPa]	y <sub>1,az</sub>	P [kPa]	y <sub>1,az</sub>	P [kPa]	y <sub>1,az</sub>
1 – 2	hom. Pmax	303.15	21.31	0.668	21.22	0.6673	21.1	0.6721
1 – 3	hom. Pmax	307.35	19.812	0.9842	19.12	0.9838	19.11	0.9956
2 – 3	hom. Pmax	303.15	16.212	0.555	16.23	0.5445	16.32	0.552
1 – 2 – 3	hom. Pmax	303.46	21.18	0.6052	21.6	0.619	21.46	0.6267

**Tabelle 7.1:** Experimentelle [\*: 27] und mit VTPR und mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte azeotrope Punkte im ternären System Benzol (1) – Ethanol (2) – *n*-Heptan (3).

Anders als Gruppenbeitragsmethoden sind Gruppenbeitragszustandsgleichungen auch in der Lage, Eigenschaften von Gasgemischen zu beschreiben. Damit eignen sich Gruppenbeitragszustandsgleichung beispielsweise auch für die Anwendung im Bereich der Klima- und Kältetechnik. Tabelle 7.2 zeigt die mit VTPR vorhergesagten azeotropen Punkte des quaternären Systems CO<sub>2</sub> (1) – Ethan (2) – H<sub>2</sub>S (3) – Propan (4) bei 266.5 K im Vergleich zu den der Dortmunder Datenbank entnommenen experimentellen Daten.

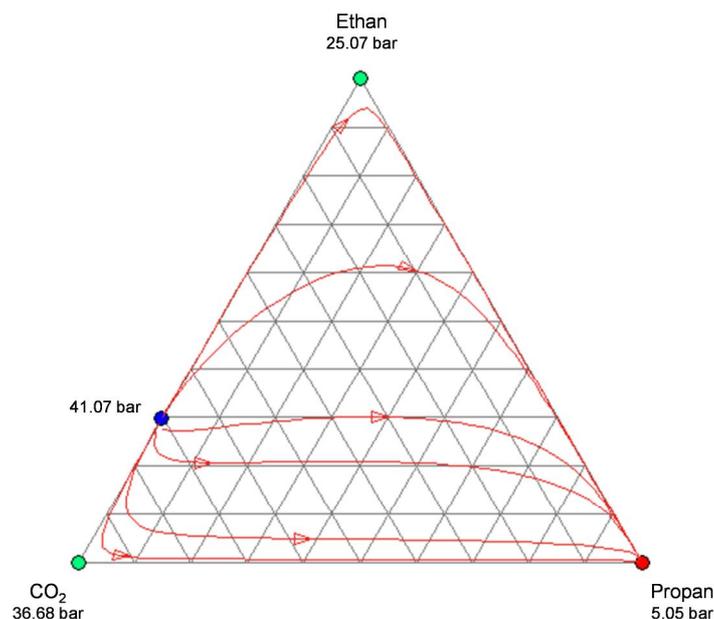
System	Art	T [K]	Experimentell*		VTPR	
			P [kPa]	y <sub>1,az</sub>	P [kPa]	y <sub>1,az</sub>
1 – 2	hom. Pmax	266.6	33.27	0.67	33.36	0.6888
1 – 3	kein					
1 – 4	kein					
2 – 3	hom. Pmax	266.5	20.68	0.896	20.49	0.9034
2 – 4	kein					
3 – 4	hom. Pmax	266.5	n.a.	0.83	9.03	0.8248
1 – 2 – 3	kein				n.a.	
1 – 2 – 4	kein				n.a.	
1 – 3 – 4	kein				n.a.	
2 – 3 – 4	kein				n.a.	
1 – 2 – 3 – 4	kein				n.a.	

**Tabelle 7.2** Experimentelle [\*: 27] und mit VTPR vorhergesagte azeotrope Punkte im quaternären System CO<sub>2</sub> (1) – Ethan (2) – H<sub>2</sub>S (3) – Propan (4) bei 266.5 K.

Alle in dem Vierkomponentensystem auftretenden, binären Druckmaximumazeotrope wurden von VTPR gefunden. Die vorhergesagten Eigenschaften der einzelnen azeotropen Punkte stimmen dabei sehr gut mit den experimentell ermittelten Daten zu Druck und Dampfphasenzusammensetzung überein.

### 7.1.2 Vorhersage der Topologie ternärer Systeme mit VTPR

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 auf Grund ihrer verschiedenen Vorteile den größten Anteil an den durchgeführten Stofftrennungen hat. So ist besonders bei der Synthese der Trennprozesse erhöhte Sorgfalt erforderlich, 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 [52]. 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.



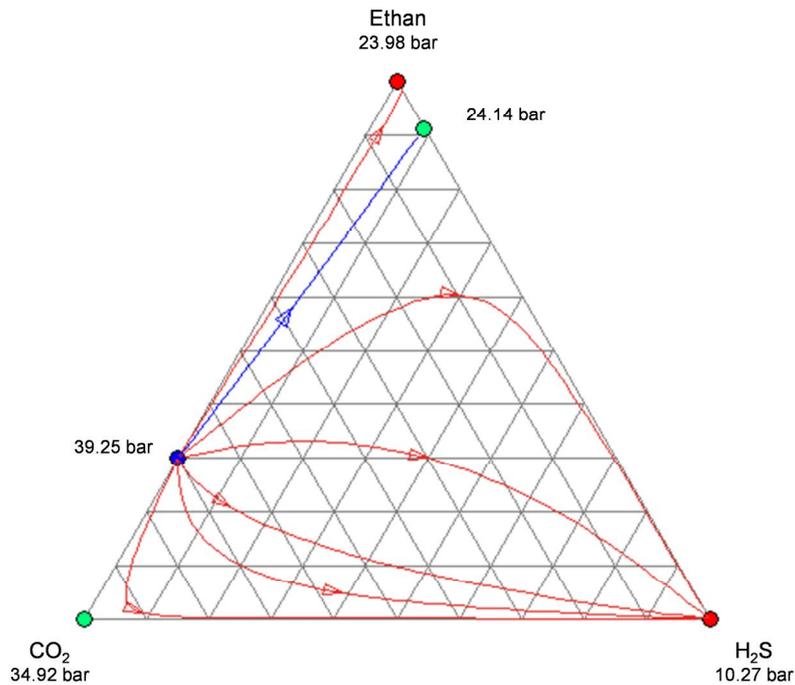
**Abb. 7.4:** Mit VTPR berechnete Topologie des ternären Systems CO<sub>2</sub> – Ethan – Propan bei 275 K.  
 (→): Rückstandskurven, (—): Grenzdestillationslinien, (●): stabiler Punkt, (●): Sattelpunkt, (●): instabiler Punkt.

Das in Abb. 7.4 dargestellte System CO<sub>2</sub> – Ethan – Propan zeigt bei 275K einen instabilen Punkt in Form eines binären Druckmaximumazeotrops zwischen CO<sub>2</sub> und Ethan. Die reinen Komponenten Ethan und CO<sub>2</sub> bilden jeweils Sattelpunkte. Propan als einziger stabiler Punkt in dem System ist der Endpunkt aller vom azeotropen Punkt ausgehender Rückstandskurven. Rückstandskurven haben singuläre Punkte als Start- und Endpunkte, wobei die Endpunkte stets von stabilen Knoten gebildet werden und sowohl Reinstoffe als auch Azeotrope sein können. Sie geben den Konzentrationsverlauf bei einer offenen Verdampfung wieder und werden allgemein durch folgendes Differential beschrieben:

$$\frac{dx}{d\xi} = x_i - y_i \quad (7.1)$$

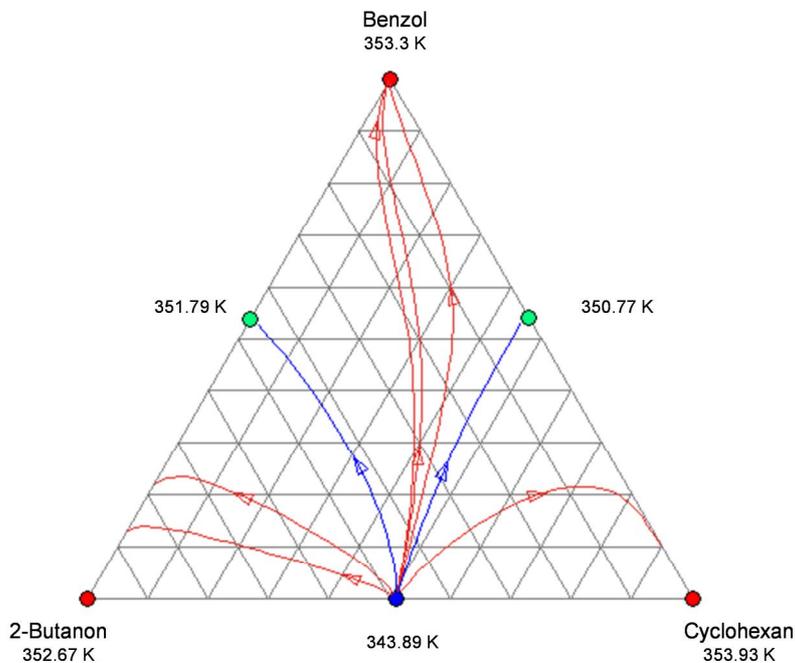
Dabei stellt  $\xi$  die dimensionslose Zeit dar. Da eine Integration sowohl vor- als auch rückwärts möglich ist, kann eine Rückstandskurve von jeder erdenklichen Zusammensetzung ausgehend berechnet werden. Für die Berechnung einer unbekanntenen Kurvenform mit bekannten Startwerten mittels einer Differentialgleichung ist eine explizite Funktion notwendig, die den Zustand des Systems zu einem späteren Zeitpunkt aus dem aktuellen Zustand berechnen kann. Hier kommt das Verfahren nach Runge-Kutta-Gill [53, 54] als Runge-Kutta Methode vierter Ordnung zur Anwendung, das sich durch eine gute Beschreibung der Kurvenkrümmung und numerische Stabilität auszeichnet.

Das ternäre System CO<sub>2</sub> – Ethan – H<sub>2</sub>S bei 273.15 K bildet jeweils ein binäres Druckmaximumazeotrop zwischen CO<sub>2</sub> und Ethan sowie Ethan und H<sub>2</sub>S aus. In diesem System tritt eine Grenzdestillationslinie auf. Sie verbindet den instabilen azeotropen Punkt zwischen CO<sub>2</sub> und Ethan mit dem azeotropen Punkt zwischen Ethan und H<sub>2</sub>S, welcher einen Sattelpunkt darstellt. Eine Grenzdestillationslinie stellt im dreidimensionalen Raum einen Bergrücken bzw. ein Tal dar. Sie unterteilt ein Gemisch in Destillationsbereiche, die immer aus einem stabilen und einem instabilen Knoten bestehen und durch Rektifikation nicht überwunden werden können.



**Abb. 7.5:** Mit VTPR berechnete Topologie des ternären Systems  $\text{CO}_2$  – Ethanol –  $\text{H}_2\text{S}$  bei 273.15 K.  
 (→): Rückstandskurven, (—): Grenzdestillationslinien, (●): stabiler Punkt, (●): Sattelpunkt, (●): instabiler Punkt.

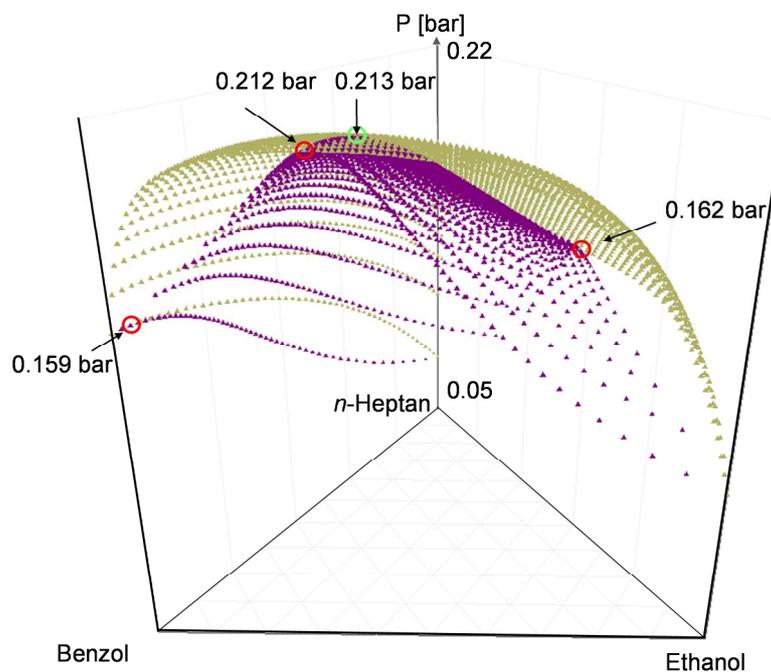
Eine etwas komplexere Topologie zeigt das in Abb. 7.6 dargestellte System Cyclohexan – Benzol – 2-Butanon bei 275 K. Hier bildet jedes einzelne der drei binären Systeme ein Azeotrop aus. Folglich wird das ternäre Gemisch durch zwei Grenzdestillationslinien in insgesamt drei Destillationsbereiche unterteilt.



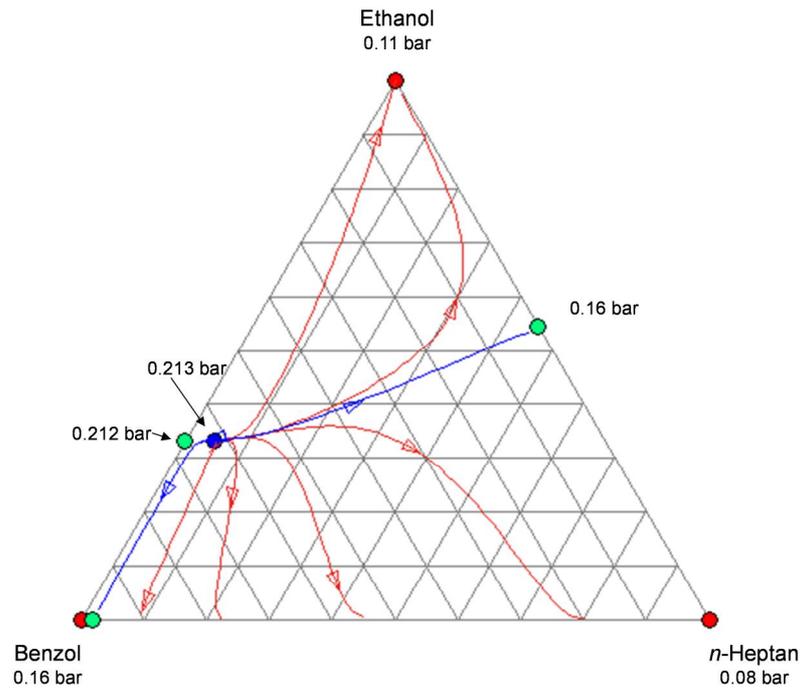
**Abb. 7.6:** Mit VTPR berechnete Topologie des ternären Systems Cyclohexan – Benzol – 2-Butanon bei 1 atm.  
 (→): Rückstandskurven, (—): Grenzdestillationslinien, (●): stabiler Punkt, (●): Sattelpunkt, (●): instabiler Punkt.

### 7.1.3 Vorhersage ternärer Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

Die Berechnung des zu der bereits in Abschnitt 7.1.1 vorgestellten Vorhersage azeotroper Daten von Mehrkomponentensystemen gehörende Dampf-Flüssig-Gleichgewichts des Systems Benzol (1) – Ethanol (2) – *n*-Heptan (3) bei 303.15 K wurde ebenfalls mit VTPR durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abb. 7.7 in Form eines Pxy(T) - Diagramms dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass neben den drei binären azeotropen Punkten auch das ternäre Azeotrop in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten und der Vorhersage mit mod. UNIFAC (Do) wiedergegeben wird (Tabelle 7.1). Gut zu erkennen ist hier auch die Grenzdestillationslinie in Form eines Bergrückens, die vom binären Azeotrop Benzol – Ethanol über das ternäre Azeotrop Benzol – Ethanol – *n*-Heptan zum binären Azeotrop Ethanol – *n*-Heptan verläuft. Die zweite Grenzdestillationslinie zwischen den azeotropen Punkten Benzol - Ethanol und Benzol – *n*-Heptan ist ebenfalls vorhanden, in ihrer Ausprägung jedoch nicht ganz so deutlich. Die sich daraus ergebenden Destillationsfelder sind die entsprechenden Flanken. Die aus Abb. 7.7 gewonnenen Erkenntnisse zur Systemtopologie lassen sich in der ebenfalls mit VTPR berechneten Topologiekarte (Abb. 7.8) wiederfinden.

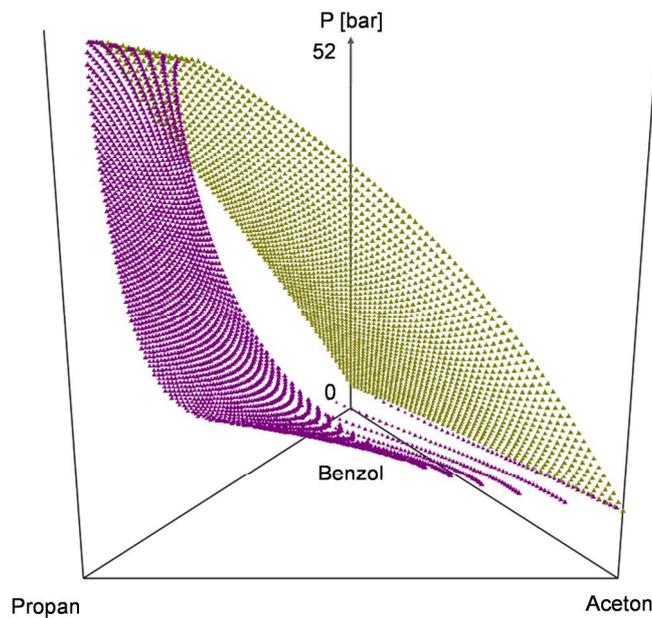


**Abb. 7.7:** Mit VTPR vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Benzol (1) – Ethanol (2) – *n*-Heptan (3) bei 303.15 K. ○ = binäres Azeotrop, ○ = ternäres Azeotrop.



**Abb. 7.8:** Mit VTPR vorhergesagte Topologie des Systems Benzol (1) – Ethanol (2) – *n*-Heptan (3) bei 303.15 K.  
 (→): Rückstandskurven, (—): Grenzdestillationslinien, (●): stabiler Punkt, (●): Sattelpunkt, (●): instabiler Punkt.

Selbstverständlich sind auch bei höheren überkritischen Systemen Vorhersagen des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhaltens möglich. Abb. 7.9 zeigt dies am Beispiel des ternären Systems Benzol – Aceton – Propan bei 400 K ( $T_{kr}$  Propan = 369.95 K).



**Abb. 7.9:** Mit VTPR vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Benzol – Aceton – Propan bei 400 K.

### 7.1.4 Auswahl von Entrainern

Die rektifikative Trennung azeotroper Gemische ( $\alpha_{12} = 1$ ) bzw. von Gemischen aus Komponenten mit sehr ähnlichen Siedepunkten ( $\alpha_{12} \approx 1$ ) 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 Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR nun erstmals auch bei Gasgemischen auftretende Trennprobleme berücksichtigt werden. Diese finden sich zum Beispiel in der tertiären Erdölförderung, bei der Aufarbeitung von Erdgas oder der Darstellung von synthetischem Erdgas. In allen genannten Beispielen muss eine Trennung des azeotropen Systems Kohlendioxid – Ethan durchgeführt werden. VTPR zeigt, dass durch die Zugabe von 80 mol-% Propan bzw. Butan zu dem System  $\text{CO}_2$  – Ethan die relative Flüchtigkeit von  $\text{CO}_2$  steigt und so das Azeotrop gebrochen werden kann [55].

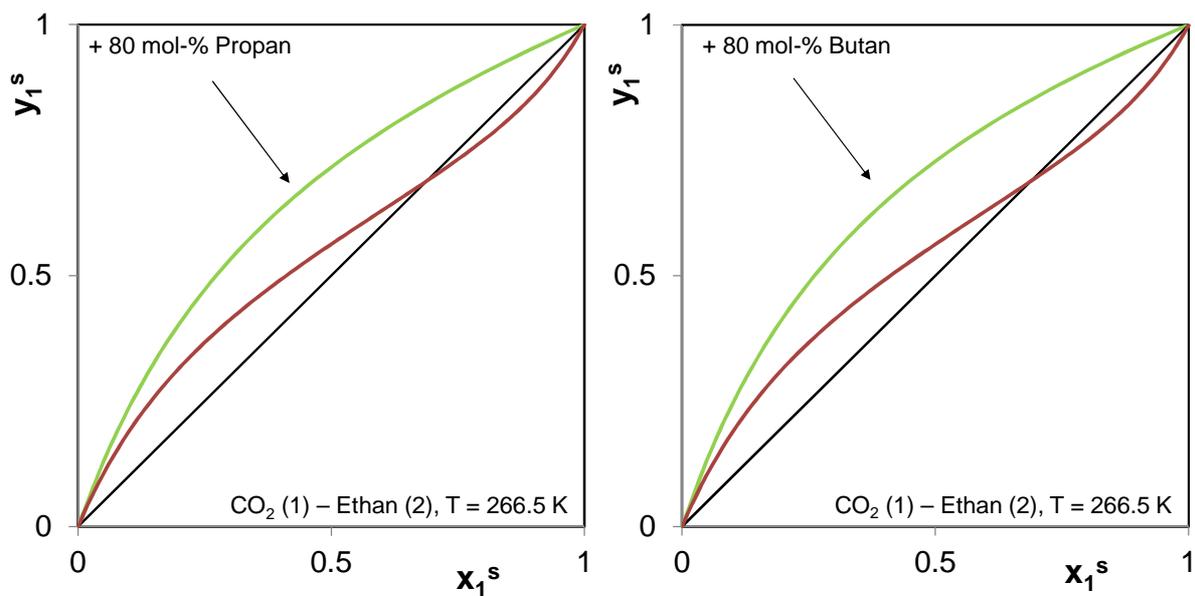


Abb. 7.10: Mit VTPR vorhergesagtes Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten von  $\text{CO}_2$ -Ethan (—) und unter Zugabe von 80 mol-% Propan bzw. Butan auf lösungsmittelfreier Basis (—).

### 7.1.5 Beschreibung der Verteilungskoeffizienten von Multikomponentensystemen

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit von VTPR im Bereich der erdölverarbeitenden Industrie besteht in der Vorhersage der Verteilungskoeffizienten von Mehrkomponentensystemen.

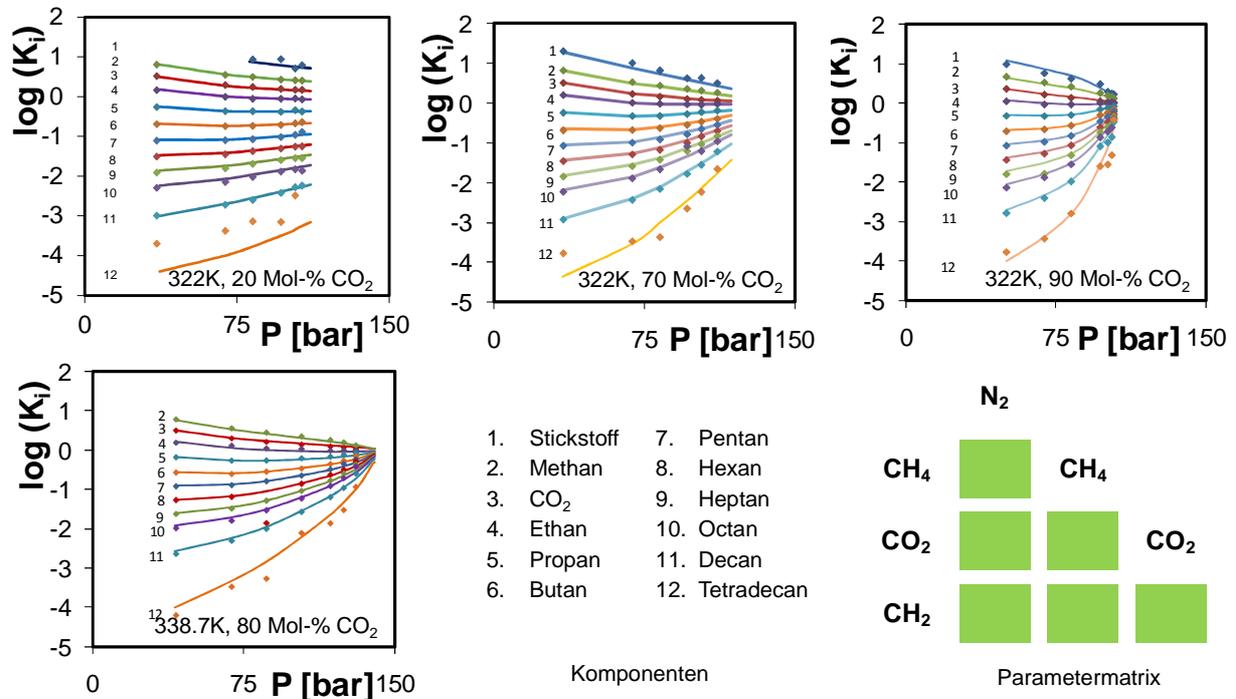


Abb. 7.11: Experimentelle (♦) [27] und mit VTPR vorhergesagte (—) Verteilungskoeffizienten für ein synthetisches Rohöl.

In Abb. 7.11 sind die nach Gleichung (7.2) berechneten K-Faktoren für ein aus 12 Komponenten bestehendes, synthetisches Rohöl dargestellt.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (7.2)$$

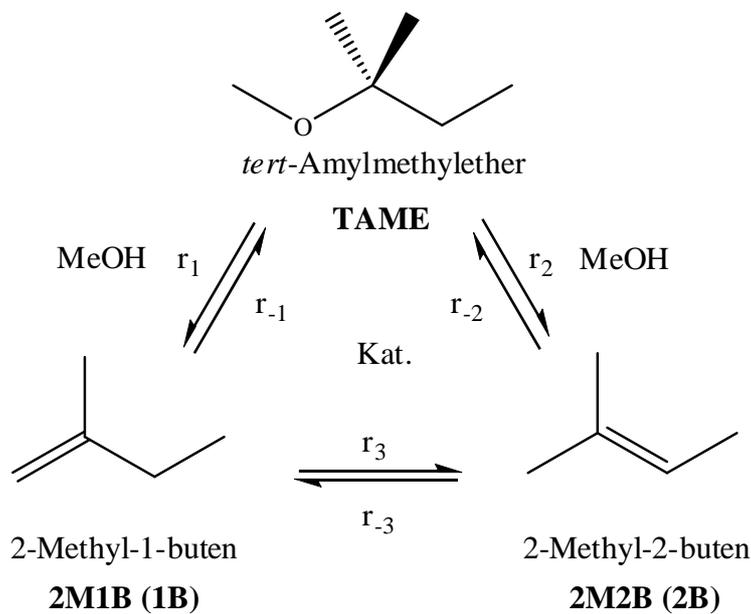
Die Punkte stellen die experimentell ermittelten [27], die Linien die mit VTPR vorhergesagten Verteilungskoeffizienten bei den jeweiligen Bedingungen dar. Auch im Fall des hier dargestellten Multikomponentensystems liefert VTPR eine sehr gute Vorhersage der experimentell bestimmten K-Faktoren, wobei nur die Gruppenwechselwirkungsparameter zwischen vier Hauptgruppen 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.

### 7.1.6 Berechnung chemischer Gleichgewichte

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

$$K = K_x \cdot K_\gamma \quad (7.3)$$

wobei das reale Verhalten durch  $K_\gamma$  berücksichtigt wird. Als Beispielreaktion wird die in Abb. 7.12 dargestellte, säurekatalysierte, heterogene Spaltung von tert.-Amyl-Methyl-Ether (TAME) zu 2-Methyl-1-buten und 2-Methyl-2-Buten untersucht. Als Katalysator wird das granuliert, makroporöse Ionenaustauscherharz Amberlyst 36 verwendet [56].



**Abb. 7.12:** Reaktionsschema der TAME-Synthese [57] und Spaltung [58].

Der experimentell ermittelte und mit VTPR, mod. UNIFAC (Do) sowie unter Annahme eines idealen Verhaltens vorhergesagte Gleichgewichtsumsatz der TAME – Spaltung in dem Temperaturbereich von 300 K bis 370 K ist in Abb. 7.13 dargestellt.

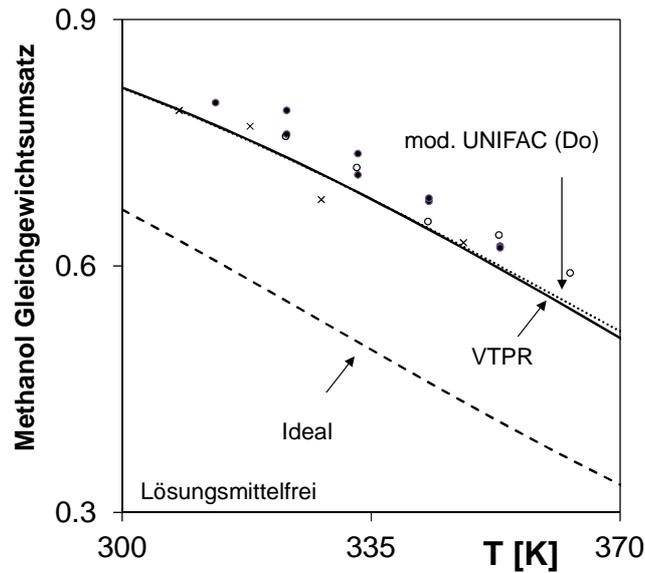


Abb. 7.13: Experimentelle (● [56], ○ [59], x [60]) und mit VTPR, mod. UNIFAC (Do) sowie unter Annahme idealen Verhaltens berechnete Gleichgewichtsumsätze für die TAME-Spaltung im Temperaturbereich von 300 K – 370 K.

Die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR liefert hier für die Beschreibung der Gleichgewichtsumsätze ebenso gute Ergebnisse wie die Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do).

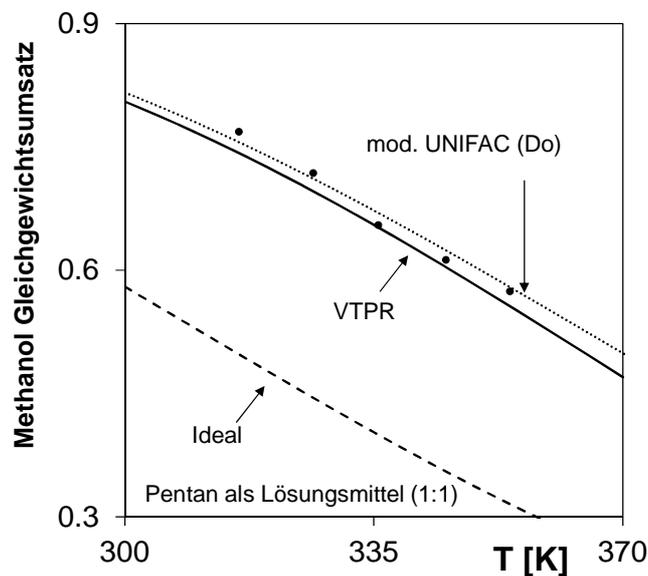


Abb. 7.14: Experimentelle (● [61]) und mit VTPR, mod. UNIFAC (Do) sowie unter Annahme idealen Verhaltens berechnete Gleichgewichtsumsätze für die TAME-Spaltung im Temperaturbereich von 300 K – 370 K in Anwesenheit von *n*-Pentan als inertes Lösungsmittel (1:1).

Abb. 7.14 zeigt experimentell ermittelte Daten im Vergleich zu vorhergesagten Gleichgewichtsumsätzen der TAME-Spaltung in Anwesenheit von *n*-Pentan als inertes Lösungsmittel im Verhältnis 1:1. Auch hier liefern VTPR sowie mod. UNIFAC (Do) nahezu identische

Vorhersagen, die sehr gut mit den experimentell bestimmten Daten übereinstimmen. Vergleicht man die in Abb. 7.13 und Abb. 7.14 dargestellten Gleichgewichtsumsätze, so wird deutlich, dass der nach dem Prinzip von Le Chatelier zu einem geringeren Gleichgewichtsumsatz führende Verdünnungseffekt durch  $K_\gamma$  kompensiert wird.

### 7.1.7 Auslegung von Extraktion und Heteroazeotroprektifikation

Sowohl die extraktive Stofftrennung als auch die Heteroazeotroprektifikation basieren auf der Tatsache, dass sich ein stark real verhaltendes Stoffgemisch unter bestimmten Umständen entmischen und in mehrere miteinander im Gleichgewicht stehende Phasen zerfallen kann. 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.

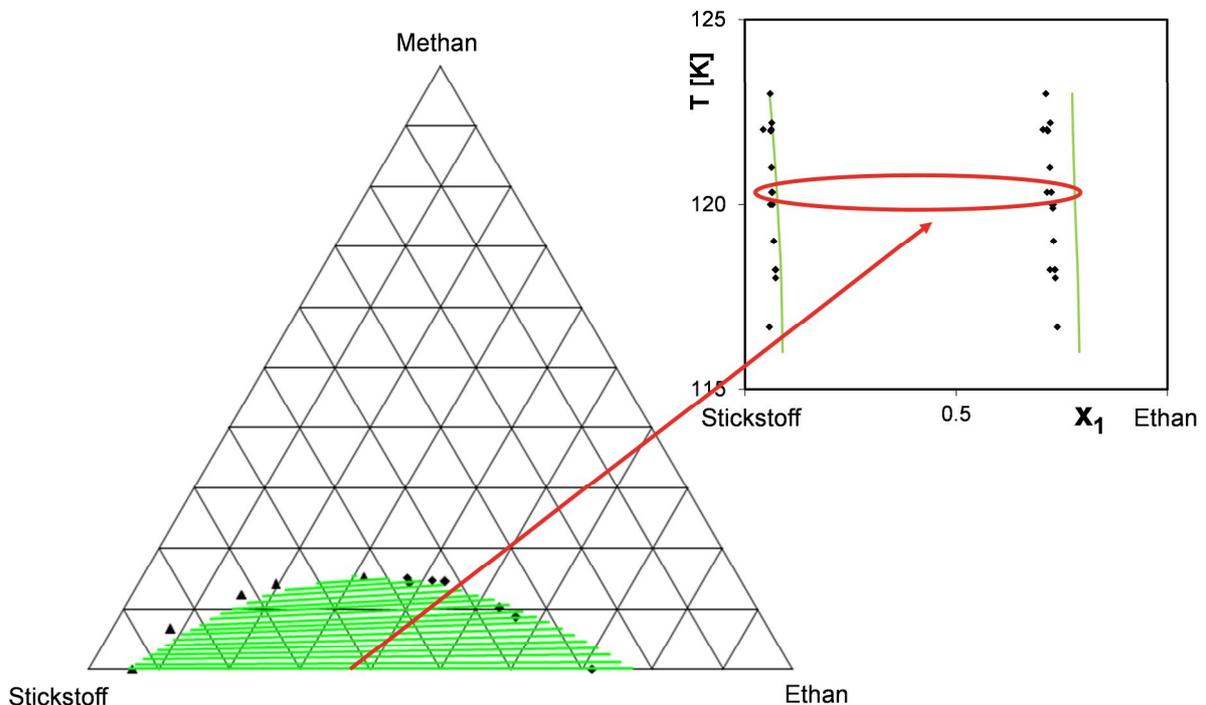


Abb. 7.15: Experimentelle ( $\blacklozenge$ ) [27] und mit VTPR (—) vorhergesagte LLE's des ternären Systems Stickstoff – Methan – Ethan bei 122 K.

Wie Abb. 7.16 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.

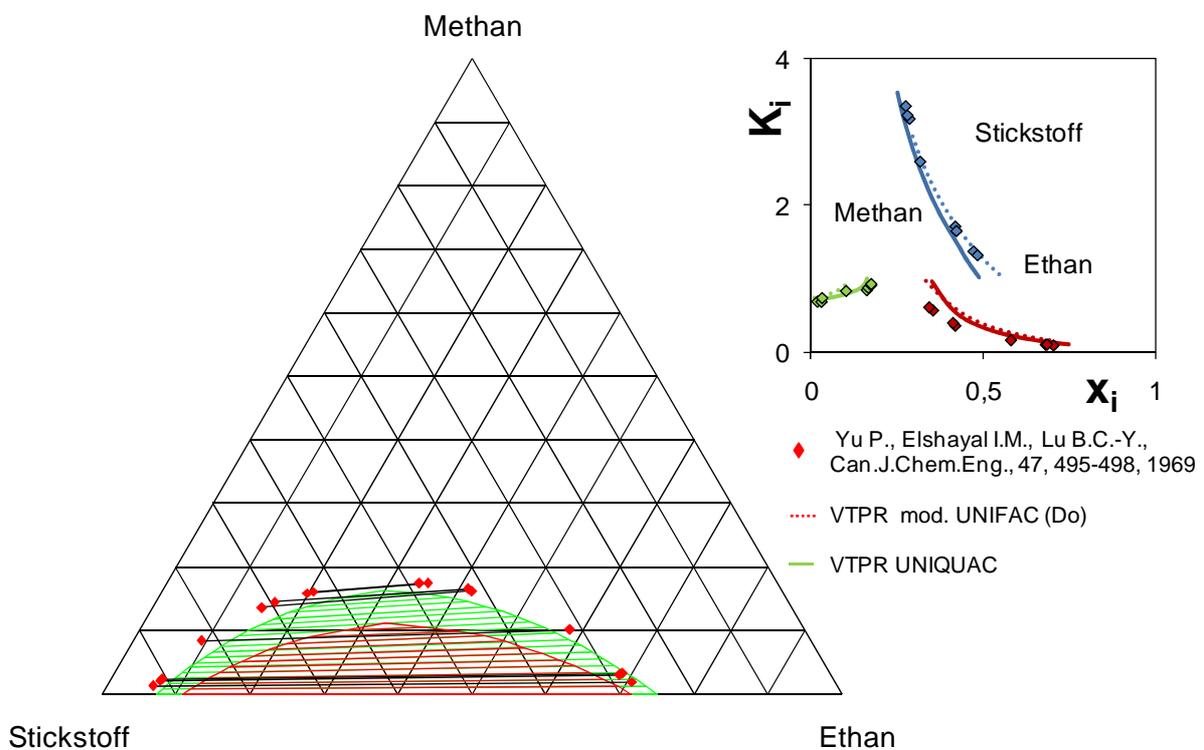


Abb. 7.16: : Experimentelle (♦) [27] und mit VTPR (→) und VTPR UNIQUAC (←) vorhergesagtes LLE und K-Faktoren des ternären Systems Stickstoff – Methan – Ethan bei 115 K.

### 7.1.8 Konstruktion von Phase Envelopes

Phase Envelopes oder P/T – Kurven spielen besonders in der Öl und Gas verarbeitenden Industrie eine wichtige Rolle [62, 63, 64]. Die Fischer-Tropsch-Synthese [65] als bedeutende Reaktion zur Herstellung von GtL-Kraftstoffen liefert als typisches Produkt flüssige Aliphaten, die beispielsweise als sauber verbrennender Ersatz für fossilen Diesel eingesetzt werden können. Je nach Reaktionsbedingungen beinhaltet das Rohprodukt jedoch zusätzlich

Paraffine, Alkene und Alkohole, die von den gewünschten Aliphaten abgetrennt werden müssen. Für die Synthese und Auslegung dieser Trennoperationen liefern Phase Envelopes wichtige Informationen.

Abb. 7.17 zeigt eine P/T – Kurve des ternären Systems Methan – Ethan – Propan. An diesem Beispiel soll kurz erklärt werden, welche prozesstechnisch relevanten Informationen sich aus den Phasen Envelopes ergeben.

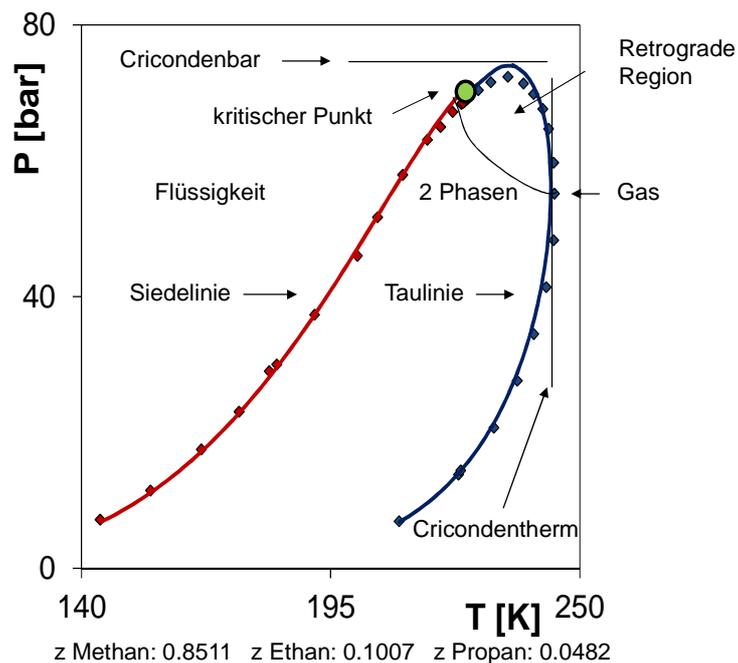


Abb. 7.17: Experimentelle (♦) [27] und mit VTPR vorhergesagte (—) P/T-Kurve für das System Methan – Ethan – Propan.

Die rot dargestellte Siedelinie trennt die flüssige Phase vom Zweiphasengebiet. Sie endet im kritischen Punkt. An der blauen Taulinie geht das Zweiphasengebiet in die Gasphase über. Auch die Taulinie endet im kritischen Punkt. Die Cricondenbare (critical condensation pressure) gibt den maximal möglichen Druck an, bei dem die Existenz einer Flüssigkeit möglich ist. Analog gibt die Cricodentherme (critical condensation temperature) die höchstmögliche Temperatur an, bei der die Koexistenz von miteinander im Gleichgewicht stehender Dampf- und Flüssigphase möglich ist. Als retrograde Region wird der Bereich innerhalb der P/T - Kurve bezeichnet, in dem durch Temperaturerhöhung bzw. Druckerniedrigung eine Kondensation herbeigeführt werden kann. Sie wird durch die Retrograde begrenzt, die den kritischen Punkt mit dem Berührungspunkt der Cricodentherme mit der Taulinie verbindet [66].

Eine möglichst genaue Vorhersage von P/T-Kurven ist zum Beispiel für die Auslegung und Optimierung der Pipelines von Offshore-Anlagen unerlässlich. Hier muss zur Vermeidung von Kondensationseffekten in den Pipelines das Rohgas oberhalb der Cricondenbare transportiert werden. In der onshore Verarbeitung dagegen ist das Wissen um die Cricondentherme zum Erreichen der notwendigen Qualität des Produktes Gas unerlässlich. Ein weiteres Einsatzgebiet für Phase Envelopes stellt die Klimatechnik dar. Hier kommt es darauf an, die Temperatur soweit zu erniedrigen, dass sich das System ausgehend von dem Zweiphasengebiet so dicht wie möglich der Siedelinie nähert. So kann ein Maximum an Flüssigkeit produziert werden.

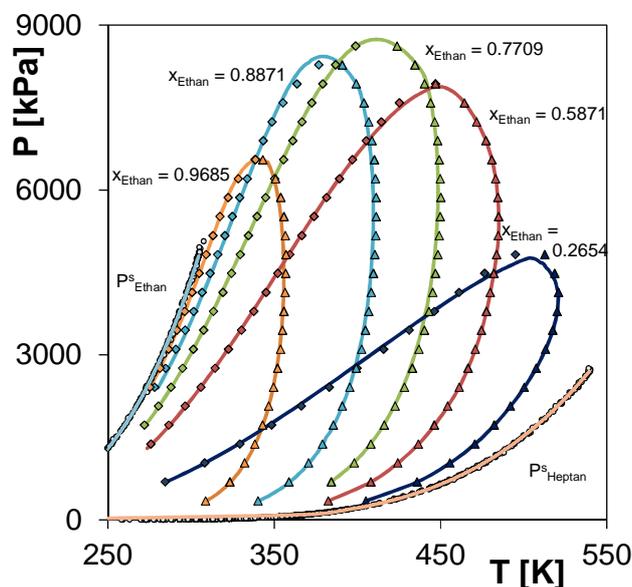


Abb. 7.18: Experimentelle ( $\blacklozenge$ ) [27] und mit VTPR vorhergesagte ( $\rightarrow$ ) P/T-Kurve für das System Ethan – Heptan.

Abb. 7.18 zeigt ein weiteres Beispiel für die Vorhersage von P/T-Kurven mit VTPR. Hier sind zwischen den experimentell ermittelten und mit VTPR vorhergesagten Dampfdrücken der reinen Stoffe Ethan und Heptan experimentell ermittelten und mit VTPR vorhergesagten P/T-Kurven verschiedener Zusammensetzungen des binären Systems dargestellt, für deren Berechnung keinerlei Gruppenwechselwirkungsparameter benötigt werden. Auch hier stimmen Modell und Experiment sehr gut miteinander überein.

### 7.1.9 Beschreibung physikalischer Absorptionsvorgänge

Ein weit verbreitetes, auf physikalischen Absorptionsvorgängen basierendes Verfahren ist die von Linde entwickelte und in Zusammenarbeit mit Lurgi weiterentwickelte Rectisol-Wäsche [67]. Mittels Methanol als organisches Lösungsmittel wird hier bei tiefen Temperaturen (typischerweise 233.15 K) zum Beispiel Erdgas vor der Dampfreformierung bis auf einen Restanteil von wenigen ppm gleichzeitig oder selektiv von Sauer gasen gereinigt [68]. Möglich wird dies aufgrund der deutlich unterschiedlichen Löslichkeiten von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  in Methanol. Die resultierenden Sauer gasströme können zum Beispiel im Claus-Prozess zur Gewinnung reinen Schwefels ( $\text{H}_2\text{S}$ ) oder für sekundäre Ölfördertechniken und die Harnstoffproduktion ( $\text{CO}_2$ ) eingesetzt werden. Die Vorteile des Rectisol – Verfahrens liegen in der Verwendung von Methanol als breit verfügbares und preiswertes Waschmittel, der Flexibilität des Verfahrens sowie seiner Wirtschaftlichkeit. So ist seine Anwendung häufig in Kombination mit nachgeschalteten Kälteprozessen wie der Flüssigstickstoffwäsche zur Eduktaufbereitung der Ammoniaksynthese zu finden.

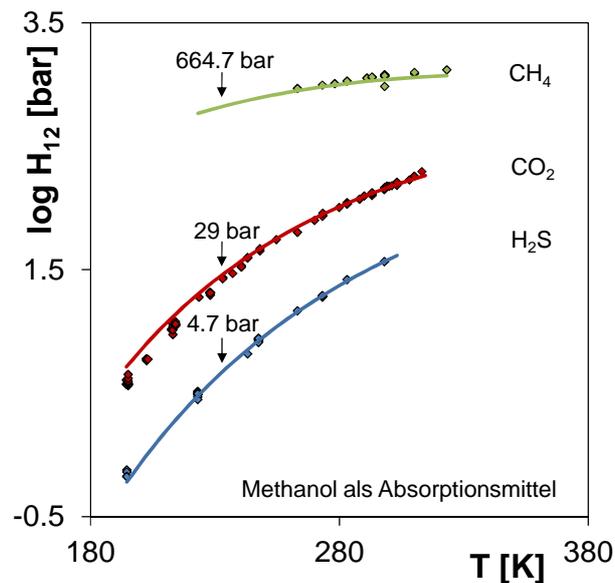


Abb. 7.19: Experimentelle (♦) [27] und mit VTPR vorhergesagte (—) Henry-Koeffizienten für  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  in Methanol.

Abb. 7.19 zeigt experimentell bestimmte und mit VTPR vorhergesagte Henry-Koeffizienten von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  in Methanol im Temperaturbereich von 200 K bis 323 K. Die vorhergesagten Henry-Koeffizienten decken sich gut mit den experimentell bestimmten Werten. Sie betragen bei 233.15 K für  $\text{CH}_4$  in Methanol 664.7 bar, für  $\text{CO}_2$  Methanol 29 bar und für  $\text{H}_2\text{S}$  4.7 bar.

Da sich Löslichkeit und Henry-Koeffizient antiproportional verhalten, bedeutet ein großer Henry-Koeffizient eine geringe Löslichkeit. Demnach sinkt für beide Sauerstoffe die Löslichkeit in Methanol mit steigender Temperatur stärker als die des ohnehin schon gering löslichen Methans. Bei 233.15 K löst sich bei gleichem Partialdruck also im Vergleich zu  $\text{CH}_4$  ( $H_{12} = 664.7$  bar) etwa die zwanzigfache Menge an  $\text{CO}_2$  ( $H_{12} = 29$  bar) und etwa die einhundertvierzigfache Menge an  $\text{H}_2\text{S}$  ( $H_{12} = 4.7$  bar) in Methanol.

### 7.1.10 Überkritischer Fluide als Lösungsmittel in der Extraktion

Das selektive Abtrennen einer Komponente aus einem flüssigen oder festen Stoffgemisch mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels wird als Extraktion bezeichnet. Sie kann eingesetzt werden, wenn aus technischen oder ökonomischen Gründen die Anwendung rektifikativer Trennprozesse nicht sinnvoll oder möglich ist. Hier sei zum Beispiel auf die Trennung azeotroper Gemische sowie die Metallsalzextraktion hingewiesen. Die Extraktion spielt darüber hinaus zur schonenden Gewinnung von hitzeempfindlichen Substanzen wie Wirkstoffen, Ölen, Extrakten und Aromen aus pflanzlichen Rohstoffen in der Naturstoff-, Pharma-, Kosmetik- und Nahrungsmittelindustrie eine große Rolle. Ein Nachteil der Extraktion ist vor allem der apparative Aufwand zur Rückgewinnung der häufig toxischen und brennbaren Lösungsmittel sowie deren rückstandslosen Entfernung aus dem Extrakt. Diese Problematik kann durch den Einsatz von überkritischen Fluiden als Lösungsmittel deutlich reduziert werden, die einfach durch Entspannung von Extrakt und Extraktionsgut rückstandslos entfernt werden können [69]. Ihre Lösungsmittleigenschaften können auf einfache Weise durch leichtes Ändern von Druck oder Temperatur oder durch Zugabe von Co-Solventien den geforderten Bedingungen angepasst werden. Besonders  $\text{CO}_2$  als nahezu inertes, nicht brennbares und nicht toxisches Lösungsmittel spielt bei der Naturstoffextraktion eine wichtige Rolle [70, 71]. Während im Falle der Extraktion von Flüssigkeiten die Lösung des Phasengleichgewichtsverhaltens ausgehend von der Isofugazitätsbeziehung analog der bereits vorgestellten Vorgehensweise zur Berechnung des Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhaltens erfolgt<sup>11</sup>, muss im Fall der Extraktion eines Feststoffes nur die Fugazität des Schwersieders betrachtet werden:

$$f_2^s = f_2^v \quad (7.4)$$

---

<sup>11</sup> Siehe Kapitel 4.1.1.

Voraussetzung ist die Annahme, dass der Schwersieder als Reinstoff ( $x_2 = 1$ ) vorliegt, sich das Lösungsmittel also nicht in ihm löst. Damit folgt aus Gl. (7.4)

$$\phi_2^s P_2^{\text{sub}} \frac{v_2^s (P - P_2^s)}{RT} = y_2 \phi_2^v P \quad (7.5)$$

Für niedrige Sublimationsdrücke geht der Sättigungsfugazitätskoeffizient  $\phi_2^s$  gegen eins. Die Löslichkeit eines Feststoffes in einem kritischen Fluid kann demnach nach Gl. (7.6) berechnet werden [72].

$$y_2 = \frac{P_2^{\text{sub}} v_2^s (P - P_2^s)}{\phi_2^v P RT} \quad (7.6)$$

Aufgrund des Umfangs der aktuellen Gruppenwechselwirkungsparametermatrix der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR<sup>12</sup> ist derzeit eine Vorhersage der Feststofflöslichkeiten von Naturstoffen wie zum Beispiel Koffein in CO<sub>2</sub> (Entkoffeinieren von Kaffee), leider nicht möglich. An den folgenden Beispielen wird jedoch deutlich, dass VTPR auch zur Auslegung von Hochdruck-Extraktionsprozessen herangezogen werden kann.

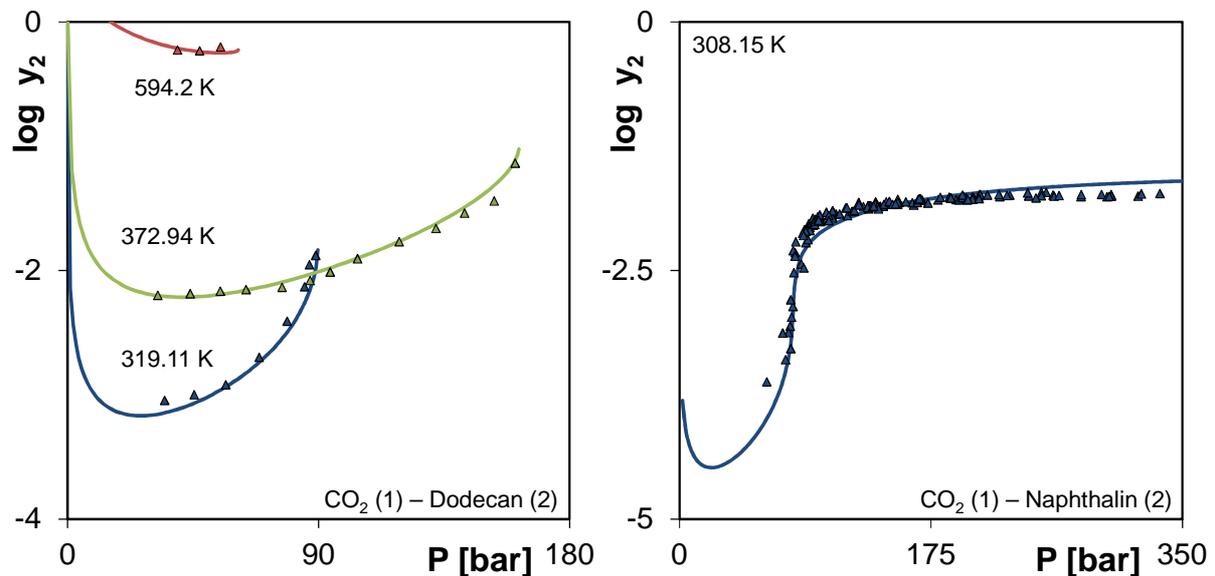


Abb. 7.20: : Experimentelle (▲) [27] und mit VTPR vorhergesagte (—) Löslichkeiten in überkritischem CO<sub>2</sub>.

<sup>12</sup> Siehe Kapitel 3.3.

Links in Abb. 7.20 dargestellt ist das System CO<sub>2</sub> (1) – Dodecan (2) als Beispiel für eine Extraktion von Flüssigkeiten dargestellt. Hier wurde die Löslichkeit von Dodecan in überkritischem CO<sub>2</sub> analog der Vorgehensweise zur Berechnung des Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhaltens mittels Gruppenbeitragszustandsgleichungen berechnet. Die rechte Grafik in Abb. 7.20 zeigt die bei 308.15 K experimentell ermittelten Löslichkeitsdaten von festem Naphthalin in CO<sub>2</sub> im Vergleich zu der Vorhersage mit VTPR. Für beide Fälle gibt VTPR das Phasengleichgewichtsverhalten in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wieder.

### 7.1.11 Flash – Berechnung

Eine der einfachsten Grundoperationen stellt der in Abb. 7.21 dargestellte T,P – Flash dar. Er entspricht einer einfachen Destillation mit einer Gleichgewichtsstufe.

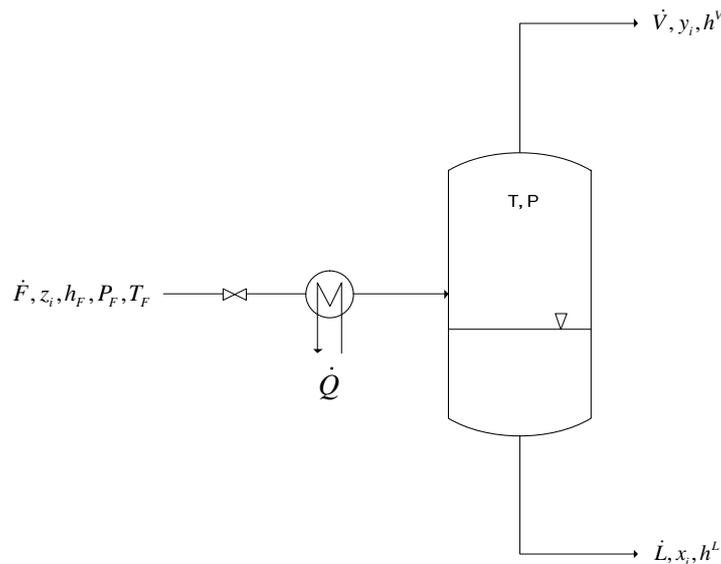


Abb. 7.21: T,P - Flash

Ein Feedstrom mit bekannter Zusammensetzung, Druck und Temperatur wird dabei teilweise verdampft, so dass sich ein Gleichgewicht zwischen Dampf- und Flüssigphase einstellt. Seine Berechnung erfordert das iterative Lösen der Rachford-Rice-Gleichung [73]:

$$\sum_i^n \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \dot{V}(K_i - 1)} = 0 \quad (7.7)$$

Mit dem berechneten Volumenstrom  $\dot{V}$  kann die Flüssigphasenzusammensetzung nach Gl. (7.8)

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \dot{V}(K_i - 1)} \quad (7.8)$$

und die Dampfphasenzusammensetzung nach Gl. (7.9)

$$y = K_i x_i \quad (7.9)$$

berechnet werden. Für den Fall  $\dot{F}=1$  ist die korrekte Lösung für den Volumenstrom  $\dot{V}$  gefunden, wenn die Gleichungen (7.10) bis (7.13) erfüllt sind.

$$\sum_i x_i = 1 \quad (7.10)$$

$$\sum_i y_i = 1 \quad (7.11)$$

$$\dot{F} = \dot{V} + \dot{L} = 1 \quad (7.12)$$

$$z_i = \dot{L}x_i + \dot{V}y_i \quad (7.13)$$

Eine Aussage über den thermischen Zustand des Feedstroms ist möglich, indem die Rachford-Rice-Gleichung (Gl. (7.7)) für die beiden Extremfälle  $\dot{V} = 0$  und  $\dot{V} = 1$  gelöst wird. Es ergeben sich dabei folgende Möglichkeiten:

$\dot{V} = 0$	$\dot{V} = 1$	Zustand Feedstrom
positiv	positiv	überhitzter Dampf
positiv	0	am Taupunkt
positiv	negativ	zwei Phasen
0	negativ	am Siedepunkt
negativ	negativ	unterkühlte Flüssigkeit

**Tabelle 7.3:** Mögliche Zustände des Feedstroms.

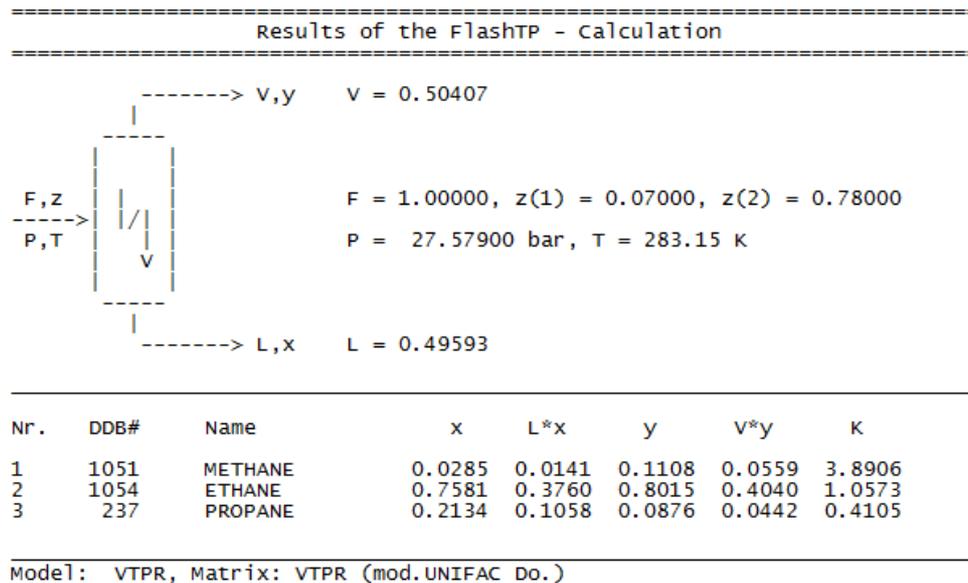
Als Beispiel für eine T,P – Flash Berechnung mit VTPR ist im Folgenden das ternäre System Methan – Ethan – Propan dargestellt. System, Feedzusammensetzung ( $z_{\text{Methan}} = 0.02$ ,  $z_{\text{Ethan}} = 0.78$ ,  $z_{\text{Propan}} = 0.2$ ), Temperatur (283.15 K) und Druck (27.579 bar) wurden so

gewählt, dass ein direkter Vergleich der Ergebnisse mit den in Tabelle 7.4 gegebenen, experimentellen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten von Price et al. [74] möglich ist.

Komponente	x	y	K
Methan	0.0302	0.115	3.8079
Ethan	0.7578	0.7989	1.0542
Propan	0.212	0.0861	0.4061

**Tabelle 7.4:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für das System Methan – Ethan – Propan bei 283.15 K und 27.579 bar [74].

Abb. 7.22 zeigt das Ergebnis der T,P-Flash-Berechnung mit VTPR. Das Flashen des Feedstroms und die experimentellen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten stimmen bei den gewählten Bedingungen sehr gut überein. Für  $\dot{V} = 0$  ergibt sich ein Wert von 0.1586 und  $\dot{V} = 1$  berechnet sich zu -0.1211. Daraus folgt ein zweiphasiger Feedstrom.



**Abb. 7.22:** Mit VTPR berechneter T,P – Flash des Systems Methan – Ethan – Propan.

Die Vorgehensweise zur Berechnung adiabatischer und isenthalper Flashes mit der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR kann in [75] nachgelesen werden.

## 8 Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Ergänzend zu den vorgestellten theoretischen Untersuchungen zur Weiterentwicklung und Anwendbarkeit von VTPR für die Synthese thermischer Trennprozesse sind zusätzlich zu der mit der Dortmunder Datenbank zur Verfügung stehenden Datenbasis Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Systemen mit niedrig siedenden Komponenten nach dem statisch-analytischen Prinzip gemessen worden. Die Auswahl der binären Systeme erfolgte dabei systematisch im Hinblick auf ihre Nutzung für die Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern. Weiterhin konnte das Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten ternärer und quaternärer Systeme vermessen werden. Diese sind für die Parameteranpassung nicht relevant, zeigen jedoch die Möglichkeiten der verwendeten Apparatur. In Zukunft ist ihr Einsatz für die Charakterisierung des Phasengleichgewichtsverhaltens von synthetischen Mehrkomponentensystemen denkbar, die für eine Weiterentwicklung der universellen Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR herangezogen werden können.

### 8.1 Apparatur

Für die Messung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte wurde eine durch die Firma ARMINES/CEP-TEP entwickelte und gebaute statisch-analytische Apparatur eingesetzt, die in Abb. 8.1 schematisch dargestellt ist.

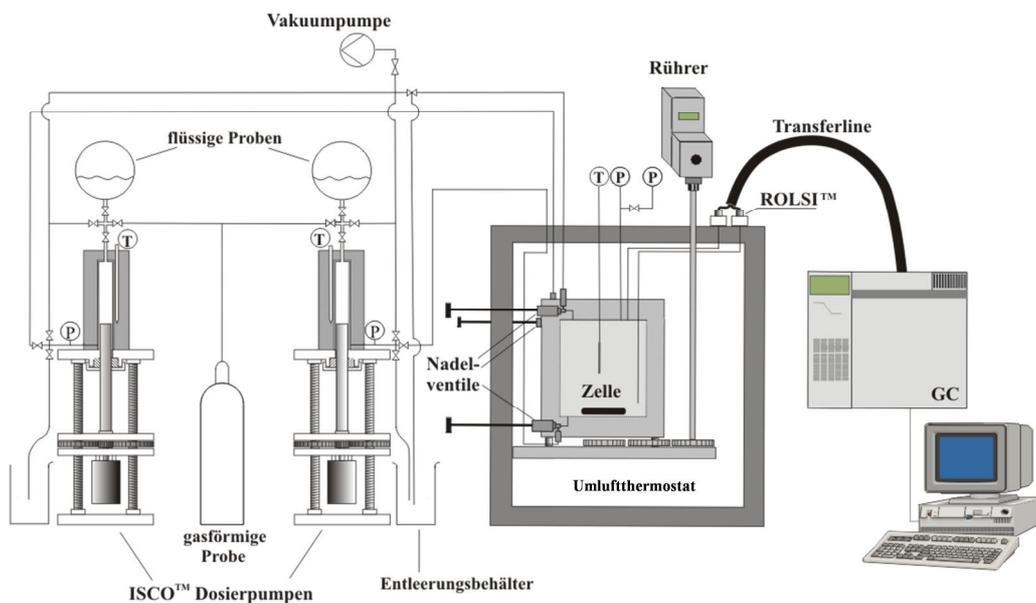


Abb. 8.1: Aufbau der statischen Apparatur.

Mit ihr ist es möglich, Messungen bis zu einem Druck von 500 bar und einer Temperatur von 423 K durchzuführen. Das Herz der Anlage bildet die Gleichgewichtszelle mit Magnetrührer, Druck- und Temperatursensoren. Zwei Nadelventile stellen über Edelstahlleitungen die Verbindung zwischen Messzelle und Dosiereinheit her. Ein weiteres Nadelventil schafft die Möglichkeit zur Evakuierung der Zelle mittels einer Hochvakuumpumpe. Auch hier stellen Edelstahlleitungen die Verbindung zwischen Zellventil und Pumpe her. Zur Analyse von Dampf- und Flüssigphase ist ein Gaschromatograph mittels elektromagnetisch gesteuerten ROLSI<sup>TM</sup> (Rapid On Line Sample Injector, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris) an die Messzelle angeschlossen. Die Transferline besteht aus Edelstahl und ist zur Vermeidung von Kondensationseffekten beheizbar.

### **8.1.1 Dosiereinheit**

Die Dosiereinheit besteht aus zwei thermostatisierten (Lauda RC20, 298.15 K) ISCO<sup>TM</sup> – Pumpen (260D Syringe Pump, TELEDYNE ISCO), die über einen Controller (ISCO Series D Pump Controller) gesteuert werden. Je nach Bedarf können die Pumpen zur präzisen Dosierung von Flüssigkeiten oder Gasen eingesetzt werden. Bei konstantem Fluss oder Druck gelangen die Komponenten aus den Pumpen über Ventile durch Edelstahlleitungen mit kleinem Querschnitt bis zu den mit der Zellwand verschraubten Nadelventilen, mit deren Hilfe sie in den Messraum eindosiert werden. Nach erfolgter Messung können überschüssige Chemikalien über Teflonleitungen aus den Pumpen in bereitstehende Entleerungsbehälter gepumpt und einer fachgerechten Entsorgung zugeführt werden. Zur Entfernung letzter Chemikalienspuren sowie ihrer Evakuierung vor einer Befüllung ist die Dosiereinheit mittels Nadelventil über eine Kühlfalle an eine Vakuumpumpe (AMM 71Z BA4, AEG) angeschlossen.

### **8.1.2 Gleichgewichtszelle**

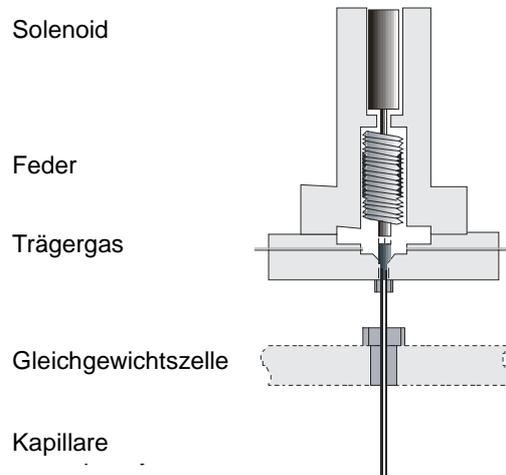
Die Gleichgewichtszelle mit einem durch Auslitern mit entgastem Isopropanol bei 298.15 K zu 48.33 ml bestimmten Volumen besteht aus einem Edelstahlzylinder mit verschraubtem Deckel. Sie befindet sich innerhalb eines Umluftthermostats (XU125, Firma FRANCE ETUVE), der bis zu einer Temperatur von 473.15K über eine externe Steuereinheit geregelt werden kann. Die genaue Temperatur in der Messzelle wird mittels eines in die Zellwand

integrierten Temperatursensors (PT100) ermittelt. Zur Messung des Drucks in der Gleichgewichtszelle sind zwei Drucksensoren (PTX611, Firma DRUCK) über Kapillaren an den Deckel der Gleichgewichtszelle angeschlossen, die zur Vermeidung von Kondensations-effekten eine höhere Temperatur als die jeweilige Messtemperatur aufweisen müssen. Bei der Kalibrierung sowie den durchgeführten Messungen betrug die Temperatur der mittels Heizpatronen beheizten Drucksensoren konstant 388.15 K (Steuergerät 6100+, Firma West Instruments). Ein Sensor erfasst den Bereich von 0 – 10 bar, der zweite deckt den Bereich von 1 – 500 bar ab. Sowohl Temperatur (°C) als auch Druck (mV) werden in Abständen von 8 Sekunden von einer Data Acquisition Switch Unit (Typ 34970A, Firma Agilent) aufgezeichnet und am Computer ausgewertet (Bench Link Data Logger 3, Firma Agilent). Der Umrechnungsfaktor zwischen Spannung und Druck wird dabei aus einer Kalibrierung der Drucksensoren mittels Druckwaage erhalten [76]. Für eine schnelle Einstellung des Phasengleichgewichtes befindet sich im Inneren der Edelstahlzelle ein Magnetrührkern, der für eine gründliche Durchmischung der Probe sorgt und von einem äußeren Magneten über einen Rührer des Typs RZR 2021 der Firma Heidolph angetrieben wird (300 U/min). Zur Evakuierung der Gleichgewichtszelle besteht die Möglichkeit, analog der Dosiereinheit über ein Nadelventil Vakuum anzulegen.

### 8.1.3 Probennahme und Analyse

Die Analyse der Zusammensetzung von Dampf- und Flüssigphase erfolgt online mit einem computergesteuerten Gaschromatographen (6890N, Firma Agilent Technologies). Zur Probenentnahme werden aus der Dampf- sowie der Flüssigphase jeweils kleinste Probenmengen mittels des entsprechenden ROLSI<sup>TM</sup> (Abb. 8.2) durch den Systemdruck in die Transferline injiziert und unter Verwendung von Helium als Trägergas in den Gaschromatographen transportiert, ohne dass dabei das Phasengleichgewicht gestört wird. Als geeignet hat sich eine Öffnungszeit der elektromagnetischen Ventile von 0.9 Sekunden bei einem minimalen Druck von 3.9 bar erwiesen. Unterhalb dieses Drucks hat sich eine Probennahme von Flüssig- und Dampfphase als nicht mehr möglich herausgestellt. Analog der Drucksensoren sind auch ROLSI<sup>TM</sup> (363.15 K) und Transferline (383.15 K) zu jeder Zeit wärmer als die Messzelle, da auch hier ein Auskondensieren unbedingt vermieden werden muss. Als stationäre Phase findet eine 50 m lange Säule (DB-FFAP, Firma J & W Scientific)

mit einer 0.5 µm Beschichtung aus Polyethylenglykol und Nitroterephthalsäure und einem Innendurchmesser von 0.32 mm Verwendung.



**Abb. 8.2:** Schema eines ROLSI<sup>TM</sup> – Samplers.

Die einzelnen Bestandteile des zu analysierenden Gemisches werden mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) bei einem Split von 40:1 detektiert und vom Computer aufgezeichnet (ChemStation Version Rev. B.02.01-SR1, Firma Agilent Technologies).

## 8.2 Messablauf

Die zur erfolgreichen Messung eines Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes in der vorgestellten Apparatur erforderlichen Schritte werden im Folgenden beschrieben.

### 8.2.1 Chemikalien und Reinheiten

Mit Ausnahme der Gase wurden alle Chemikalien über Molsieben getrocknet und nach der von Fischer und Gmehling beschriebenen Methode [77] entgast und destilliert. Der endgültige Wassergehalt wurde mittels Karl-Fischer-Titration [78] und die Reinheit mit gaschromatographischen Methoden bestimmt. Informationen über Lieferanten, Reinheiten und Wassergehalt gibt Tabelle 13.15 im Anhang.

### 8.2.2 Kalibrierung

Ein mehrfaches Injizieren verschiedener Volumina der reinen und getrockneten Chemikalien in 0.1 µl Schritten in den Gaschromatographen ermöglicht die Bestimmung des Proportionalitätsfaktors zwischen Signalfläche und Molmenge, ohne den eine quantitative Auswertung der Signalflächen nicht möglich ist. Er ist identisch mit der Steigung der Regressionsgerade aus der Auftragung der injizierten Mole gegen die erhaltenen Peakflächen.

### 8.2.3 Durchführung einer Messung

Nach der vollständigen Evakuierung von Pumpen, Pipelines und Zelle werden zunächst die Pumpen mit den entsprechend vorbereiteten Chemikalien gefüllt und sämtliche Nadelventile der Zelle geschlossen. Die Messzelle wird mit dem Umluftthermostat auf die gewünschte Messtemperatur gebracht. Bei Erreichen einer konstanten Zelltemperatur wird der Pumpendruck für den Schwersieder auf 10 bar eingestellt und das Ventil zur Zellpipeline geöffnet. Herrscht Druckkonstanz, so wird das Nadelventil zur evakuierten Zelle geöffnet, bis sich etwa 2.5 cm<sup>3</sup> der reinen Substanz in der Zelle befinden. Sobald unter ständigem Rühren bei 300 U/min Druck und Temperatur konstant sind, wird der Reinstoffdampfdruck gemessen. Im nächsten Schritt wird die Pumpe mit dem Leichtsieder auf einen höheren als den in der Gleichgewichtszelle herrschenden Druck gebracht. Eine genau definierte Menge des Leichtsieders wird nun in die Messzelle eidosiert. Sobald sich das Gleichgewicht eingestellt hat, wird die Zusammensetzung von Dampf- und Flüssigphase mehrere Male analysiert. Der aus den Analyseergebnissen gebildete Mittelwert wird zusammen mit Druck und Temperatur notiert. Diese Prozedur wiederholt sich bis zur vollständigen Vermessung des Phasengleichgewichtes. Da es sich bei allen vermessenen Systemen um überkritische Systeme handelt, wurde ausschließlich vom Schwersieder zum Leichtsieder gemessen.

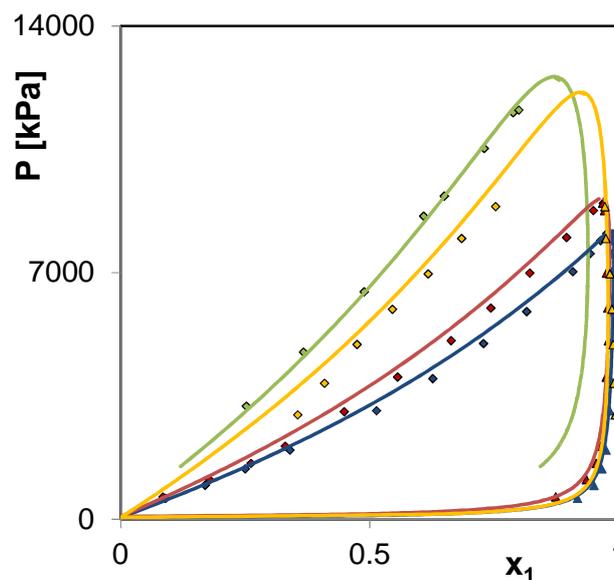
## 8.3 Messergebnisse

Für verschiedene Systeme sind Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für Temperaturen bis 363 K und Drücken bis 100 bar gemessen worden (Anhang, Tabelle 13.16 bis Tabelle 13.31). Einen Überblick über die binären Systeme gibt Tabelle 8.1.

Leichtsieder	Schwersieder	Temperatur [K]	Typ
CO <sub>2</sub>	2-Methyl-2-buten	313.8	Pxy(T)
CO <sub>2</sub>	Methylacetat	313.32	Pxy(T)
CO <sub>2</sub>	Methylacetat	322.96	Pxy(T)
Ethen	Cyclohexan	362.6	Px(T)
Ethen	Cyclopentan	313.73	Px(T)
N <sub>2</sub> O	Methanol	306.17	Px(T)
N <sub>2</sub> O	Methanol	315.19	Px(T)
N <sub>2</sub> O	Methanol	325.17	Px(T)
Stickstoff	2-Methyl-2-buten	313.74	Pxy(T)
Stickstoff	Methylacetat	305.25	Pxy(T)
Stickstoff	Methylacetat	316.58	Pxy(T)

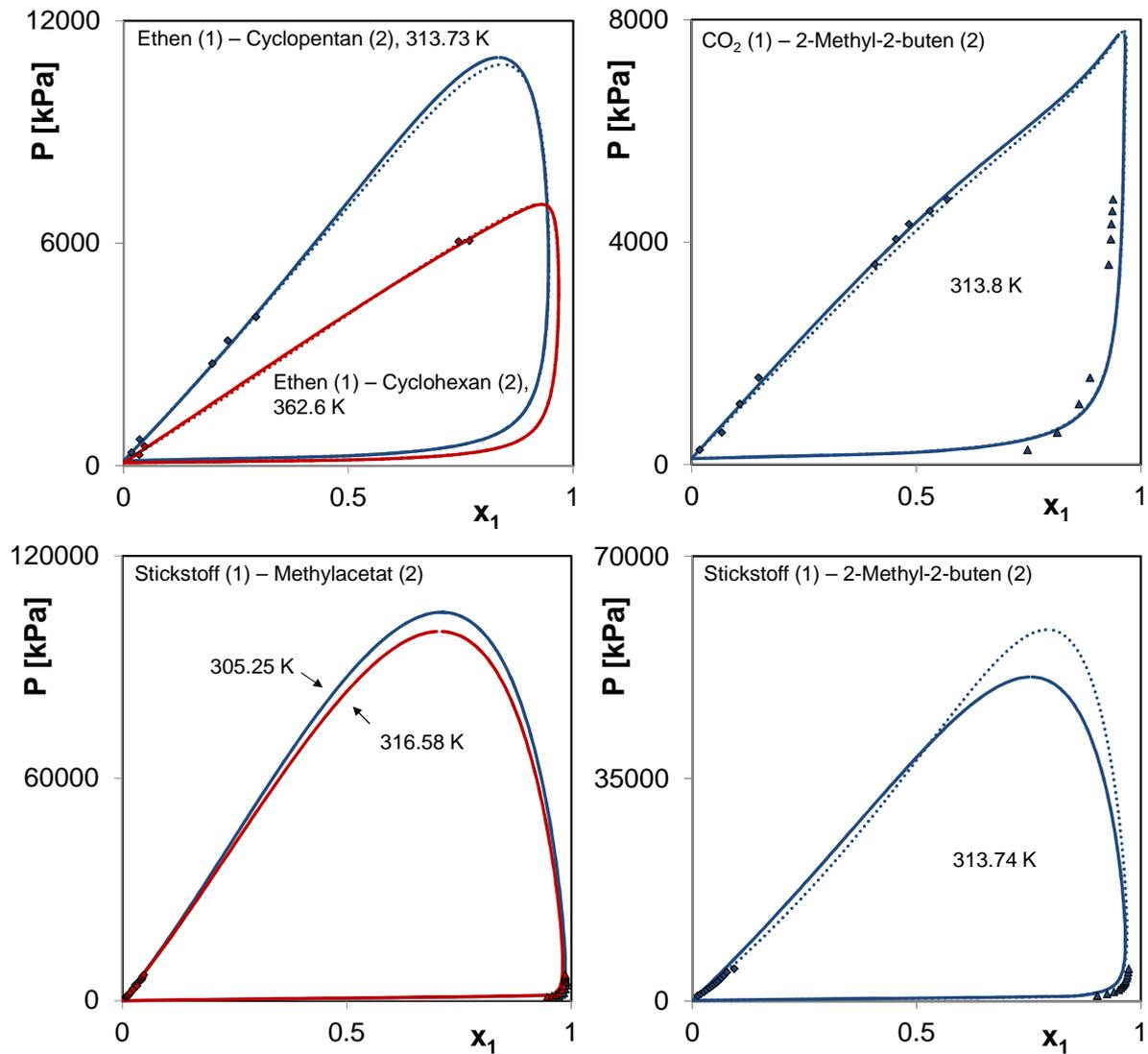
**Tabelle 8.1:** Experimentell ermittelte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte einiger binärer Systeme.

Diese Phasengleichgewichtsdaten sind in die Anpassungsprozedur der entsprechenden Hauptgruppenkombinationen eingeflossen.



**Abb. 8.3:** Experimentelle ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) und mit VTPR vorhergesagte, isotherme Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für die Systeme CO<sub>2</sub> – Methylacetat bei 313K ( $\blacklozenge$ ) und 323 K ( $\blacktriangle$ ) (eigene Messungen), CO<sub>2</sub> – Isoamylacetat bei 323 K ( $\blacklozenge$ ) [27] und CO<sub>2</sub> – Ethylacetat bei 373 K ( $\blacktriangle$ ) [27].

Abb. 8.3 zeigt selbst gemessene Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems CO<sub>2</sub> – Methylacetat bei 313 K und 323 K zusammen mit den Systemen CO<sub>2</sub> – Isoamylacetat bei 323 K und CO<sub>2</sub> – Ethylacetat bei 373 K [27]. Das von VTPR vorhergesagte Gleichgewichtsverhalten stimmt dabei gut mit den experimentellen Daten überein.



**Abb. 8.4:** Experimentell ermittelte ( $\blacklozenge, \blacktriangle$ ) und mit VTPR (—) und PSRK (⋯) vorhergesagte, isotherme Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten.

Weitere Ergebnisse der Parameteranpassung für VTPR unter Einbeziehung von experimentell ermittelten Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsdaten sowie soweit möglich die Vorhersagen mit PSRK zeigt Abb. 8.4. Das System Dickstickstoffmonoxid (1) – Methanol ist in Abb. 8.5 dargestellt. Hier stimmen experimentelle Daten ebenfalls sehr gut mit dem von VTPR vorhergesagten Gleichgewichtsverhalten überein.

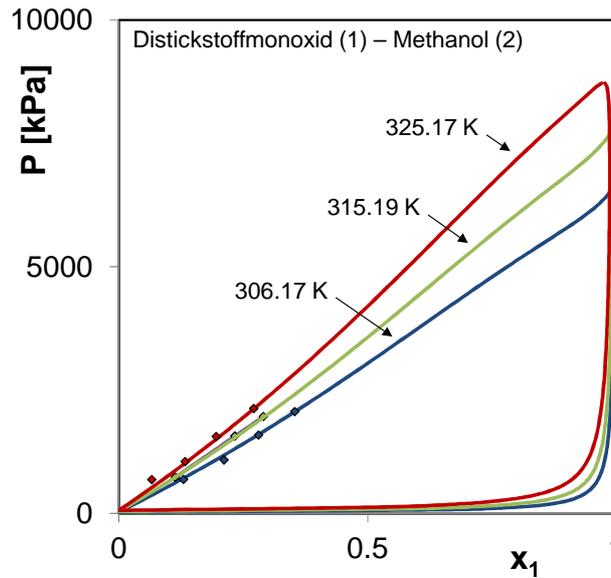


Abb. 8.5: Experimentell ermittelte (♦) und mit VTPR (—) vorhergesagte, isotherme Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten.

Neben den binären Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten kann mit dem vorgestellten Setup auch das Gleichgewichtsverhalten höherer Systeme bestimmt werden. Dieses wurde für die in Tabelle 8.2 gezeigten Systeme für jeweils zwei unterschiedliche Anfangskonzentrationen gemessen. Die experimentellen Daten sind im Anhang zu finden (Tabelle 13.27 bis Tabelle 13.31).

System	Temperatur [K]
Methanol (1) – CO <sub>2</sub> (2) – CH <sub>4</sub> (3)	313.39
Methanol (1) – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (2) – CO <sub>2</sub> (3) – CH <sub>4</sub> (4)	313.43

Tabelle 8.2: Experimentell ermittelte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte höherer Systeme.

Hier wird im ternären Fall ausgehend vom reinen Schwersieder zunächst ein binäres System definierter Zusammensetzung nach der beschriebenen Vorgehensweise erzeugt. Es folgt das Leeren, Reinigen und Evakuieren der ISCO<sup>TM</sup>-Pumpen sowie anschließender Befüllung mit der dritten Komponente. Eindosieren und Messen der Phasengleichgewichtsdaten folgt der im Abschnitt 8.2.3 vorgestellten Vorgehensweise. Abb. 8.6 und Abb. 8.7 zeigen die Resultate solcher Messungen ausgehend von zwei unterschiedlichen Zusammensetzungen des binären Systems CO<sub>2</sub> – Methanol.

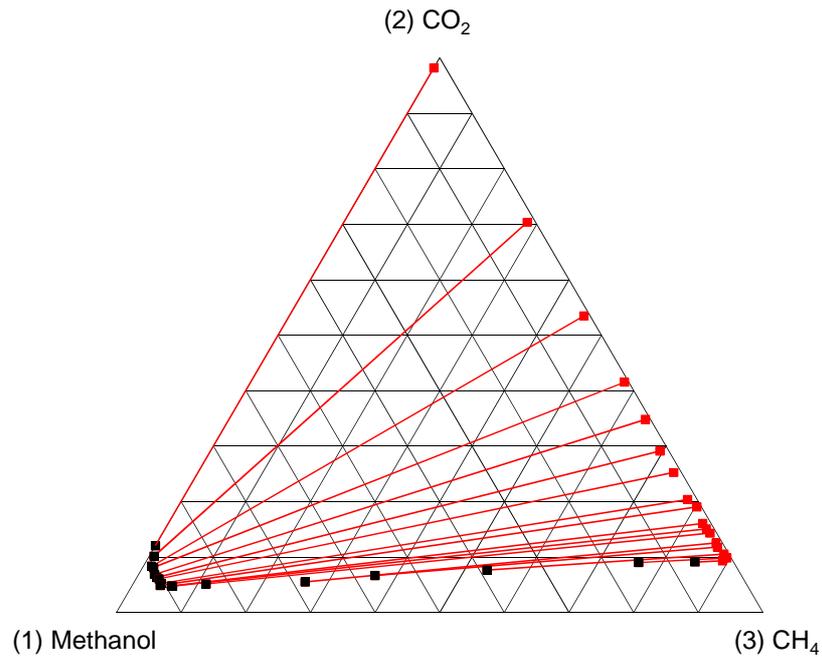


Abb. 8.6: Ternäre Dampf (■) – Flüssig (■) - Gleichgewichtsdaten des Systems Methanol – CO<sub>2</sub> – Methan bei 313 K.

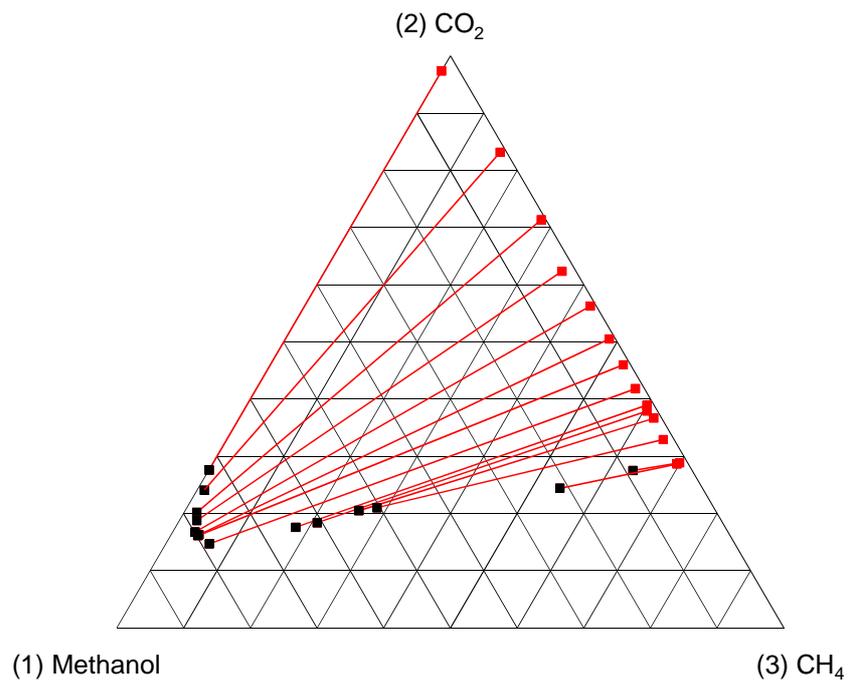
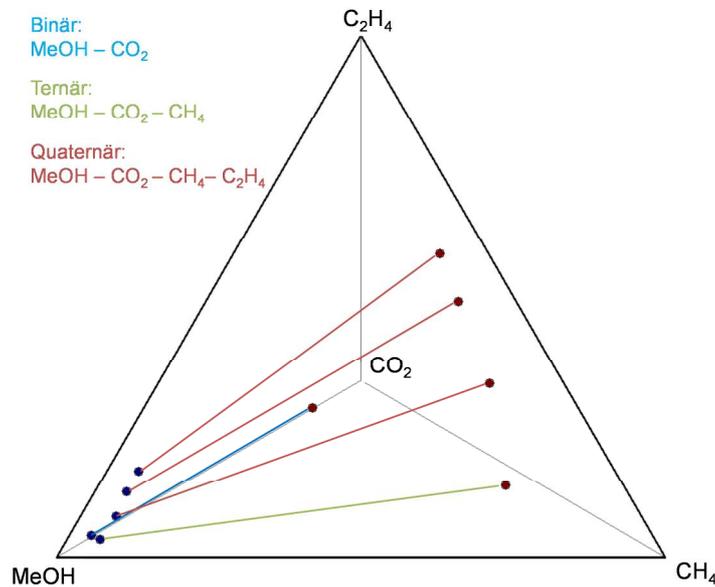


Abb. 8.7: Ternäre Dampf (■) – Flüssig (■) - Gleichgewichtsdaten des Systems Methanol – CO<sub>2</sub> – Methan bei 313 K.

Sollen quaternäre Systeme vermessen werden, so erfordert dies einen weiteren Arbeitsschritt. In diesem Fall wird zunächst der Schwersieder vorgelegt, ein binäres und dann ein ternäres System definierter Zusammensetzung erzeugt. Nach einem weiteren Austauschen einer Komponente in der Dosiereinheit kann mit der Vermessung des quaternären Systems

begonnen werden. Das experimentell ermittelte Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten des quaternären Systems Methanol – Ethen – Methan – CO<sub>2</sub> bei 313 K ist in Abb. 8.8 dargestellt.



**Abb. 8.8:** Experimentell ermitteltes Dampf (●) – Flüssig (●) – Gleichgewicht des quaternären Systems Methanol – Ethen – Methan – CO<sub>2</sub> bei 313 K.

Ausgehend von Methanol wurde im ersten Schritt das binäre System Methanol – CO<sub>2</sub> erzeugt. Durch Eindosierung von Methan wurde aus dem binären das ternäre System Methanol – CO<sub>2</sub> – Methan, das den Ausgangspunkt für die experimentelle Ermittlung des Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsverhaltens des quaternären Systems bildete.

## 9 Messung von Exzessenthalpien

Für die Anpassung von temperaturabhängigen Gruppenwechselwirkungsparametern spielen Mischungsenthalpien als Stützstellen bei hohen Temperaturen bereits jetzt eine wichtige Rolle, da sie nach Gibbs – Helmholtz die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten quantitativ beschreiben (siehe Kapitel 2.5.2). Da Informationen über das Fest-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten als Stützstellen bei tiefen Temperaturen nicht immer problemlos zugänglich sind oder sich aufgrund eines nicht eutektischen Verhaltens nicht zur Anpassung verwendet werden können, sind unter Verwendung des im Folgenden beschriebenen Kalorimeters Tieftemperatur –  $h^E$ 's zur Verwendung in der Parameteranpassung gemessen worden.

## 9.1 Apparatur

Abb. 9.1 zeigt den schematischen Aufbau des für die  $h^E$ -Messung verwendeten isothermen und isobaren Durchflusskalorimeters der Firma Hart Scientific, Modell 7501.

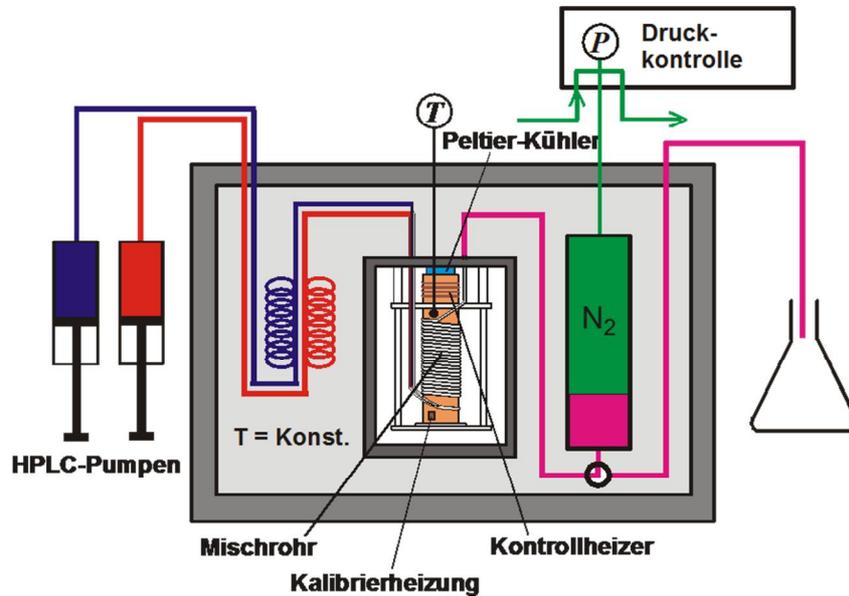


Abb. 9.1: Aufbau eines isothermen Durchflusskalorimeters.

Das aus Dosier-, Temperier-, Mess- und Druckregleinheit bestehende, computergesteuerte Kalorimeter ermöglicht das Messen endothermer und exothermer Exzessenthalpien in einem Temperaturbereich von -25 - 150 °C und Drücken bis 150 bar mit einem Fehler < 1 %.

### 9.1.1 Aufbau und Messprinzip

In einem mittels Silikonölbad thermostatisierten Stahlzylinder aus V4A-Stahl befindet sich ein mit einem Peltierkühler, einer Impulsheizung sowie Temperatur- und Kontrollsensor versehener Kupferblock. Um den Kupferblock ist die Mischeinheit spiralförmig angeordnet. An ihrem Anfang befindet sich der Mischpunkt der auf Messtemperatur gebrachten, zu vermessenden Komponenten. Zur Gewährleistung einer intensiven Durchmischung der beiden Substanzen ist in der die Mischeinheit bildenden Kapillare ein spiralförmiger Draht integriert. Ein konstanter Gesamtvolumenstrom über die Messdauer wird mit Hilfe einer Steuereinheit realisiert. Die Druckregelung innerhalb des Systems erfolgt indirekt über ein sich am Ausgang der Messapparatur befindliches Membranventil, das mit einem externen Stickstoffreferenzdrucksystem verbunden ist.

Die bei realen Systemen auftretenden kalorischen Effekte haben zur Folge, dass die Temperatursensoren eine Änderung der Temperatur des Kupferblocks bei der Mischung der Komponenten registrieren. Der je nach  $h^E$ -Wert positiven oder negativen Temperaturänderung wird durch die Pulsheizung sofort entgegengewirkt, so dass die Temperatur des Flüssigkeitsstromes am Zelleneingang identisch ist mit der am Zellenausgang. Die Pulsfrequenz wird dabei kontinuierlich registriert. Zur Temperaturkompensation kann die Frequenz sowie die Energie der Pulse in einem Bereich von 0,05 bis 20  $\mu\text{J}$  variiert werden, was besonders bei höheren Flussraten wichtig ist. Vor dem Beginn der eigentlichen Messung wird eine Basislinie jeder reinen Komponente bei konstantem Volumenstrom aufgezeichnet, wobei kein Wärmeeffekt auftritt. Diese stellt als Nulllinie die Wärmemenge dar, die der Heizer aufbringen muss, um die vom Peltier-Element abgeführte Wärmemenge exakt zu kompensieren. Nach Abschluss der Messung wird die Kalibrierung der Heizleistung pro Puls unter Verwendung eines hochpräzisen Ohm'schen Widerstandes bei gleichen Systembedingungen durchgeführt. Aus der über den Messverlauf aufgezeichneten Änderung der Heizfrequenz und damit dem Wissen um den Energieeintrag zur Aufrechterhaltung der isothermen Bedingung in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung wird die Exzessenthalpie berechnet. Sie ergibt sich aus der kalibrierten Pulsstärke sowie der Frequenz zwischen Basislinie und Messfrequenz [79].

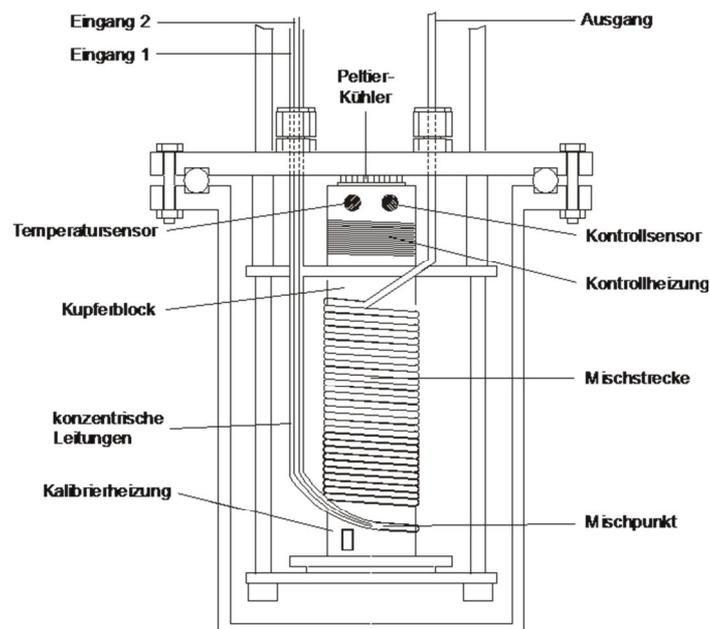


Abb. 9.2: Schnitt durch die  $h^E$ -Zelle.

### 9.1.2 Messung von $h^E$ - Daten

Die in den beiden beheizbaren, per Platin-Widerstandsthermometer (Modell 1006, Micro-Therm) der Firma Hart Scientific mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.005$  K überwachten HPLC-Pumpen (ISCO, LC 2600, 260 cm<sup>3</sup>) vorgelegten Komponenten des zu vermessenden Systems werden auf Messtemperatur gebracht. Unter Berücksichtigung der Kühlleistung des Peltier-Elements und der gewählten Flussrate wird die Frequenz und Energie der Pulsheizung auf die Messtemperatur abgestimmt. Nach Erreichen einer konstanten Pulsfrequenz und manueller Druckeinstellung am Membranventil beginnt die vollautomatische Messung der  $h^E$ -Daten. Die am Ende der Messung erhaltene Datei beinhaltet die jeweils zur Kompensation der Wärmeeffekte benötigte Frequenz der Pulsheizung in Abhängigkeit des Gesamtvolumenstroms. Mit der Kenntnis der molaren Zusammensetzung des Gesamtvolumenstromes kann nun die Mischungsenthalpie berechnet werden. Die Pulsstärke berechnet sich nach Gl. (9.1)

$$\text{Pulsstärke } [\mu\text{J} / \text{Puls}] = \frac{P}{\Delta\nu} \quad (9.1)$$

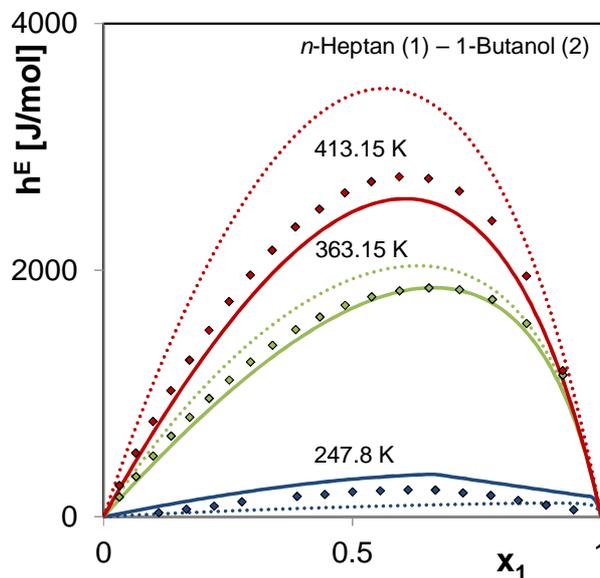
mit  $\Delta\nu$  als Frequenzdifferenz und  $P$  als Heizleistung. Bei bekannter Pulsstärke kann die Exzessenthalpie nach

$$h^E = \frac{\Delta\nu \text{Pulsstärke}}{n_{\text{ges}}} \quad (9.2)$$

mit  $n_{\text{ges}} = \frac{\dot{V}_1 \rho_1 t}{M_1} + \frac{\dot{V}_2 \rho_2 t}{M_2}$  und  $\dot{V}_i$  als Volumenstrom der Komponente  $i$  berechnet werden.

### 9.1.3 Auswertung

Die experimentell bestimmten Exzessenthalpien der Systeme *n*-Pentan (1) – 1-Butanol (2) sowie *n*-Heptan (1) – 1-Butanol (2) bei jeweils 247.8 K (Anhang, Tabelle 13.32 bis Tabelle 13.33) sind in der Prozedur zur Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern berücksichtigt worden. Abb. 9.3 zeigt am Beispiel des Systems *n*-Heptan – 1-Butanol, dass neben den herkömmlich verwendeten Daten bei hohen Temperaturen auch die neu gemessenen Mischungswärmen bei tiefen Temperaturen mit VTPR korrekt wiedergegeben werden können. Damit lassen sich bei tiefen Temperaturen gemessene  $h^E$ -Daten neben SLE - Daten in der Parameteranpassung als Stützstellen bei tiefen Temperaturen verwenden.



**Abb. 9.3:** Experimentelle Daten (♦) [eigene Messung: ♦, 27] und mit VTPR (—) und mod. UNIFAC (Do) (···) vorhergesagte Exzessenthalpien.

## 10 Zusammenfassung

Das Wissen um das reale Verhalten von Stoffen und ihren Mischungen als Funktion von Druck, Temperatur und Zusammensetzung ist für die Entwicklung und die Auslegung von Industrieanlagen unerlässlich. Erst eine Berücksichtigung aller relevanter stoffspezifischen Eigenschaften erlaubt es dem Verfahreningenieur, neue Produktionsanlagen nach ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten zu entwickeln und bestehende Produktionsstätten hinsichtlich ihrer Effizienz zu optimieren. Heutzutage steht ihm dabei als Hilfsmittel ein breites Spektrum an Modellen zur Verfügung, die in der Lage sind, das thermophysikalische Verhalten der betrachteten Stoffe mehr oder weniger gut vorhersagen zu können. Die Entscheidung, welches Modell sich für welche Aufgabe besonders eignet, kann der Verfahreningenieur jedoch nur dann treffen, wenn er sich intensiv mit ihren Vor- und Nachteilen und den sich daraus ergebenden Anwendungsgebieten beschäftigt. Die zunächst nur für binäre Systeme anwendbaren  $g^E$ -Modelle wurden durch das von Wilson vorgeschlagene Modell der lokalen Zusammensetzung multikomponentenfähig. Die Wilson-Gleichung, NRTL oder UNIQUAC eignen sich zum Beispiel zur Korrelation experimenteller Daten, Gruppenbeitragsmodelle können als prädiktive Modelle eingesetzt werden und zur Beschreibung überkritischer Phänomene müssen Zustandsgleichungen mit binären  $k_{ij}$ -Parametern herangezogen werden, die jedoch häufig Probleme mit asymmetrischen Systemen haben. Die Entwicklung zuverlässiger  $g^E$ -Mischungsregeln ermöglichte die Verknüpfung von Gruppenbeitragskonzept und Zustandsgleichung zur Gruppenbeitragszustandsgleichung und stellte damit gleichzeitig den erfolgreichen Übergang von binären  $k_{ij}$ -Parametern der Zustandsgleichungen hin zu Gruppenwechselwirkungsparametern der Gruppenbeitragsmodelle dar. Die Gruppenbeitragszustandsgleichung PSRK, eine Kombination aus dem Gruppenbeitragsmodell UNIFAC und der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung, war ein wichtiger und erfolgreicher Schritt auf dem Weg zum universell einsetzbaren Modell, kann jedoch aufgrund seiner deutliche Schwächen in der Beschreibung von Flüssigdichten, asymmetrischer Systeme, Exzessenthalpien und Grenzaktivitätskoeffizienten keinesfalls als universell bezeichnet werden.

Da bisherige Publikationen viel versprechende Resultate mit der von Ahlers vorgestellten, volumentranslatierten Peng-Robinson Gruppenbeitragszustandsgleichung zeigen, wurde im Rahmen der vorliegenden Dissertation zum Thema „Einsatz einer modernen Gruppenbeitragszustandsgleichung für die Synthese thermischer Trennprozesse“ überprüft, in wieweit

sich das VTPR-Modell als moderne Gruppenbeitragszustandsgleichung universell für den Einsatz zur Synthese und Auslegung thermischer Trennprozesse einsetzen und gegebenenfalls weiterentwickeln lässt.

Die VTPR-Gruppenbeitragszustandsgleichung setzt sich aus einer Vielzahl einzelner Komponenten zusammen, die jede für sich ihren Teil zu dem jeweiligen Vorhersageergebnis beiträgt. Durch eine genaue Betrachtung des Modells konnten im Rahmen dieser Arbeit einige Schwachstellen lokalisiert und im Detail verbessert werden. Durch die Extrapolation der unterkritischen Form der  $T_{wu}$ - $\alpha$ -Funktion in den überkritischen Bereich wird jetzt ein Wechsel der Gleichungen am kritischen Punkt vermieden. Die  $\alpha$ -Funktion ist folglich stetig differenzierbar und ermöglicht so auch die Berechnung von Exzessenthalpien und Wärmekapazitäten im kritischen Punkt. Eine weitere Änderung betrifft die Translationsparameter, die bislang meist mit Hilfe eines modifizierten Rackett-Ansatzes abgeschätzt worden sind. Dieser liefert jedoch strenggenommen nur für unpolare Komponenten kurzer bis mittlerer Kettenlänge gute Ergebnisse und wurde deshalb durch eine Berechnung als Differenz aus mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung vorhergesagten und experimentell ermittelten Dichten ersetzt. Ebenfalls überarbeitet worden ist die Vorschrift zur Zerlegung von Molekülen in ihre entsprechenden Gruppen. Das VTPR-Modell in der von Ahlers publizierte Form basierte auf den um Gase erweiterten Molekülzerlegungsvorschriften des UNIFAC-Modells. Die Umstellung auf eine Molekülzerlegung in Anlehnung an das erfolgreiche mod. UNIFAC (Do) Modell erlaubt eine wesentlich detaillierte Berücksichtigung von strukturellen Eigenschaften der einzelnen Moleküle. Zusammen mit der Modifikation einiger van der Waalsschen Gruppenoberflächenparametern ist es gelungen, die Vorhersagequalität von VTPR derart zu steigern, so dass sie sich auf dem Niveau von mod. UNIFAC (Do) befindet.

Für die Evolution von VTPR wurde das eigenständige Programmpaket „VTPR-PE“ entwickelt, das sich grob in zwei Anwendungsbereiche unterteilen lässt. Zum einen können mit seiner Hilfe Gruppenwechselwirkungs- und van der Waalsschen Oberflächenparameter an experimentelle, binäre Phasengleichgewichtsdaten und Exzessgrößen angepasst werden, wobei auch ein simultanes Fitten möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit ist es außerdem gelungen, die Zielfunktion der Anpassungsprozedur so zu erweitern, dass Informationen über Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte und azeotrope Punkte in der Parameteranpassung Berücksichtigung finden können. Weiterhin wurde die Software zur Anpassung von

speziellen Parametern für die Löslichkeitsberechnung von *n*-Alkanen in Wasser sowie Korrelation experimenteller Daten unter Verwendung von UNIQUAC als  $g^E$ -Modell eingesetzt.

Der zweite Anwendungsbereich des Programmpakets dient der Überprüfung der Anwendbarkeit von VTPR in der Synthese thermischer Trennprozesse. Hier kann anhand von verschiedenen Anwendungsgebieten gezeigt werden, dass sich das VTPR-Modell universell für den Einsatz in der Prozesssynthese eignet. Dazu gehört beispielsweise die Vorhersage azeotroper Punkte von Mehrkomponentensystemen, die Berechnung von Topologiekarten ternärer Systeme, Verteilungskoeffizienten, Dampf-Flüssig-Gleichgewichten, Phase Envelopes, Absorptionsvorgängen, Löslichkeiten, Extraktionsvorgängen und Flashes sowie die Vorhersage chemischer Gleichgewichte und die Auswahl von Entrainern. Dabei spielt es keine Rolle, ob das betrachtete System symmetrisch, asymmetrisch, polar oder unpolar ist und ob es aus zwei oder mehreren Komponenten besteht. Auf der Grundlage von zuverlässigen Gruppenwechselwirkungsparametern ist die volumentranslatierte Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustandsgleichung in der Lage, die Anforderungen moderner Anlagendesigns zu erfüllen.

Im praktischen Teil der vorliegenden Arbeit wurden systematisch Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Systemen mit leicht siedenden Komponenten nach dem statisch-analytischen Prinzip sowie Exzessenthalpien bei tiefen Temperaturen gemessen. Diese Daten sind in die Erweiterung der Gruppenwechselwirkungsparametermatrix der volumentranslatierten Peng-Robinson Gruppenbeitragszustandsgleichung eingeflossen.

## 11 Summary

The knowledge about the real behavior of components and their mixtures as a function of pressure, temperature and composition is essential for the development and design of industrial processes. Only the consideration of all desired thermophysical pure component and mixture properties allows the engineer to develop an economic and ecologic reasonable design of new units and the optimization of existing layouts.

Today, the process engineer has to choose carefully between a wide range of thermodynamic models which are capable to predict the thermophysical properties of the considered components and mixtures more or less accurate. To decide which model can be used for the several tasks assumes a detailed knowledge of their strength and weaknesses. First,  $g^E$ -models were limited to binary systems. Introducing the concept of local compositions proposed by Wilson, they could also be applied to multicomponent systems. The Wilson-equation, NRTL or UNIQUAC can be used for the correlation of reliable experimental data. Group contribution models can be used as predictive models and for systems containing supercritical components equations of state with binary  $k_{ij}$  – parameters have to be applied although they often have problems with asymmetric systems. The development of reliable  $g^E$ -mixing rules was the precondition for the successful combination of the group contribution concept with equations of state which goes along with a successful change from the binary  $k_{ij}$  parameters of the equation of state to the group interaction parameters of the group contribution concept. The group contribution equation of state PSRK, a combination of the group contribution model UNIFAC and the Soave-Redlich-Kwong equation of state was an important step towards a universal method. Because of the weaknesses in the prediction of liquid saturated densities, asymmetric systems, excess enthalpies and activity coefficients at infinite dilution PSRK cannot at all be described as universal.

The promising results of previous publications dealing with the volume translated Peng-Robinson group contribution equation of state presented by Ahlers et al. were the starting point for this work with the topic “application of a modern group contribution equation of state for the synthesis and design of thermal separation processes”. In this context the universal applicability of the VTPR equation as a modern group contribution equation of state for the synthesis of thermal separation processes and their potential for a further development was checked.

The VTPR group contribution equation of state consists of a lot of constituent parts which all contribute their part to the prediction result. The detailed model analysis leads to some weaknesses and finally results in a clear improvement of the prediction quality. From now on the subcritical form of the  $T_{wu} - \alpha$ -function is extrapolated to the critical region. This avoids the change in the equations at the critical point and leads to a continuous function which can be distinguished over the whole range and therefore allows the calculation of excess enthalpies and heat capacities at the critical point. A further improvement concerns the volume translation parameters which were often estimated using a modified Rackett equation. However, this method is only valid for non-polar components and was replaced by a calculation from experimental and with the Peng-Robinson equation of state predicted densities. Another change was made to the fragmentation rules. While the VTPR model in its original form is based on advanced UNIFAC incrementation rules, now it is changed to the style of advanced mod. UNIFAC (Do) rules. In this way, a clearly better consideration of the individual molecule properties can be achieved. Together with the modification of some of the van der Waals group surface parameters it was possible to improve the quality of the VTPR equation in the way that now it is comparable to mod. UNIFAC (Do).

For the evolution of VTPR a software package called "VTPR-PE" was developed which can be roughly split into two areas of application. On the one hand, group interaction parameters and van der Waals surfaces can be fitted to experimental, binary phase equilibrium data and excess properties whereat also a simultaneous fit is possible. In line with this work, the objective function was successfully extended to liquid-liquid equilibrium data and azeotropic points. Furthermore, the software was used for the fitting of special parameters for the description of the solubilities of *n*-alkanes in water and the correlation of experimental data using UNIQUAC as  $g^E$ -model.

The second part of this work deals with the investigation of the applicability of the VTPR equation to the synthesis of thermal separation processes. It could be shown that based on reliable group interaction parameters the volume translated Peng-Robinson group contribution equation of state is for example able to predict azeotropic points of multi component systems. Further examples are the calculation of system topologies, vapor-liquid-equilibria, phase envelopes, absorption and extraction processes, solubilities and flash operation. No matter if the investigated systems are polar, nonpolar, symmetric or asymmetric or information about

suitable entrainer or the chemical equilibrium behavior is desired: VTPR can be used for all needs of modern process design.

In addition to the theoretical part this work contains systematic measurements of vapor-liquid phase equilibrium data of systems containing low boiling substances following the static-analytical method as well as excess enthalpies which were measured at low temperatures. These data was used for the extension of the group interaction parameter matrix of the volume translated Peng-Robinson group contribution equation of state.

## 12 Literaturverzeichnis

- [1] J. Gmehling, A. Brehm, Grundoperationen, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1996.
- [2] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofman, U. Onken, A. Renken, Technische Chemie, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2006.
- [3] G.M. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 127-130.
- [4] H. Renon, J. M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135-144.
- [5] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21 (1975) 116-128.
- [6] Aa. Fredenslund, J. Gmehling, P. Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [7] U. Weidlich, J. Gmehling, Ind. Eng. Chem. Res. 26 (1987) 1372-1381.
- [8] J. Gmehling, J. Li, M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 178-193.
- [9] J.D. van der Waals, Dissertation, Leiden, 1873.
- [10] O. Redlich, J.N.S. Kwong, Chemical Reviews 44 (1949) 233-244.
- [11] G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197-1203.
- [12] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59-64.
- [13] M.-J. Huron, J. Vidal, Fluid Phase Equilib. 3 (1979) 255-271.
- [14] M.L. Michelsen, Fluid Phase Equilib. 60 (1990) 213-219.
- [15] T. Holderbaum, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 70 (1991) 251-265.
- [16] J. Ahlers, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 191 (2001) 177-188.
- [17] J. Ahlers, J. Gmehling, Ind.Eng.Chem.Res., 41 (2002) 3489-3498.
- [18] J. Ahlers, J. Gmehling, Ind.Eng.Chem.Res., 41 (2002) 5890-5899.
- [19] J. Ahlers, T. Yamaguchi, J. Gmehling, Ind.Eng.Chem.Res., 43 (2004) 6569-6576.
- [20] E. Collinet, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 246 (2006) 111-118.
- [21] A. Diedrichs, J. Rarey, J. Gmehling, Fluid Phase Equilib. 248 (2006) 56-69.

- [22] A. Jabloniec, S. Horstmann, J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4654-4659.
- [23] P.M. Mathias, T.W. Copeman, *Fluid Phase Equilib.* 13 (1983) 91–108.
- [24] A. Peneloux, E. Rauzy, R. Freze, *Fluid Phase Equilib.* 8 (1982) 7–23.
- [25] J. Chen, K. Fischer, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.* 200 (2002) 411–429.
- [26] C.H. Twu, J.E. Coon, J.R. Cunningham, *Fluid Phase Equilib.* 105 (1995) 49–59.
- [27] Dortmund Data Bank 2010, DDBST GmbH. <http://www.ddbst.com>.
- [28] H. G. Rackett, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 514-517.
- [29] J. Ahlers, Dissertation, Oldenburg, 2003
- [30] C.H. Twu, W.D. Sim, V. Tassone, *Chem. Eng. Progr.* 98 (2002) 58-65.
- [31] L.G. Packer, S.R.M. Ellis, *Chem. Eng. Sci.* 28 (1973) 597-610.
- [32] N.C. Huie, K.D. Luks, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data*, 18 (1973) 311-313.
- [33] S.H. Huang, H.-M. Lin, K.-C. Chao, *J. Chem. Eng. Data*, 33 (1988) 145-147.
- [34] K.A.M. Gasem, R.L.Jr. Robinson, *J. Chem. Eng. Data*, 30 (1985) 53-56.
- [35] A. Westerholt, Masterarbeit, Oldenburg 2010.
- [36] J. Gmehling, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 731 – 747.
- [37] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 441-451.
- [38] J.A. Nelder, R. Mead, *Comp. J.* 7 (1965) 308-313.
- [39] U. Hoffmann, H. Hofmann, *Einführung in die Optimierung*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1971.
- [40] Private Mitteilung
- [41] W. Wohlers, *Mehrstufige Optimierung komplexer strukturmechanischer Probleme*, Cuvillier Verlag, Göttingen, 2005.
- [42] H.C. van Ness, S.M. Byer, R.E. Gibbs, *AIChE J.* 19 (1973) 238-244.
- [43] O. Redlich, A.T. Kister, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 341-348.
- [44] B. Schmid, J. Gmehling, *Fluid Phase Equilib.* (2010), doi:10.1016/j.fluid.2010.09.009
- [45] W. Henry, *Phil. Trans. R. Soc.* 93 (1803) 29 - 274.

- [46] J. Gmehling, B. Kolbe, Thermodynamik, 2., überarbeitete Auflage, VCH Weinheim 1992.
- [47] L. Schröder, Z. Phys. Chem. 11 (1893) 449-465.
- [48] G. Scatchard, C.L. Raymond, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 1278 – 1287.
- [49] C. Marche, C. Ferronato, J. Jose, J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 967 – 971.
- [50] C. Tsonopoulos, Fluid Phase Equilib. 186 (2001) 185-206.
- [51] C. Tsonopoulos, Fluid Phase Equilib. 156 (1999) 21-33.
- [52] J.D. Seader, E.J. Henley, Separation Process Principles, 1st edition, Wiley, New York, 1998.
- [53] S. Gill, Proc. Cambridge Philos. Soc. 47 (1951) 96-108.
- [54] A. Ralston, H.S. Wilf, Mathematical Methods for Digital Computers, Wiley, New York, 1960.
- [55] U.S. Patent 4311495, 19. Januar 1982
- [56] V. Liebert, T. Hector, J. Gmehling, J. Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 4412-4419.
- [57] L. K. Rihko, P. K. Kiviranta-Pääkkönen, A. O. I. Krause, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 614-621.
- [58] L. K. Rihko, A. O. I. Krause, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 1172-1180.
- [59] L.K. Rihko, J.A. Linnekoski, A.O.I. Krause, J. Chem. Eng. Data 39 (1994) 700–704.
- [60] F.H. Syed, C. Egleston, R.J. Datta, J. Chem. Eng. Data 45 (2000) 319–323.
- [61] J. Gmehling, C. Möllmann, Ind. Eng. Chem. Res 37 (1998) 3112–3123.
- [62] D.V. Nichita, Energy & Fuels 22 (2008) 488-495.
- [63] F.S. Manning, R.E. Thompson, Oilfield Processing of Petroleum: Crude oil, PennWell Publishing Company, South Sheridan Oklahoma, 1995.
- [64] D.P. Tassios, Applied Chemical Engineering Thermodynamics, Springer-Verlag, Berlin, 1993.
- [65] Fischer-Tropsch Archiv, [www.fischer-tropsch.org](http://www.fischer-tropsch.org)

- [66] J.M. Campbell, Gas Conditioning and Processing, Volume I, Seventh Edition, Campbell Petroleum Series, Norman, Oklahoma, 1992.
- [67] H. Weiss, Gas Separation & Purification, 2 (1988) 171-176.
- [68] A.L. Kohl, R.B. Nielsen, Gas Purification, Gulf Publishing Company Texas, 1997.
- [69] L. Brandt, Dissertation, Oldenburg 2011.
- [70] G. Brunner, Gasextraction, Topics in Physical Chemistry, Springer, New York, 1994.
- [71] M. McHugh, V. Krukonis, Supercritical Extraction, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
- [72] H. Gardeler, Dissertation, Oldenburg 2004.
- [73] C.H. Whitson, M.L. Michelsen, Fluid Phase Equilib. 53 (1989) 51–71.
- [74] A.R. Price, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data 4 (1959) 40-52.
- [75] J. Tamahrajah, Masterarbeit, Oldenburg 2010.
- [76] I. Schmidt, Bachelorarbeit, Universität Oldenburg, 2009.
- [77] K. Fischer, J. Gmehling, J. Chem. Eng. Data 39 (1994) 309-315.
- [78] E. Scholz, Karl-Fischer-Titration, Springer-Verlag: Berlin, 1984.
- [79] E. Vollmer, Diplomarbeit, Oldenburg 2004.

## 13 Anhang

Komponente	$T_{kr}$ [K]	$P_{kr}$ [kPa]	$\omega$	L	M	N	$c$ [cm <sup>3</sup> /mol]
CO <sub>2</sub>	304.20	7376.5	0.2252	0.8210	0.8423	0.8013	1.59533
NH <sub>3</sub>	405.60	11277	0.2500	0.8856	0.9561	0.8164	-3.39625
H <sub>2</sub> O	647.30	22048	0.3440	0.4413	0.8734	1.7599	-4.39615
Propylen	365.00	4620.4	0.1480	1.0259	1.0106	0.5548	5.13706
<i>n</i> -Butan	425.20	3799.7	0.1930	1.1626	1.0719	0.5530	4.89191
NO <sub>2</sub>	431.00	10133	0.8555	0.8309	1.0480	2.3811	-1.48388
Methanol	512.60	8095.9	0.5590	1.2598	1.1520	0.9308	-7.71040
<i>n</i> -Pentan	469.70	3369.1	0.2510	0.4207	0.8303	1.4157	3.51831
Benzol	562.10	4894.0	0.2120	0.6525	0.8328	0.9233	2.84892
Cyclohexan	553.80	4080.4	0.2130	0.9917	0.9215	0.6575	6.42189
<i>n</i> -Decan	617.90	2099.5	0.4900	1.1933	0.9439	0.8683	-11.90164
<i>n</i> -Octacosan	845.40	727.51	1.1950	1.3420	0.8152	1.3013	-254.6520
H <sub>2</sub> S	372.80	8936.9	0.1000	0.9729	1.0632	0.5338	2.95169
Propan	369.95	4245.5	0.1520	0.7731	0.9124	0.7263	4.88215
Ethylenglycol	720.00	8200.2	0.5254	1.1108	0.8483	0.9559	-6.26690
Toluol	591.70	4113.8	0.2570	1.2112	1.0628	0.6013	0.82399
Ethanol	516.20	6383.5	0.6350	1.1956	1.0148	1.0584	-1.20878
Methan	190.60	4600.2	0.0080	0.9454	1.2453	0.4242	4.08631
Hexan	507.40	3014.4	0.2975	0.3873	0.8359	1.6733	1.28043
<i>n</i> -Eicosan	767.00	1070.0	0.8805	1.4175	1.0099	1.1129	-93.8913
MTBE	497.10	3434.9	0.2670	0.9730	0.9457	0.7652	6.15327
Butanol	562.90	4417.8	0.5900	1.1475	0.7095	0.9990	-0.74954
Heptan	540.30	2733.7	0.3457	0.8800	0.9172	0.9719	-1.18809
Octanol	652.50	2860.4	0.5963	1.0865	0.5851	1.0230	2.38340
Dodecan	658.80	1809.7	0.5620	1.0583	0.8632	1.0668	-21.96147
N <sub>2</sub>	126.20	3394.4	0.0400	0.3295	0.8828	1.0521	4.04628
Ethan	305.40	4883.9	0.0980	0.2123	0.8720	1.7010	4.55332
2-Butanol	536.00	4194.9	0.5760	1.1263	0.4981	0.9732	-1.98713
Octan	568.80	2494.6	0.3940	0.9453	0.8976	0.9685	-3.80963
tert-Butanol	506.20	3971.9	0.6180	1.2484	0.4807	0.9600	-0.15165
2-Methylbutan	460.40	3380.2	0.2270	1.0304	1.0345	0.6804	4.78268
Dimethylether	400.00	5370.2	0.2033	1.1951	1.2481	1.2481	2.91028
Methylisopropyl- keton	552.80	3850.4	0.3244	0.4251	0.8157	1.5798	-3.39662
2-Butanon	535.60	4154.3	0.3290	0.7446	0.8893	1.0805	-8.32024
2-Propanol	508.30	4762.3	0.6650	1.1925	0.7561	1.0444	-3.21565
Aceton	508.10	4701.5	0.3090	1.1562	1.0534	0.6907	-10.24101
4-Methyl-2- pentanon	571.00	3272.8	0.4000	0.8923	0.9706	1.0412	-2.99880
SO <sub>2</sub>	430.80	7883.1	0.2510	1.5088	1.2613	0.4401	0.48773
1-Buten	419.60	4022.6	0.1870	0.8549	0.8941	0.7265	4.52300
1,3-Propandiol	718.20	6550.0	0.6309	1.4490	1.1042	0.8469	-6.11519

Komponente	$T_{kr}$ [K]	$P_{kr}$ [kPa]	$\omega$	L	M	N	$c$ [cm <sup>3</sup> /mol]
1,6-Hexandiol	740.80	4080.0	0.9606	0.8942	0.7780	1.7287	14.69245
Hexadecan	722.40	1401.3	0.7420	1.1477	0.8633	1.1663	-48.85821
Eicosanol	808.00	1150.0	1.1571	2.6137	5.3126	0.2505	-81.75922
1-Hexen	504.00	3206.0	0.2839	0.8990	0.9096	0.8452	1.47271
Bicyclohexyl	731.40	2614.2	0.3979	0.1262	0.9071	5.6705	-2.35503
Decalin	645.15	2010.0	0.4155	0.9462	0.9449	1.0440	-84.07044
Methylcyclohexan	572.10	3479.5	0.2477	1.0305	0.9474	0.6736	5.57176
Tetradecan	691.80	1572.6	0.6790	1.1644	0.9036	1.0853	-41.49251
2-Methyl-1-buten	465.00	3445.1	0.2320	0.4076	0.8100	1.3456	-1.45026
2-Methyl-2-buten	470.00	3445.1	0.2850	0.8982	0.9975	0.8858	-3.00383
tert-Amylmethyl- ether	534.00	3113.7	0.3103	1.0995	1.0214	0.7354	6.15327
N <sub>2</sub> O	309.60	7244.7	0.1733	0.8931	0.9504	0.6636	2.08689
Cyclopentan	511.70	4509.9	0.1921	0.8597	0.9636	0.7570	5.18588
Methylacetat	506.80	4691.3	0.3200	0.6572	0.8255	1.1323	-3.92438
Ethylacetat	523.20	3830.1	0.3630	1.1600	0.9342	0.7452	-5.41047
Isoamylacetat	586.10	2760.0	0.4722	1.0485	0.9202	0.9850	-4.06813
Ethen	282.35	5041.6	0.0850	0.9568	1.0223	0.5172	3.99993
Naphthalin	748.40	4053.0	0.3020	1.1305	1.0153	0.7014	-2.06193

Tabelle 13.1: Verwendete Reinstoffdaten [27].

	$T_r \leq 1$		$T_r \geq 1$	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
$L_{gen}$	0.1049	0.5113	0.4012	0.0250
$M_{gen}$	0.9189	0.7853	4.9640	1.2481
$N_{gen}$	2.32130	2.80887	-0.1999	-8.0000

 Tabelle 13.2: Generalisierte Twu- $\alpha$ -Parameter für die Peng-Robinson-Zustandsgleichung [29].

Hauptgruppen	a [K]	b	c [K <sup>-1</sup> ]
CH <sub>2</sub> – CO <sub>2gen</sub>	345.05	-0.0132	$-2.0981 \cdot 10^{-4}$
CO <sub>2</sub> – CH <sub>2gen</sub>	283.66	-1.6941	$1.6627 \cdot 10^{-3}$
CH <sub>2</sub> – CH <sub>4gen</sub>	57.695	0.0665	—
CH <sub>4</sub> – CH <sub>2gen</sub>	-13.792	-0.1476	—
CH <sub>2</sub> – H <sub>2</sub> S <sub>gen</sub>	477.76	-1.0190	$7.7938 \cdot 10^{-4}$
H <sub>2</sub> S – CH <sub>2gen</sub>	110.66	-0.6873	$7.4888 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 13.3: Generalisierte Parameter.

Nr.	Hauptgruppe	Nr.	Untergruppe	Q
1	CH <sub>2</sub>	[1]	CH <sub>3</sub>	1.2958
		[2]	CH <sub>2</sub>	0.9471
		[3]	CH	0.2629
		[4]	C	0
2	C=C	[5]	CH <sub>2</sub> =CH	1.1507
		[6]	CH=CH	1.3221
		[7]	CH <sub>2</sub> =C	0.9880
		[8]	CH=C	0.6760
		[70]	C=C	0.4850
		[97]	Allene	1.1287
		[98]	=CHCH=	1.7345
		[99]	=CCH=	3.5331
		[250]	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub>	0.6758
3	ACH	[9]	ACH	0.4
		[10]	AC	0.12
5	OH	[14]	OH (primär)	1.0189
		[81]	OH (sekundär)	0.9326
		[82]	OH (tertiär)	0.8727
6	CH <sub>3</sub> OH	[15]	CH <sub>3</sub> OH	0.8779
7	H <sub>2</sub> O	[16]	H <sub>2</sub> O	1.5576
8	ACOH	[17]	ACOH	0.68
9	CH <sub>2</sub> CO	[18]	CH <sub>3</sub> CO	1.448
		[19]	CH <sub>2</sub> CO	1.18
11	CCOO	[21]	CH <sub>3</sub> COO	1.728
		[22]	CH <sub>2</sub> COO	1.42
		[129]	CHCOO	1.221
		[180]	CCOO	0.88
13	CH <sub>2</sub> O	[24]	OCH <sub>3</sub>	1.088
		[25]	OCH <sub>2</sub>	0.78
		[26]	OCH	0.468
19	CH <sub>2</sub> CN	[40]	CH <sub>3</sub> CN	1.5302
		[41]	CH <sub>2</sub> CN	1.4492
21	CCl	[44]	CH <sub>2</sub> Cl	1.264
		[45]	CHCl	0.952
		[46]	CCl	0.724
35	DMSO	[67]	DMSO	2.4720
42	CY-CH <sub>2</sub>	[78]	CY-CH <sub>2</sub>	0.8635
		[79]	CY-CH	0.1071
		[80]	CY-C	0
150	NH <sub>3</sub>	[300]	NH <sub>3</sub>	0.7780
151	CO <sub>2</sub>	[306]	CO <sub>2</sub>	0.982
152	CH <sub>4</sub>	[307]	CH <sub>4</sub>	1.124
153	O <sub>2</sub>	[308]	O <sub>2</sub>	0.849
154	Ar	[305]	Ar	1.116

Nr.	Hauptgruppe	Nr.	Untergruppe	Q
155	N <sub>2</sub>	[304]	N <sub>2</sub>	0.93
156	H <sub>2</sub> S	[303]	H <sub>2</sub> S	1.202
157	H <sub>2</sub>	[302]	H <sub>2</sub>	0.571
		[309]	D <sub>2</sub>	0.527

**Tabelle 13.4:** Neue Haupt- und Untergruppen sowie Gruppenoberflächen für die VTPR GC-EOS.

HG n	HG m	a <sub>nm</sub> [K]	b <sub>nm</sub>	c <sub>nm</sub> [K <sup>-1</sup> ]	a <sub>mn</sub> [K]	b <sub>mn</sub>	c <sub>mn</sub> [K <sup>-1</sup> ]
1 <sup>a</sup>	2	171.47	-0.0432		-87.609	-0.0544	
1 <sup>a</sup>	3	54.259	0.2882		35.483	-0.3693	
1 <sup>a</sup>	5	1809.5	-0.4856	$-2.3211 \cdot 10^{-3}$	725.66	-0.905	$3.1538 \cdot 10^{-3}$
1 <sup>a</sup>	6	1733.4	1.8057	$-6.1885 \cdot 10^{-3}$	50.672	-0.6378	$1.7753 \cdot 10^{-4}$
1 <sup>a</sup>	7	2096.9	-1.6565	$5.9001 \cdot 10^{-1}$	56.588	0.5883	$4.4729 \cdot 10^{-4}$
1 <sup>a</sup>	9	425.31	0.6879	$-3.0781 \cdot 10^{-4}$	284.25	-1.7731	$1.6358 \cdot 10^{-3}$
1 <sup>a</sup>	11	138.56	1.5746	$-2.191 \cdot 10^{-3}$	779.90	-4.5744	$5.8039 \cdot 10^{-3}$
1 <sup>a</sup>	13	442.69	-0.5266		-112.49	0.2286	
1 <sup>b</sup>	19	542.26	0.7664		118.90	-0.7948	
1 <sup>b</sup>	21	439.85	-0.4618		-87.872	-0.1066	
1 <sup>b</sup>	42	-27.289	-0.0641	$1.1385 \cdot 10^{-4}$	60.453	-0.0477	$7.33 \cdot 10^{-6}$
1 <sup>a</sup>	151	403.11	-0.1999	$-6.68 \cdot 10^{-5}$	204.83	-1.3096	$1.1967 \cdot 10^{-3}$
1 <sup>a</sup>	152	66.255	0.0135		-23.372	-0.0844	
1 <sup>a</sup>	155	282.56	-0.4109	$3.1249 \cdot 10^{-3}$	26.923	-0.5125	$-7.8581 \cdot 10^{-4}$
1 <sup>a</sup>	156	512.67	-0.6966	$-4.9666 \cdot 10^{-4}$	120.11	-1.1511	$2.0618 \cdot 10^{-3}$
2 <sup>a</sup>	3	69.495	-1.1411	$1.3205 \cdot 10^{-3}$	101.92	0.5243	$3.4756 \cdot 10^{-4}$
2 <sup>a</sup>	5	756.09	1.4097	$-1.9269 \cdot 10^{-3}$	2049.9	6.3523	$-1.3347 \cdot 10^{-3}$
2 <sup>b</sup>	6	3394.3	0.1123		-113.11	0.1866	
2 <sup>a</sup>	9	366.63	-0.1551		-102.95	0.254	
2 <sup>a</sup>	13	111.03	-0.0316		-9.6778	-0.0244	
2 <sup>a</sup>	19	297.94	0.4535		16.777	-0.5119	
2 <sup>b</sup>	42	7.9668	-0.5253		-16.91	0.8883	
2 <sup>a</sup>	151	7.9448			218.62		
2 <sup>a</sup>	155	116.49			116.58		
3 <sup>a</sup>	5	1065.5	0.2236	$-1.7246 \cdot 10^{-3}$	1234.6	1.3853	$1.5753 \cdot 10^{-4}$
3 <sup>a</sup>	6	1461.5	-0.6763	$-7.3173 \cdot 10^{-4}$	102.41	-0.6116	$-1.289 \cdot 10^{-5}$
3 <sup>a</sup>	9	-29.162	-0.0322	$1.6364 \cdot 10^{-4}$	214.38	0.0534	$8.899 \cdot 10^{-5}$
3 <sup>a</sup>	13	343.61	-1.2041		-462.05	1.8037	
3 <sup>b</sup>	42	42.893	-0.5895		91.002	0.2696	
3 <sup>c</sup>	151	161.38			37.2		
3 <sup>a</sup>	152	257.08			-91.888		
3 <sup>a</sup>	153	320.01			2.9972		
3 <sup>a</sup>	155	387.44			-4.3791		

HG n	HG m	$a_{nm}$ [K]	$b_{nm}$	$c_{nm}[\text{K}^{-1}]$	$a_{mn}$ [K]	$b_{mn}$	$c_{mn} [\text{K}^{-1}]$
3 <sup>a</sup>	156	54.618			-31.946		
3 <sup>b</sup>	157	398.88			116.25		
3 <sup>a</sup>	160	-15.674			91.21		
3 <sup>a</sup>	162	376.18			-151.8		
5 <sup>a</sup>	7	-789.48	2.8178	$-1.9454 \cdot 10^{-3}$	478.28	-0.5389	$-2.0384 \cdot 10^{-3}$
5 <sup>b</sup>	9	-57.664	0.7875	$-1.5955 \cdot 10^{-4}$	540.61	-0.9922	$3.5082 \cdot 10^{-4}$
6 <sup>b</sup>	7	-387.40	1.9621	$-3.4336 \cdot 10^{-3}$	-168.82	0.6674	$4.1881 \cdot 10^{-3}$
6 <sup>b</sup>	9	143.82	-0.7722		275.58	0.1849	
6 <sup>b</sup>	13	-35.988	-0.6243		322.09	0.2943	
6 <sup>b</sup>	151	-41.601			631.57		
6 <sup>b</sup>	152	16.899			703.79		
6 <sup>b</sup>	156	-144.05			851.54		
6 <sup>b</sup>	162	-177.63			84.570		
7 <sup>c</sup>	151	2880.1	132.82	$-3.1736 \cdot 10^{-1}$	73.329	1.1222	$1.956 \cdot 10^{-3}$
7 <sup>c</sup>	152	-1848.2	12.27	$-1.1594 \cdot 10^{-4}$	10201	-38.292	$3.8456 \cdot 10^{-4}$
7 <sup>c</sup>	155	-1877.1	12.93		2210.7	-7.0804	
9 <sup>a</sup>	13	-395.79	1.1453		372.98	-0.9131	
9 <sup>b</sup>	42	180.29	-1.0637	$6.8276 \cdot 10^{-4}$	547.62	0.0325	$1.7982 \cdot 10^{-4}$
11 <sup>b</sup>	151	-146.54			95.601		
11 <sup>a</sup>	155	410.28			53.021		
13 <sup>b</sup>	21	13.125			-4.3750		
35 <sup>b</sup>	151	96.154			14.038		
42 <sup>b</sup>	151	605.58	-0.2551		56.062	-0.6271	
42 <sup>b</sup>	157	382.17	-0.1977		47.413	-0.0272	
150 <sup>c</sup>	155	727.21			4678.9		
150 <sup>c</sup>	157	1031.7			1473.9		
151 <sup>a</sup>	152	99.067			176.68		
151 <sup>b</sup>	155	184.15			80.825		
151 <sup>a</sup>	156	112.61			114.70		
152 <sup>a</sup>	155	53.308			12.181		
152 <sup>b</sup>	156	659.84	-1.9066		59.702	0.5676	
153 <sup>b</sup>	154	-5.0462	-0.0702		36.420	-0.056	

**Tabelle 13.5:** Überarbeitete (a), neue (b) und bereits publizierte Parameter (c) der VTPR GC-EOS.

HG - Nr.	Hauptgruppen	Temperaturbereich [K]	Druckbereich [kPa]	Anzahl Datensätze	Anzahl Datenpunkte	Mittlerer abs. Fehler in P [kPa]	Mittlerer abs. Fehler in T [K]	Mittlerer abs. Fehler in $y_1$	Mittlerer rel. Fehler in P [%]	Mittlerer rel. Fehler in T [%]	Mittlerer rel. Fehler in $y_1$ [%]
01 - 02	CH <sub>2</sub> - C=C	161.39 - 483.15	1.33 - 30078	139	1864	122.31	0.0498	0.0088	2.3	0.01	2.08
01 - 03	CH <sub>2</sub> - ACH	255.37 - 522.55	0.06 - 1014	109	1678	0.281	0.2104	0.005	0.58	0.05	1.32
01 - 05	CH <sub>2</sub> - OH	263.15 - 623	0.02 - 14320	310	5155	37.368	0.2293	0.0111	2.86	0.06	2.82
01 - 06	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	273.15 - 469.9	3.9 - 6917	54	542	38.586	—	0.0168	5.37	—	3.28
01 - 07	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	274.15 - 623.15	0.01 - 18974	157	2718	0.0123	0.5041	0.0169	4.76	0.14	3.95
01 - 09	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CO	258.15 - 398.76	0.51 - 120.68	28	457	0.2045	0.2485	0.0079	0.54	0.08	1.9
01 - 11	CH <sub>2</sub> - CCOO	273.15 - 423.97	0.21 - 6830	57	1030	7.7696	0.14	0.0067	1.5	0.04	1.96
01 - 13	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> O	266.52 - 445.25	0.2 - 4813	172	3215	2.6038	0.09	0.0066	1.41	0.02	1.96
01 - 19	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CN	293.15 - 433.16	5.18 - 4154	24	268	29.679	0.3477	0.0131	3.88	0.1	1.74
01 - 21	CH <sub>2</sub> - CCl	293.15 - 397.3	0 - 984	42	739	1.1023	0.1407	0.0157	2.14	0.04	3.75
01 - 42	CH <sub>2</sub> - cy-CH <sub>2</sub>	298.15 - 398.76	1.87 - 1318	31	509	0.5601	0.0817	0.0034	0.35	0.02	0.97
01 - 151	CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	207 - 573.45	0.01 - 20050	144	2004	174.98	—	0.0098	3.8	—	2.17
01 - 152	CH <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	90 - 703.55	0 - 69250	289	2676	491.69	0.1201	0.0109	5.27	0.04	2
01 - 155	CH <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	114.1 - 497.15	8.89 - 69120	96	920	7.7825	—	0.0253	14.6	—	3.85
01 - 156	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	182.33 - 523.15	0.42 - 13342	145	1006	78.639	0.5237	0.0143	3.86	0.17	4.38
02 - 03	C=C - ACH	283.15 - 572.25	0.96 - 6000	41	345	47.368	0.3164	0.0135	5.97	0.07	3.24
02 - 05	C=C - OH	222.75 - 394.47	2.24 - 4562	83	1117	17.868	0.2816	0.0055	3.2	0.09	0.7
02 - 06	C=C - CH <sub>3</sub> OH	238.15 - 394.45	13.33 - 1629	44	392	8.4816	0.1178	0.013	3.1	0.04	2.23
02 - 09	C=C - CH <sub>2</sub> CO	222.75 - 389.35	0.7 - 4413	34	406	18.679	0.2501	0.0065	4.59	0.08	0.98
02 - 13	C=C - CH <sub>2</sub> O	266.52 - 445.25	0.2 - 4813	46	716	4.8113	0.056	0.0071	0.96	0.02	1.63
02 - 19	C=C - CH <sub>2</sub> CN	278.15 - 416.96	5.73 - 2190	45	289	13.129	0.4322	0.0151	9.32	0.14	2.01
02 - 42	C=C - cy-CH <sub>2</sub>	278.15 - 413.15	5.02 - 3537	21	200	6.5173	—	0.0222	4.87	—	3.06
02 - 151	C=C - CO <sub>2</sub>	207 - 573.45	0.01 - 20050	69	679	206.91	0.6296	0.0067	4.69	0.2	1.54
02 - 155	C=C - N <sub>2</sub>	140 - 363.2	11.8 - 21445	23	192	338.24	—	0.0161	11.6	—	2.75
03 - 05	ACH - OH	298.15 - 538.15	0.85 - 4137	119	1464	0.2852	0.5017	0.0104	0.55	0.12	3.16
03 - 06	ACH - CH <sub>3</sub> OH	273.15 - 579.75	3.59 - 11742	47	747	36.041	0.278	0.015	2	0.08	3.1
03 - 09	ACH - CH <sub>2</sub> CO	298.15 - 485.85	1.3 - 1732	55	764	0.2991	0.4756	0.0075	0.73	0.12	1.91
03 - 13	ACH - CH <sub>2</sub> O	273.15 - 363.05	1.54 - 1144	25	356	1.0581	0.1509	0.0052	1.93	0.04	2.2
03 - 42	ACH - cy-CH <sub>2</sub>	283.15 - 463.15	6.07 - 604.3	25	300	0.2743	—	0.0021	0.31	—	0.5
03 - 152	ACH - CH <sub>4</sub>	270 - 699.82	101.32 - 51313	34	318	1559.3	0.1852	0.0258	8.58	0.06	3.39

HG - Nr.	Hauptgruppen	Temperaturbereich [K]	Druckbereich [kPa]	Anzahl Datensätze	Anzahl Datenpunkte	Mittlerer abs. Fehler in P [kPa]	Mittlerer abs. Fehler in T [K]	Mittlerer abs. Fehler in $y_1$	Mittlerer rel. Fehler in P [%]	Mittlerer rel. Fehler in T [%]	Mittlerer rel. Fehler in $y_1$ [%]
03 - 153	ACH - O <sub>2</sub>	302.85 - 332.63	15.77 - 425.28	6	42	3.5808	—	—	1.75	—	—
03 - 155	ACH - N <sub>2</sub>	288.15 - 473.15	16.18 - 78500	10	46	1030.3	—	0.0196	8.47	—	2.4
03 - 156	ACH - H <sub>2</sub> S	304.3 - 422.65	102.37 - 9800	5	46	31.196	—	0.0056	1.54	—	0.74
03 - 157	ACH - H <sub>2</sub>	273.65 - 533.15	12.75 - 294199	17	111	597.38	—	0.0079	2.32	—	2.01
03 - 160	ACH - SO <sub>2</sub>	255.37	27.3 - 68.9	1	19	0.4905	—	0.0010	1.14	—	0.1
03 - 162	ACH - N <sub>2</sub> O	283.15 - 352.05	0.2 - 13615	3	18	42.067	0.4184	—	1.6	0.14	—
05 - 07	OH - H <sub>2</sub> O	274.15 - 623.15	0.01 - 18974	157	2718	9.4665	0.4851	0.0163	4.65	0.13	4.11
05 - 09	OH - CH <sub>2</sub> CO	278.15 - 450	0.01 - 1889	126	1772	0.7844	0.2301	0.0121	1.29	0.06	3.06
06 - 07	CH <sub>3</sub> OH - H <sub>2</sub> O	273.15 - 573.15	0.61 - 11652	68	882	11.67	0.1806	0.0142	1.15	0.05	3.45
06 - 09	CH <sub>3</sub> OH - CH <sub>2</sub> CO	288.15 - 374.85	0.42 - 101.33	23	335	0.2898	4.5666	0.0044	0.97	1.67	0.87
06 - 13	CH <sub>3</sub> OH - CH <sub>2</sub> O	273.15 - 413.85	2.88 - 5205	42	888	8.3542	0.1128	0.0103	1.87	0.03	2.79
06 - 151	CH <sub>3</sub> OH - CO <sub>2</sub>	194.45 - 477.6	6.67 - 16290	80	532	142.35	0.6212	0.0111	5.16	0.23	1.89
06 - 152	CH <sub>3</sub> OH - CH <sub>4</sub>	270 - 699.82	101.32 - 51313	45	255	3946.3	0.3754	0.0423	8.84	0.14	6.39
06 - 156	CH <sub>3</sub> OH - H <sub>2</sub> S	194.65 - 448.15	0.7 - 11204	26	213	82.137	0.0334	0.0203	8.63	0.01	3.64
06 - 162	CH <sub>3</sub> OH - N <sub>2</sub> O	306.17 - 325.17	681.76 - 2123	3	11	38.021	—	—	4.02	—	—
09 - 13	CH <sub>2</sub> CO - CH <sub>2</sub> O	273.15 - 413.4	5.01 - 912.4	35	482	0.9345	0.0911	0.0089	1.83	0.03	3.44
09 - 42	CH <sub>2</sub> CO - cy-CH <sub>2</sub>	298.15 - 471.65	11.59 - 1289	44	586	0.3675	0.3635	0.0083	0.82	0.1	1.94
11 - 151	CCOO - CO <sub>2</sub>	228.05 - 413.15	294.2 - 16000	54	472	25.417	—	0.0011	27	—	1.22
11 - 155	CCOO - N <sub>2</sub>	194.45 - 363.19	2.04 - 2947	66	123	59.719	2.2485	0.0146	12.8	0.85	1.7
13 - 21	CH <sub>2</sub> O - CCl <sub>4</sub>	288.15 - 308.15	4.47 - 59.52	36	478	0.1989	—	0.0047	0.94	—	1.33
35 - 151	DMSO - CO <sub>2</sub>	303.41 - 318.28	1.2 - 135.5	4	39	0.5027	—	—	1.72	—	—
42 - 151	cy-CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	273.15 - 533.15	16.6 - 23380	80	707	445.5	0.3388	0.0152	8.14	0.11	3.01
42 - 157	cy-CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub>	293.2 - 493.15	101.33 - 68941	34	131	122.51	—	0.0045	1.74	—	0.75
151 - 152	CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	173.35 - 298.36	892 - 8519	20	245	69.157	0.0002	0.0067	1.30	0.01	3.38
151 - 155	CO <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	218.15 - 298.8	492 - 16727	37	284	244.06	—	0.0117	2.91	—	6.01
151 - 156	CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	198.04 - 366.44	99.99 - 8274	45	218	14.892	0.3242	0.0177	0.34	0.12	6.43
152 - 155	CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub>	90.67 - 183.15	11.7 - 5033	53	531	47.876	0.0713	0.0129	2.83	0.06	3.68
152 - 156	CH <sub>4</sub> - H <sub>2</sub> S	188.71 - 344.26	160 - 13438	13	136	239.2	2.8689	0.0391	4.86	1.34	9.17
153 - 154	O <sub>2</sub> - Ar	87 - 273.15	74.13 - 1439	15	183	0.9966	0.0198	0.0017	0.3	0.02	0.61

**Tabelle 13.6:** Informationen über Temperatur- und Druckbereich, Anzahl der experimentellen Daten und mit VTPR berechnete Abweichungen für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der dargestellten Hauptgruppenkombinationen.

HG - Nr.	Hauptgruppen	Temperaturbereich [K]	Druckbereich [kPa]	Anzahl Datensätze	Anzahl Datenpunkte	Mittlerer abs. Fehler in $h^E$ [J/mol]	Mittlerer rel. Fehler in $h^E$ [%]
01 - 02	CH <sub>2</sub> - C=C	298.15 - 363.13	1479 - 10000	14	204	8	13.4
01 - 03	CH <sub>2</sub> - ACH	288.15 - 413.15	80 - 1479	59	1450	68.5	6.25
01 - 05	CH <sub>2</sub> - OH	273.15 - 413.15	100 - 15430	120	2119	139	15.5
01 - 06	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	253.15 - 416.29	210 - 15000	25	580	186	22.9
01 - 07	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	273.15 - 473.15	101 - 5000	65	994	300	48.7
01 - 09	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CO	298.15 - 413.15	400 - 1893	26	410	39.4	2.52
01 - 11	CH <sub>2</sub> - CCOO	298.15 - 413.15	100.65 - 1617	304	5238	120	9.95
01 - 13	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> O	293.15 - 393.15	101 - 3060	150	2430	61.8	19.3
01 - 19	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CN	298.15 - 348.15	5000 - 15000	14	390	81.8	8.3
01 - 21	CH <sub>2</sub> - CCl	288.15 - 328.15	100 - 101	106	1672	119	10.2
01 - 42	CH <sub>2</sub> - cy-CH <sub>2</sub>	288.15 - 413.21	100 - 30000	93	1567	37.1	12.1
01 - 151	CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	217 - 303.15	3000 - 12500	10	166	252	18.6
01 - 152	CH <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	91.5 - 112	—	5	31	37.8	7.52
02 - 03	C=C - ACH	298.15 - 413.15	101 - 2412	15	149	29.6	5.36
02 - 05	C=C - OH	298.15 - 413.15	1548 - 15000	31	510	133	16.2
02 - 06	C=C - CH <sub>3</sub> OH	298.15 - 328.18	500 - 500	5	91	133	17.3
02 - 09	C=C - CH <sub>2</sub> CO	298.15 - 413.15	500 - 4235	22	398	119	13.1
02 - 13	C=C - CH <sub>2</sub> O	293.15 - 393.15	101 - 3060	18	325	26.1	37.2
02-19	C=C - CH <sub>2</sub> CN	298.06 - 355.15	600 - 1825	11	160	140	18.2
02-42	C=C - cy-CH <sub>2</sub>	298.15 - 413.21	100 - 1378	17	181	59.8	32.2
03 - 05	ACH - OH	283.15 - 413.15	101.33 - 2171	29	714	172	15.2
03 - 06	ACH - CH <sub>3</sub> OH	283.15 - 413.15	1204 - 1789	8	159	242	32.1
03 - 09	ACH - CH <sub>2</sub> CO	290.15 - 413.15	1307 - 1962	13	194	51.4	77.2
03 - 13	ACH - CH <sub>2</sub> O	298.15 - 323.15	1893 - 1893	5	117	58.4	20.1
03 - 42	ACH - cy-CH <sub>2</sub>	298.15 - 413.21	80 - 2445	41	686	27.2	3.98
05 - 07	OH - H <sub>2</sub> O	273.15 - 473.15	101 - 5000	65	994	304	49.1
05 - 09	OH - CH <sub>2</sub> CO	283.15 - 413.15	101 - 1617	76	1339	86.8	6.08
06 - 07	CH <sub>3</sub> OH - H <sub>2</sub> O	275.55 - 473	100 - 50000	32	545	405	58.7

HG - Nr.	Hauptgruppen	Temperaturbereich [K]	Druckbereich [kPa]	Anzahl Datensätze	Anzahl Datenpunkte	Mittlerer abs. Fehler in $h^E$ [J/mol]	Mittlerer rel. Fehler in $h^E$ [%]
06 - 09	CH <sub>3</sub> OH - CH <sub>2</sub> CO	283.15 - 413.15	400 - 1479	13	243	31.4	4.16
06 - 13	CH <sub>3</sub> OH - CH <sub>2</sub> O	298.15 - 323.15	101 - 1893	7	101	101	20.9
09 - 13	CH <sub>2</sub> CO - CH <sub>2</sub> O	298.15 - 313.15	101 - 101	11	200	121	18.1
09 - 42	CH <sub>2</sub> CO - cy-CH <sub>2</sub>	283.15 - 413.21	101 - 1754	24	310	57.1	4.32
153 - 154	O <sub>2</sub> - Ar	84 - 86.6	—	2	20	0.82	1.35

**Tabelle 13.7:** Informationen über Temperatur- und Druckbereich, Anzahl der experimentellen Daten und mit VTPR berechnete Abweichungen für Exzessenthalpien der dargestellten Hauptgruppenkombinationen.

HG - Nr.	Hauptgruppen	Temperaturbereich [K]	Anzahl Datensätze	Mittlerer abs. Fehler in $\gamma^\circ$	Mittlerer rel. Fehler in $\gamma^\circ$ [%]
01 - 02	CH <sub>2</sub> - C=C	293.15 - 373.15	19	0.0889	11.3
01 - 03	CH <sub>2</sub> - ACH	279.99 - 453.15	154	0.1925	20.5
01 - 05	CH <sub>2</sub> - OH	249.93 - 373.15	395	9.6414	14
01 - 06	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	255.05 - 343.15	67	3.0293	6.59
01 - 07	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	273.15 - 422.94	391	421.76	47.9
01 - 09	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CO	293.15 - 393.35	105	0.2366	8.85
01 - 11	CH <sub>2</sub> - CCOO	278.15 - 423.15	199	0.2162	8.51
01 - 13	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> O	283.15 - 393.35	112	0.1027	10
01 - 19	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CN	294.95 - 340.85	29	3.5549	11.1
01 - 21	CH <sub>2</sub> - CCl	293.15 - 373.15	166	0.4365	33.8
01 - 42	CH <sub>2</sub> - cy-CH <sub>2</sub>	293.15 - 373.15	63	0.0641	9.53
02 - 03	C=C - ACH	293.15 - 374.15	16	0.1991	11.2
02 - 05	C=C - OH	249.84 - 382.75	450	0.4979	9.41
02 - 06	C=C - CH <sub>3</sub> OH	249.98 - 375.2	41	1.7084	18.6
02 - 09	C=C - CH <sub>2</sub> CO	293.15 - 343.25	24	0.4182	15.7
02 - 13	C=C - CH <sub>2</sub> O	283.15 - 393.35	4	0.0475	4.65
02 - 19	C=C - CH <sub>2</sub> CN	273.15 - 343.25	106	3.4969	31.8
03 - 05	ACH - OH	282.35 - 363.15	63	0.7951	14.5
03 - 06	ACH - CH <sub>3</sub> OH	293.15 - 373.15	8	0.8621	5.54
03 - 09	ACH - CH <sub>2</sub> CO	293.15 - 453.15	41	0.2015	12.1
03 - 13	ACH - CH <sub>2</sub> O	279.95 - 329.99	4	0.0295	2.34
03 - 42	ACH - cy-CH <sub>2</sub>	293.15 - 352.25	15	0.0479	3.04
05 - 07	OH - H <sub>2</sub> O	273.15 - 422.94	391	421.76 <sup>13</sup>	47.9
05 - 09	OH - CH <sub>2</sub> CO	282.35 - 373.15	94	0.4271	16.2
06 - 07	CH <sub>3</sub> OH - H <sub>2</sub> O	273.35 - 373.30	50	0.2652	15.3
06 - 09	CH <sub>3</sub> OH - CH <sub>2</sub> CO	298.15 - 373.15	31	0.1820	5.81
06 - 13	CH <sub>3</sub> OH - CH <sub>2</sub> O	249.99 - 363.54	14	0.5868	16.3
09 - 13	CH <sub>2</sub> CO - CH <sub>2</sub> O	298.15 - 298.15	2	0.1513	6.94
09 - 42	CH <sub>2</sub> CO - cy-CH <sub>2</sub>	293.15 - 403.15	38	0.5681	10.3

**Tabelle 13.8:** Informationen über Temperaturbereich, Anzahl der experimentellen Daten und mit VTPR berechnete Abweichungen für Grenzaktivitätskoeffizienten der dargestellten Hauptgruppenkombinationen.

<sup>13</sup> Starke Streuung der experimentellen Werte.

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in P [kPa] ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in P [kPa] ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
01 - 02	CH <sub>2</sub> - C=C	131	122	6.9
01 - 03	CH <sub>2</sub> - ACH	0.44	0.28	55.4
01 - 05	CH <sub>2</sub> - OH	77.5	37.4	107
01 - 06	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	175	38.6	355
01 - 07	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	1.52	1.23	23.5
01 - 09	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CO	0.46	0.2	128
01 - 11	CH <sub>2</sub> - CCOO	9.63	7.77	24
01 - 13	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> O	2.54	2.6	-2.41
01 - 42	CH <sub>2</sub> - cy-CH <sub>2</sub>	1.16	0.56	106
01 - 151	CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	189	175	8.26
01 - 152	CH <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	550	492	11.8
01 - 155	CH <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	772	778	-0.81
01 - 156	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	68.7	78.6	-12.7
02 - 03	C=C - ACH	28.2	47.4	-40.5
02 - 05	C=C - OH	19.8	17.9	10.9
02 - 09	C=C - CH <sub>2</sub> CO	17.9	18.7	-4.25
02 - 13	C=C - CH <sub>2</sub> O	7.6	4.81	58
02 - 42	C=C - cy-CH <sub>2</sub>	5.63	6.52	-13.7
02 - 151	C=C - CO <sub>2</sub>	224	207	8.37
02 - 155	C=C - N <sub>2</sub>	317	338	-6.39
03 - 05	ACH - OH	0.57	0.29	95.3
03 - 09	ACH - CH <sub>2</sub> CO	0.6	0.3	99.4
03 - 13	ACH - CH <sub>2</sub> O	1.42	1.06	34.4
03 - 42	ACH - cy-CH <sub>2</sub>	2.62	0.27	871
03 - 152	ACH - CH <sub>4</sub>	2231	1559	43
03 - 153	ACH - O <sub>2</sub>	3.74	3.58	4.42
03 - 155	ACH - N <sub>2</sub>	973	1030	-5.58
03 - 156	ACH - H <sub>2</sub> S	43.5	31.2	39.6
03 - 160	ACH - SO <sub>2</sub>	0.56	0.49	14.9
03 - 162	ACH - N <sub>2</sub> O	6.17	42.1	-85.3
05 - 07	OH - H <sub>2</sub> O	1.23	9.47	-87
09 - 13	CH <sub>2</sub> CO - CH <sub>2</sub> O	17.9	0.93	1821
09 - 42	CH <sub>2</sub> CO - cy-CH <sub>2</sub>	0.63	0.37	69.1

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in P [kPa] ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in P [kPa] ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
11 - 155	CCOO - N <sub>2</sub>	82.1	59.72	37.4
42 - 151	cy-CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	631	446	41.7
42 - 157	cy-CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub>	1916	123	1464
151 - 152	CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	67.5	69.2	-2.46
151 - 156	CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	179	14.9	1105
152 - 155	CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub>	46.4	47.9	-3.01

**Tabelle 13.9:** Änderung des mittleren absoluten Fehlers im Druck bei Dampf-Flüssig-Gleichgewichten durch Einbeziehen der  $Q_k$  – Werte in die Anpassungsprozedur. Eine positive Abweichung entspricht einer Verbesserung. Die mittlere Abweichung beträgt 164%.

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in T [K] ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in T [K] ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
01 - 02	CH <sub>2</sub> - C=C	0.0626	0.0499	25.5
01 - 03	CH <sub>2</sub> - ACH	0.3668	0.2104	74.3
01 - 05	CH <sub>2</sub> - OH	0.3706	0.2293	61.6
01 - 06	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	—	—	—
01 - 07	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	0.711	0.5041	41
01 - 09	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CO	0.3566	0.2485	43.5
01 - 11	CH <sub>2</sub> - CCOO	0.1568	0.14	12
01 - 13	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> O	0.0898	0.09	-0.22
01 - 42	CH <sub>2</sub> - cy-CH <sub>2</sub>	0.2119	0.0817	159
01 - 151	CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	—	—	—
01 - 152	CH <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	0.1129	0.1201	-6
01 - 155	CH <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	—	—	—
01 - 156	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	0.4398	0.5237	-16
02 - 03	C=C - ACH	0.2958	0.3164	-6.51
02 - 05	C=C - OH	0.1598	0.2816	-43.3
02 - 09	C=C - CH <sub>2</sub> CO	0.3466	0.2501	38.6
02 - 13	C=C - CH <sub>2</sub> O	0.0942	0.056	68.2
02 - 42	C=C - cy-CH <sub>2</sub>	—	—	—
02 - 151	C=C - CO <sub>2</sub>	0.373	0.6296	-40.8
02 - 155	C=C - N <sub>2</sub>	—	—	—

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in T [K] ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in T [K] ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
03 - 05	ACH - OH	1.1408	0.5017	127
03 - 09	ACH - CH <sub>2</sub> CO	0.5016	0.4756	5.47
03 - 13	ACH - CH <sub>2</sub> O	0.1625	0.1509	7.69
03 - 42	ACH - cy-CH <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 152	ACH - CH <sub>4</sub>	0.6398	0.1852	245
03 - 153	ACH - O <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 155	ACH - N <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 156	ACH - H <sub>2</sub> S	—	—	—
03 - 160	ACH - SO <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 162	ACH - N <sub>2</sub> O	0.5996	0.4184	43.3
05 - 07	OH - H <sub>2</sub> O	0.5041	0.4851	3.92
09 - 13	CH <sub>2</sub> CO - CH <sub>2</sub> O	2.984	0.0911	3176
09 - 42	CH <sub>2</sub> CO - cy-CH <sub>2</sub>	0.3551	0.3635	-2.31
11 - 155	CCOO - N <sub>2</sub>	2.1007	2.2485	-6.57
42 - 151	cy-CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	0.7657	0.3388	126
42 - 157	cy-CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub>	—	—	—
151 - 152	CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	0.0002	0.0002	0
151 - 156	CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	6.202	0.3242	1813
152 - 155	CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub>	0.0683	0.0713	-4.21

**Tabelle 13.10:** Änderung des mittleren absoluten Fehlers in der Temperatur bei Dampf-Flüssig-Gleichgewichten durch Einbeziehen der  $Q_k$  – Werte in die Anpassungsprozedur. Eine positive Abweichung entspricht einer Verbesserung. Die mittlere Abweichung beträgt 212%.

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in $y_1$ ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in $y_1$ ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
01 - 02	CH <sub>2</sub> - C=C	0.0086	0.0088	-2.27
01 - 03	CH <sub>2</sub> - ACH	0.0056	0.005	12
01 - 05	CH <sub>2</sub> - OH	0.0161	0.0111	45.1
01 - 06	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	0.0357	0.0168	113
01 - 07	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	0.0269	0.0169	59.2
01 - 09	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CO	0.009	0.0079	13.9
01 - 11	CH <sub>2</sub> - CCOO	0.0072	0.0067	7.46
01 - 13	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> O	0.0068	0.0066	3.03

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in $y_1$ ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlere abs. Fehler in $y_1$ ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
01 - 42	CH <sub>2</sub> - cy-CH <sub>2</sub>	0.0076	0.0034	124
01 - 151	CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	0.0096	0.0098	-2.04
01 - 152	CH <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	0.0107	0.0109	-1.83
01 - 155	CH <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	0.0223	0.0253	-11.9
01 - 156	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	0.0143	0.0143	0.00
02 - 03	C=C - ACH	0.0124	0.0135	-8.15
02 - 05	C=C - OH	0.0053	0.0055	-3.64
02 - 09	C=C - CH <sub>2</sub> CO	0.0065	0.0065	0.00
02 - 13	C=C - CH <sub>2</sub> O	0.0081	0.0071	14.1
02 - 42	C=C - cy-CH <sub>2</sub>	0.0246	0.0222	10.8
02 - 151	C=C - CO <sub>2</sub>	0.0075	0.0067	11.9
02 - 155	C=C - N <sub>2</sub>	0.0166	0.0161	3.11
03 - 05	ACH - OH	0.0171	0.0104	64.4
03 - 09	ACH - CH <sub>2</sub> CO	0.0099	0.0075	32
03 - 13	ACH - CH <sub>2</sub> O	0.0093	0.0052	78.9
03 - 42	ACH - cy-CH <sub>2</sub>	0.009	0.0021	329
03 - 152	ACH - CH <sub>4</sub>	0.0251	0.0258	-2.71
03 - 153	ACH - O <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 155	ACH - N <sub>2</sub>	0.0189	0.0196	-3.57
03 - 156	ACH - H <sub>2</sub> S	0.0057	0.0056	1.79
03 - 160	ACH - SO <sub>2</sub>	0.001	0.001	0.00
03 - 162	ACH - N <sub>2</sub> O	1.6867	1.5955	5.72
05 - 07	OH - H <sub>2</sub> O	0.0254	0.0163	55.8
09 - 13	CH <sub>2</sub> CO - CH <sub>2</sub> O	0.0673	0.0089	656
09 - 42	CH <sub>2</sub> CO - cy-CH <sub>2</sub>	0.0089	0.0083	7.23
11 - 155	CCOO - N <sub>2</sub>	0.012	0.0146	-17.8
42 - 151	cy-CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	0.0128	0.0152	-15.8
42 - 157	cy-CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub>	0.0227	0.0045	404
151 - 152	CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	0.0069	0.0067	2.99
151 - 156	CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	0.0595	0.0177	236
152 - 155	CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub>	0.0141	0.0129	9.3

**Tabelle 13.11:** Änderung des mittleren absoluten Fehlers in der Dampfphasenzusammensetzung bei Dampf-Flüssig-Gleichgewichten durch Einbeziehen der  $Q_k$  – Werte in die Anpassungsprozedur. Eine positive Abweichung entspricht einer Verbesserung. Die mittlere Abweichung beträgt 58.4%.

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in $h^E$ [J/mol] ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in $h^E$ [J/mol] ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
01 - 02	CH <sub>2</sub> - C=C	9.7	8	21
01 - 03	CH <sub>2</sub> - ACH	31.2	68.6	-55
01 - 05	CH <sub>2</sub> - OH	215	139	55
01 - 06	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	661	186	255
01 - 07	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	522	300	74
01 - 09	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CO	45.9	39.4	16
01 - 11	CH <sub>2</sub> - CCOO	123	120	2
01 - 13	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> O	70.4	61.8	14
01 - 42	CH <sub>2</sub> - cy-CH <sub>2</sub>	211	37.1	469
01 - 151	CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	309	252	23
01 - 152	CH <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	118	36.2	226
01 - 155	CH <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	—	—	—
01 - 156	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	—	—	—
02 - 03	C=C - ACH	28.4	37.8	-25
02 - 05	C=C - OH	179	133	35
02 - 09	C=C - CH <sub>2</sub> CO	126	119	6
02 - 13	C=C - CH <sub>2</sub> O	28.3	26.1	8
02 - 42	C=C - cy-CH <sub>2</sub>	121	59.8	102
02 - 151	C=C - CO <sub>2</sub>	—	—	—
02 - 155	C=C - N <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 05	ACH - OH	274	172	59
03 - 09	ACH - CH <sub>2</sub> CO	55.7	51.4	8
03 - 13	ACH - CH <sub>2</sub> O	60.6	58.4	4
03 - 42	ACH - cy-CH <sub>2</sub>	28.6	27.2	5
03 - 152	ACH - CH <sub>4</sub>	—	—	—
03 - 153	ACH - O <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 155	ACH - N <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 156	ACH - H <sub>2</sub> S	—	—	—
03 - 160	ACH - SO <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 162	ACH - N <sub>2</sub> O	—	—	—
05 - 07	OH - H <sub>2</sub> O	522	304	72
09 - 13	CH <sub>2</sub> CO - CH <sub>2</sub> O	197	121	63

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in $h^E$ [J/mol] ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in $h^E$ [J/mol] ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
09 - 42	CH <sub>2</sub> CO - cy-CH <sub>2</sub>	139	57.1	143
11 - 155	CCOO - N <sub>2</sub>	—	—	—
42 - 151	cy-CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	—	—	—
42 - 157	cy-CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub>	—	—	—
151 - 152	CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	—	—	—
151 - 156	CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	—	—	—
152 - 155	CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub>	—	—	—

**Tabelle 13.12:** Änderung des mittleren absoluten Fehlers zwischen experimentellen und berechneten Werten für die Exzessenthalpie durch Einbeziehen der  $Q_k$  – Werte in die Anpassungsprozedur. Eine positive Abweichung entspricht einer Verbesserung. Die mittlere Abweichung beträgt 69%.

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in $\gamma^{\circ}$ ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in $\gamma^{\circ}$ ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
01 - 02	CH <sub>2</sub> - C=C	0.0879	0.0889	-1.12
01 - 03	CH <sub>2</sub> - ACH	0.2088	0.1926	8.41
01 - 05	CH <sub>2</sub> - OH	41.089	9.6414	326
01 - 06	CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> OH	337.11	3.0293	11028
01 - 07	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O	851.85	421.76	102
01 - 09	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> CO	0.4443	0.2366	87.8
01 - 11	CH <sub>2</sub> - CCOO	0.2834	0.2162	31.08
01 - 13	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> O	0.1073	0.1027	4.48
01 - 42	CH <sub>2</sub> - cy-CH <sub>2</sub>	0.139	0.0641	117
01 - 151	CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	—	—	—
01 - 152	CH <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	—	—	—
01 - 155	CH <sub>2</sub> - N <sub>2</sub>	—	—	—
01 - 156	CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	—	—	—
02 - 03	C=C - ACH	0.2198	0.1991	10.4
02 - 05	C=C - OH	0.5151	0.4979	3.45
02 - 09	C=C - CH <sub>2</sub> CO	0.4544	0.4182	8.66
02 - 13	C=C - CH <sub>2</sub> O	0.0137	0.0475	-71.2
02 - 42	C=C - cy-CH <sub>2</sub>	—	—	—

HG - Nr.	Hauptgruppen	Mittlerer abs. Fehler in $\gamma^\circ$ ( $Q_k$ herkömmlich)	Mittlerer abs. Fehler in $\gamma^\circ$ ( $Q_k$ angepasst)	Abweichung [%]
02 - 151	C=C - CO <sub>2</sub>	—	—	—
02 - 155	C=C - N <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 05	ACH - OH	5.6978	0.7951	617
03 - 09	ACH - CH <sub>2</sub> CO	0.2692	0.2015	33.6
03 - 13	ACH - CH <sub>2</sub> O	0.2134	0.0295	623
03 - 42	ACH - cy-CH <sub>2</sub>	0.2402	0.048	400
03 - 152	ACH - CH <sub>4</sub>	—	—	—
03 - 153	ACH - O <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 155	ACH - N <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 156	ACH - H <sub>2</sub> S	—	—	—
03 - 160	ACH - SO <sub>2</sub>	—	—	—
03 - 162	ACH - N <sub>2</sub> O	—	—	—
05 - 07	OH - H <sub>2</sub> O	851.85	421.76	102
09 - 13	CH <sub>2</sub> CO - CH <sub>2</sub> O	—	—	—
09 - 42	CH <sub>2</sub> CO - cy-CH <sub>2</sub>	0.9265	0.5681	63.1
11 - 155	CCOO - N <sub>2</sub>	—	—	—
42 - 151	cy-CH <sub>2</sub> - CO <sub>2</sub>	—	—	—
42 - 157	cy-CH <sub>2</sub> - H <sub>2</sub>	—	—	—
151 - 152	CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub>	—	—	—
151 - 156	CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> S	—	—	—
152 - 155	CH <sub>4</sub> - N <sub>2</sub>	—	—	—

**Tabelle 13.13:** Änderung des mittleren absoluten Fehlers zwischen experimentellen und berechneten Grenzaktivitätskoeffizienten durch Einbeziehen der  $Q_k$  – Werte in die Anpassungsprozedur. Eine positive Abweichung entspricht einer Verbesserung. Die mittlere Abweichung beträgt 710%.

HG m	HG n	$a_{mn}$ [K]	$b_{mn}$	$c_{mn}$ [K <sup>-1</sup> ]	$a_{nm}$ [K]	$b_{nm}$	$c_{nm}$ [K <sup>-1</sup> ]
<i>VTPR</i>							
CH <sub>2</sub>	Wasser	2761.23	-6.7877	0.007	-542.02	4.7633	-0.0056
<i>mod. UNIFAC (Do)</i>							
CH <sub>2</sub>	Wasser	2727.73	-9.9996	0.010594	-1008.16	8.1483	-0.010339

**Tabelle 13.14:** Parameter für VTPR und mod. UNIFAC (Do) zur Vorhersage der Löslichkeit von *n*-Alkanen in Wasser.

Chemikalie	Lieferant	Reinheit [Massen-%]	Wassergehalt [ppm]
CO <sub>2</sub>	Linde	99.995	—
Ethen	Sigma Aldrich	99.5	—
N <sub>2</sub>	Air Liquide	99.995	—
N <sub>2</sub> O	Air Liquide	99.5	—
2-Methyl-2-buten	Acros	99	17.9
Methylacetat	Acros	99	94
Cyclohexan	Fisher Scientific	99	17.8
Methanol	VWR	99.8	64

**Tabelle 13.15:** Bezugsquellen und Reinheiten der verwendeten Chemikalien.

P [kPa]	$x_1$ [mol/mol]	$y_1$ [mol/mol]
263.2	0.0182	0.7480
574.6	0.0674	0.8139
1088	0.1072	0.8624
1563	0.1489	0.8867
3597	0.4080	0.9287
4053	0.4550	0.9332
4324	0.4836	0.9343
4560	0.5304	0.9363
4768	0.5689	0.9382

**Tabelle 13.16:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems CO<sub>2</sub> (1) – 2-Methyl-2-buten (2) bei 313.8 K.

<b>P [kPa]</b>	<b>x<sub>1</sub> [mol/mol]</b>	<b>y<sub>1</sub> [mol/mol]</b>
591.1	0.0900	0.9170
964.5	0.1697	0.9500
1429	0.2504	0.9656
1960	0.3400	0.9746
3078	0.5136	0.9812
3989	0.6266	0.9824
4985	0.7285	0.9829
5890	0.8152	0.9850
7026	0.9077	0.9852
7538	0.9427	0.9862
7904	0.9633	0.9875
8104	0.9759	0.9844

**Tabelle 13.17:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  
CO<sub>2</sub> (1) – Methylacetat (2) bei 313.32 K.

<b>P [kPa]</b>	<b>x<sub>1</sub> [mol/mol]</b>	<b>y<sub>1</sub> [mol/mol]</b>
632.1	0.0846	0.8733
1118	0.1784	0.9348
1585	0.2618	0.9545
2074	0.3307	0.9641
3050	0.4489	0.9734
4031	0.5562	0.9748
5066	0.6633	0.9789
5992	0.7433	0.9778
6983	0.8210	0.9752
7994	0.8951	0.9737
8757	0.9488	0.9715
8964	0.9688	0.9680

**Tabelle 13.18:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  
CO<sub>2</sub> (1) – Methylacetat (2) bei 322.96 K.

<b>P [kPa]</b>	<b>x<sub>1</sub> [mol/mol]</b>
351.3	0.018
708.6	0.036
2752	0.198
3375	0.232
4011	0.295

**Tabelle 13.19:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  
Ethylen (1) – Cyclohexan (2) bei 362.6 K.

<b>P [kPa]</b>	<b>x<sub>1</sub> [mol/mol]</b>
289.8	0.0353
520.4	0.0473
6043	0.7455
6064	0.7696

**Tabelle 13.20:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems Ethylen (1) – Cyclopentan (2) bei 313.73 K.

<b>P [kPa]</b>	<b>x<sub>1</sub> [mol/mol]</b>
686.7	0.1304
1079	0.2115
1585	0.2809
2061	0.3537

**Tabelle 13.21:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems N<sub>2</sub>O (1) – Methanol (2) bei 306.17 K.

<b>P [kPa]</b>	<b>x<sub>1</sub> [mol/mol]</b>
733.1	0.1139
1565	0.2332
1961	0.2904

**Tabelle 13.22:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems N<sub>2</sub>O (1) – Methanol (2) bei 315.19 K.

<b>P [kPa]</b>	<b>x<sub>1</sub> [mol/mol]</b>
681.8	0.0663
1047	0.1334
1558	0.1957
2123	0.2713

**Tabelle 13.23:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems N<sub>2</sub>O (1) – Methanol (2) bei 325.17 K.

P [kPa]	$x_1$ [mol/mol]	$y_1$ [mol/mol]
832.2	0.0120	0.9029
1094	0.0190	0.9248
1411	0.0262	0.9401
1743	0.0319	0.9504
2051	0.0387	0.9551
2382	0.0446	0.9592
2639	0.0489	0.9620
2913	0.0543	0.9642
3179	0.0587	0.9661
3601	0.0648	0.9687
4027	0.0705	0.9699
4538	0.0772	0.9716
5050	0.0936	0.9729

**Tabelle 13.24:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  $N_2$  (1) – 2-Methyl-2-buten (2) bei 313.74 K.

P [kPa]	$x_1$ [mol/mol]	$y_1$ [mol/mol]
1217	0.0101	0.9734
1757	0.0137	0.9797
2189	0.0173	0.9833
3185	0.0232	0.9871
4189	0.0284	0.9888
5091	0.0358	0.9897

**Tabelle 13.25:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  $N_2$  (1) – 2-Methylacetat (2) bei 305.25 K.

P [kPa]	$x_1$ [mol/mol]	$y_1$ [mol/mol]
1046	0.0080	0.9470
1226	0.0110	0.9570
1573	0.0140	0.9660
2117	0.0180	0.9730
3045	0.0250	0.9800
4055	0.0330	0.9830
5595	0.0420	0.9860
6091	0.0440	0.9860
6571	0.0450	0.9870
6985	0.0480	0.9870

**Tabelle 13.26:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  $N_2$  (1) – 2-Methylacetat (2) bei 316.58 K.

P [kPa]	x <sub>1</sub> [mol/mol]	x <sub>2</sub> [mol/mol]	y <sub>1</sub> [mol/mol]	y <sub>2</sub> [mol/mol]
2106	0.8795	0.1205	0.0185	0.9815
2993	0.8910	0.1015	0.0129	0.7036
3959	0.9042	0.0832	0.0095	0.5348
4988	0.9021	0.0810	0.0066	0.4151
5896	0.9065	0.0690	0.0075	0.3484
6931	0.9060	0.0632	0.0139	0.2911
7904	0.9037	0.0605	0.0117	0.2523
8445	0.9042	0.0527	0.0150	0.2035
8953	0.9073	0.0491	0.0069	0.1905
9978	0.8911	0.0477	0.0128	0.1641
10479	0.8890	0.0478	0.0122	0.1510
10992	0.8357	0.0515	0.0103	0.1431
11977	0.6840	0.0552	0.0099	0.1255
12448	0.5665	0.0668	0.0115	0.1180
12889	0.3885	0.0766	0.0077	0.1052
13433	0.1475	0.0901	0.0068	0.0985
13949	0.0596	0.0911	0.0161	0.0934

**Tabelle 13.27:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  
Methanol (1) – CO<sub>2</sub> (2) – CH<sub>4</sub> (3) bei 313.39 K.

P [kPa]	x <sub>1</sub> [mol/mol]	x <sub>2</sub> [mol/mol]	y <sub>1</sub> [mol/mol]	y <sub>2</sub> [mol/mol]
5030	0.7236	0.2764	0.0263	0.9737
6005	0.7485	0.2412	0.0096	0.8315
7118	0.7790	0.2022	0.0072	0.7134
8114	0.7861	0.1880	0.0209	0.6236
8989	0.7985	0.1680	0.0087	0.5629
10063	0.7955	0.1631	0.0092	0.5053
10958	0.7977	0.1614	0.0108	0.4600
11940	0.7877	0.1472	0.0135	0.4183
12847	0.6436	0.1762	0.0106	0.3896
13455	0.6075	0.1842	0.0159	0.3792
13913	0.5347	0.2053	0.0118	0.3667
14873	0.5049	0.2102	0.0164	0.3292
15427	0.0887	0.2754	0.0121	0.2889
15217	0.2138	0.2444	0.0171	0.2867

**Tabelle 13.28:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  
Methanol (1) – CO<sub>2</sub> (2) – CH<sub>4</sub> (3) bei 313.39 K.

P [kPa]	x <sub>1</sub> [mol/mol]	x <sub>2</sub> [mol/mol]	y <sub>1</sub> [mol/mol]	y <sub>2</sub> [mol/mol]
2083	0.8857	0.1143	0.0198	0.9802
3093	0.8798	0.0939	0.0153	0.6906
4067	0.8609	0.0833	0.0114	0.5088
5048	0.8341	0.0776	0.0110	0.3844
6039	0.8034	0.0714	0.0123	0.2970
7498	0.7633	0.0601	0.0166	0.2056
8521	0.7379	0.0522	0.0269	0.1568
9030	0.7157	0.0499	0.0363	0.1374
9517	0.7064	0.0470	0.0478	0.1273
10028	0.6908	0.0449	0.0661	0.1106
10600	0.6680	0.0419	0.0948	0.0943
11009	0.6604	0.0398	0.1321	0.0864
11504	0.6325	0.0417	0.1620	0.0804

**Tabelle 13.29:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  
Methanol (1) – CO<sub>2</sub> (2) – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (3) bei 313.43 K.

P [kPa]	x <sub>1</sub> [mol/mol]	x <sub>2</sub> [mol/mol]	x <sub>3</sub> [mol/mol]	y <sub>1</sub> [mol/mol]	y <sub>2</sub> [mol/mol]	y <sub>3</sub> [mol/mol]
2141	0.8810	0.000	0.1190	0.0182	0.0000	0.9818
5041	0.8772	0.000	0.0984	0.0064	0.0000	0.4251
6068	0.8287	0.044	0.0973	0.0115	0.2207	0.3310
7060	0.7919	0.095	0.0859	0.0116	0.4042	0.2503
8059	0.7557	0.137	0.0783	0.0120	0.5091	0.2063

**Tabelle 13.30:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  
Methanol (1) – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (2) – CO<sub>2</sub> (3) – CH<sub>4</sub> (4) bei 313.43 K.

P [kPa]	x <sub>1</sub> [mol/mol]	x <sub>2</sub> [mol/mol]	x <sub>3</sub> [mol/mol]	y <sub>1</sub> [mol/mol]	y <sub>2</sub> [mol/mol]	y <sub>3</sub> [mol/mol]
2107	0.8820	0.0000	0.1180	0.0217	0.0000	0.9783
10045	0.7850	0.0000	0.0843	0.0112	0.0000	0.2030
11062	0.7357	0.0714	0.0740	0.0224	0.2065	0.1589
12033	0.6765	0.1365	0.0656	0.0181	0.3491	0.1274
12982	0.6199	0.1863	0.0607	0.0201	0.4425	0.1105
14922	0.0520	0.5562	0.0807	0.0884	0.5551	0.0747

**Tabelle 13.31:** Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems  
Methanol (1) – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (2) – CO<sub>2</sub> (3) – CH<sub>4</sub> (4) bei 313.43 K.

$h^E$ [J/mol]	$x_1$ [mol/mol]
46.41	0.1673
69.66	0.2785
86.72	0.3342
100.2	0.3898
115.6	0.4454
125.5	0.5010
139.1	0.5567
149.1	0.6122
152.9	0.6676
152.9	0.7232
144.9	0.7784
134.7	0.8339
107.3	0.8892
77	0.9446

**Tabelle 13.32:** Experimentelle Exzessenthalpien des Systems *n*-Pentan (1) – 1-Butanol (2) bei 247.8 K.

$h^E$ [J/mol]	$x_1$ [mol/mol]
33.68	0.1112
61.26	0.1667
86.01	0.2224
121.2	0.2780
165.1	0.3891
181.9	0.4447
202.4	0.5003
209.5	0.5559
217.3	0.6115
216.8	0.6668
193.8	0.7224
173.1	0.7779
132.6	0.8333
94.9	0.8891
55.72	0.9443

**Tabelle 13.33:** Experimentelle Exzessenthalpien des Systems *n*-Heptan (1) – 1-Butanol (2) bei 247.8 K.



# Lebenslauf

## PERSÖNLICHES

---

- geb. am 28. Oktober 1973 in Georgsmarienhütte
- Staatsangehörigkeit: Deutsch
- Familienstand: verheiratet

## SCHULBILDUNG

---

08/86 – 06/93 Gymnasium Fallersleben  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## ZIVILDIENTST

---

07/93 – 09/94 Notfunkdienst Gifhorn e.V.

## STUDIUM UND PROMOTION

---

10/94 – 01/07 Chemiestudium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Abschluss: Diplom-Chemiker

01/07 – 08/11 Promotion auf dem Gebiet der Thermodynamik - „Einsatz einer universellen Gruppenbeitragszustandsgleichung für die Synthese thermischer Trennprozesse“ in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Gmehling.

## BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

---

04/07 – 08/11 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Gmehling am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg.



Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet habe. Des Weiteren erkläre ich, dass die Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorliegt oder vorgelegen hat.

Oldenburg, 2011

Bastian Schmid