

**Weiterentwicklung der  
Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR zur  
Beschreibung von Elektrolyt- und Polymersystemen**

Lehrstuhl für Technische Chemie  
Institut für Reine und Angewandte Chemie  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

angenommene  
DISSERTATION

von  
**Dipl.-Ing. Denis Krotov**  
geb. am 20.04.1986  
in Kurgan, Russland

Oldenburg, 2014

Erstreferent: Prof. Dr. Jürgen Gmehling

Korreferent: apl. Prof. Dr. Axel Brehm

Tag der Disputation: 11.08.2014

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2008 bis Dezember 2011 während meiner wissenschaftlicher Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter Leitung und Betreuung von Professor Dr. Jürgen Gmehling.

Allen, die mich bei der Fertigstellung dieser Arbeit auf vielfältige Art und Weise unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle herzlich danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Jürgen Gmehling für die Möglichkeit diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe durchzuführen, für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit, für wissenschaftliches Engagement, Gesprächsbereitschaft und wertvolle wissenschaftliche Konsultationen.

Herrn Professor Dr. Axel Brehm danke ich für das Interesse an meiner Arbeit und für die freundliche Bereitschaft die Begutachtung dieser Arbeit zu übernehmen.

Herrn Professor Dr. Frank Rößner danke ich für sein interkulturelles Engagement und den Vorsitz in der Prüfungskommission.

Meinen Dozenten und Studienbetreuern von der Staatlichen Technischen Universität Samara Herrn Dr. Aljanus Nazmutdinov und Frau Dr. Tatjana Nesterova danke ich für die in mir geweckte wissenschaftliche Motivation und das Interesse im Bereich der Thermodynamik.

Sehr herzlich möchte ich allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Technischen Chemie für das hervorragende Arbeitsklima, die wertvolle Unterstützung und interessanten Diskussionen danken. Im Speziellen Frau Rima Abbas, Herrn Rainer Bölts, Frau Dana Constantinescu, Frau Larisa Dykchnenko, Herrn Torben Hector, Frau Inga Heile, Herrn Vincent Liebert, Herrn André Mohs, Herrn Andre Schedemann, Herrn Ingo Schillgalies, Herrn Bastian Schmid, Herrn Helmut Stojek und Herrn Jaybalan Tamahrajah.

Nicht zuletzt ist es mir besonders wichtig, mich bei meiner Frau Ilona und meinen Eltern aufrichtig zu bedanken, die mich in der ganzen Zeit begleitet und unterstützt haben und sich für diese Arbeit interessiert haben.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Entwicklung von Zustandsgleichungen .....	5
2.1	Kubische Zustandsgleichungen .....	7
2.2	Aktivitätskoeffizienten- und Gruppenbeitragsmethoden.....	10
2.2.1	UNIFAC-Methode .....	13
2.2.1.1	Kombinatorischer Anteil .....	14
2.2.1.2	Restanteil .....	15
2.3	Gruppenbeitragszustandsgleichungen .....	16
2.3.1	PSRK: Die prädiktive Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung .....	16
2.3.2	VTPR: Die volumentranslatierte Peng-Robinson-Zustandsgleichung .....	17
2.3.2.1	Der Volumentranslationsparameter $c$ .....	18
2.3.2.2	Co-Volumenparameter $b$ .....	19
2.3.2.3	Reinstoffparameter $a_{ij}$ und die $\alpha$ -Funktion.....	21
2.3.2.4	Der attraktive Mischungsparameter $a$ und die $g^E$ -Mischungsregel.....	23
2.3.2.5	Normierung der Aktivitätskoeffizienten .....	25
3	Beschreibung des Phasengleichgewichts in elektrolythaltigen Systemen .....	26
3.1	LIFAC-Modell .....	28
3.1.1	Der „long-range“-Term.....	28
3.1.2	Der „middle-range“-Term.....	30
3.1.3	Der „short-range“-Term .....	33
3.1.4	Normierung der Aktivitätskoeffizienten für elektrolythaltige Systeme .....	34
3.1.5	Berechnung von Aktivitätskoeffizienten .....	35
3.2	VTPR-LIFAC-Modell .....	36
3.2.1	Kombination des VTPR- und LIFAC-Modells.....	37
3.2.2	Parameteranpassungsprozedur .....	41
3.2.2.1	Datenvorbereitung.....	44

3.2.2.2	Anpassung der Wechselwirkungsparameter .....	48
3.2.2.3	Überprüfung und Auswertung der Wechselwirkungsparameter .....	49
3.2.3	Das Programm „VTPR-LIFAC“ .....	50
3.3	Ergebnisse der Parameteranpassung.....	57
4	Experimentelle Untersuchung der Gaslöslichkeit in Elektrolytsystemen .....	66
4.1	Die Messapparatur.....	67
4.2	Vorbereitung der Messungen .....	70
4.3	Messprozedur .....	73
4.4	Auswertung der gemessenen Daten.....	76
4.5	Auswahl der Systeme und Messergebnisse.....	79
5	Beschreibung des Phasengleichgewichtes von Polymersystemen .....	83
5.1	Modelle zur Beschreibung des Phasengleichgewichtes in Polymersystemen.....	84
5.1.1	Auf der Flory-Zustandsgleichung basierte Methode.....	84
5.1.2	Gruppenbeitrags-Aktivitätskoeffizientenmethode .....	85
5.1.3	Auf der Lattice-Fluid Theorie basierte Methode.....	87
5.1.4	Auf der thermodynamischen Störungstheorie basierte Methode.....	88
5.2	VTPR-Modell zur Beschreibung von Polymersystemen .....	93
5.3	Optimierung des Exponentenwertes und Resultate.....	95
5.3.1	Resultate für Polymersysteme mit dem VTPR-Poly-Modell.....	99
5.3.2	Vergleich der VTPR-Poly-Resultate mit dem PC-SAFT-Modell .....	103
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	108
	Summary and Conclusions .....	112
7	Literaturverzeichnis.....	115
I.	Anhang .....	I

## Symbole und Abkürzungen

### Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	thermodynamische Aktivität	–
A	Debye-Hückel-Konstante	–
a	freie Helmholtzenergie	J
a	attraktiver Parameter in kubischen Zustandsgleichungen	$\text{dm}^6 \text{bar mol}^{-2}$
$a_{0i}, a_{1i}, a_{2i}$	universelle Konstanten des PC-SAFT-Modells	–
$a_{ij}$	attraktiver Parameter der Komponente i	$\text{dm}^6 \text{bar mol}^{-2}$
$A_{ij}$	Wechselwirkungsparameter der Margules-Gleichung	–
$a_{nm}$	Wechselwirkungsparameter (UNIFAC) der Gruppen n und m	K
b	Molalität	$\text{mol kg}^{-1}$
b	Co-Volumeparameter in kubischen Zustandsgleichungen	–
$b_{0i}, b_{1i}, b_{2i}$	universelle Konstanten des PC-SAFT-Modells	–
$B_{i,j}$	empirische Pitzer-Funktion	–
$B_{ii}$	Virialkoeffizienten	–
$b_{ij}$	Kreuzparameter der b-Mischungsregel	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
$b_{ij}$	Wechselwirkungsparameter des MR-Terms der Komp. i und j	–
$b_{nm}$	Wechselwirkungsparameter (mod. UNIFAC) der Gruppen n und m	–
c	Molarität	$\text{mol dm}^{-3}$
c	Volumentranslationsparameter der reinen Komponente	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
C	Variierbarer Parameter der Flory-Gleichung	–
C	Freiheitsgrad des Molekülsegments	–
C	universelle Konstante der Tait-Gleichung	–
$c_i$	Volumentranslationsparameter in der Mischung	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
$c_{ij}$	Wechselwirkungsparameter des MR-Terms der Komp. i und j	–
$c_{nm}$	Wechselwirkungsparameter (mod. UNIFAC) der Gruppen n und m	$\text{K}^{-1}$
d	molare Dichte	$\text{g mol}^{-1}$
D	relative Dielektrizitätskonstante einer Mischung	–
d	„hard-sphere“-Durchmesser	Å
d	Polymerisationsgrad der Polymere	–
$D_i$	relative Dielektrizitätskonstante der Komponente i	–
E	Exponent	–
f	Fugazität	bar
F	Zielfunktion	–
$F_i$	Oberflächenbruch dividiert durch den Molenbruch	–
g	Gibbs'sche Enthalpie	$\text{J mol}^{-1}$
H	Henry-Konstante	versch.
I	Ionenstärke	versch.
k	Aussalzkoeffizient (Setschenow-Koeffizient)	–

k	Boltzmann-Konstante	$\text{J K}^{-1}$
$k^{\text{AB}}$	Assoziierungsvolumenparameter	–
$k_{ij}$	binärer Wechselwirkungsparameter	–
L, M, N	Generalisierte Parameter der Twu- $\alpha$ -Funktion	–
m	Masse	g
$m_i$	Segmentanzahl	–
n	Molmenge	mol
n	Nummer des Iterationszyklus	–
P	Druck	bar
$p_i$	Partialdruck der Komponente i	bar
$q_i$	relative van der Waals-Oberfläche der Komponente i	–
$Q_k$	relative van der Waals-Oberfläche der Gruppe k	–
R	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$r_i$	relatives van der Waals-Volumen der Komponente i	–
$R_k$	relatives van der Waals-Volumen der Gruppe k	–
T	Temperatur	K
u	inverse Packungsdichte	–
U	Energie	J
v	molares Volumen	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$
V	Volumen	$\text{dm}^3$
V	Varianz	–
x	Molanteil in der flüssigen Phase	–
$X_m$	Molanteil der Gruppe m	–
y	Molanteil in der Dampfphase	–
z	Molenbruch	–
z	Kompressibilitätsfaktor	–
Z	Zustandssummenfunktion	–
$z_i$	Ladungszahl der Komponente i	C

### Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$\alpha$	alpha-Funktion	–
B	Bolzmann-Faktor	$\text{J}^{-1}$
$\gamma_i$	Aktivitätskoeffizient der Komponente i	–
$\Gamma_k$	Aktivitätskoeffizient der Gruppe k	–
$\Gamma_k^{(i)}$	Aktivitätskoeffizient der Gruppe k im Reinstoff i	–
$\Delta$	Differenz	versch.
$\varepsilon$	Konvergenzkriterium	–
$\epsilon$	potenzielle Energie pro Segmentoberfläche	J
$\epsilon$	Lennard-Jones-Wechselwirkungsenergie	J
$\epsilon^{\text{AB}}$	Parameter der Assoziationsenergie	J
$\eta$	Packungsdichte	–

$\Theta_m$	Oberflächenanteil der Gruppe m	–
$\lambda_{ij}$	Wechselwirkungsparameter der Wilson-Gleichung	–
$\Lambda_{ij}$	variierbarer Term der Wilson-Gleichung	–
$\mu$	Erwartungswert	–
$\mu_i$	chemisches Potenzial der Komponente i	J mol <sup>-1</sup>
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	–
$\rho$	Dichte	kg m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Standardabweichung	–
$\sigma$	Segmentdurchmesser (SAFT)	Å
$\varphi$	Fugazitätskoeffizient	–
$\Psi$	UNIFAC-Wechselwirkungsfunktion	–
$\omega$	azentrischer Faktor	–
$\omega$	Gewichtungsfaktor	–

### Indizes, hochgestellt

Symbol	Bezeichnung
'	salzfreie Größe
'	Ableitung
*	Referenzzustand bei unendlicher Verdünnung
~	dimensionsloser („reduzierter“) Parameter in der Polymer-Gleichung
$\infty$	unendliche Verdünnung
assoc	Assoziationsterm, „site-site“-Wechselwirkungen der Segmenten
att	attraktiver Term
chain	Term der Kettenformation für nichtsphärische Moleküle
comb	kombinatorischer Anteil
disp	Dispersion
E	Exzessgröße
fv	freies Volumen
hc	„hard-chain“ Fluid
hs	„hard-sphere“ Fluid
L	flüssige Phase
LR	„long-range“-Term
MR	„middle-range“-Term
rep	repulsiver Term
res	residualer Anteil
s	Lösungsmittel
s	Sättigungszustand
seg	Term der „Segment-Segment“-Wechselwirkungen
sol	Lösungsmittel
solv	Lösungsmittel
SR	„short-range“-Term
V	Dampfphase
$\alpha, \beta, \gamma, \dots$	Phasenbezeichnung

**Indizes, tiefgestellt**

<b>Symbol</b>	<b>Bezeichnung</b>
0	Standardbedingungen
c	kritische Größe
calc	kalkulierter Wert
exp	experimenteller Wert
gen	generalisierter Parameter
kg	in der Einheit Kilogramm
L	flüssige Phase
r	reduzierte Größe
ref	Referenzzustand
res	residualer Anteil
V	Dampfphase

**Abkürzungen**

<b>Abkürzung</b>	<b>Bezeichnung</b>
DDB	Dortmunder Datenbank
DDBSP	Dortmunder Datenbank Softwarepaket
EGLE	„Gas-Flüssig“-Gleichgewicht (Gaslöslichkeit) der elektrolythaltigen Systemen
ELE	„Dampf-Flüssig“-Gleichgewicht der elektrolythaltigen Systemen
EOS	equation of state, Zustandsgleichung
FV	free volume
GC	group contribution, Gruppenbeitrag
GCLF	Group Contribution Lattice-Fluid
GLE	„Gas-Flüssig“-Gleichgewicht (Gaslöslichkeit)
HPV	„Dampf-Flüssig“-Gleichgewicht der gashaltigen Systemen
LDPE	low density Polyethylen
LIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients für Elektrolytsysteme
LIQUAC	Universal Quasichemical Theory für Elektrolytsysteme
LM	Lösungsmittel
LR	long-range
MR	middle-range
NRTL	Non Random Two Liquid
PBD	Polybutadien
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory
PDMS	Polydimethylsiloxan
PE	Polyethylen
PEO	Polyethylenoxid
PIB	Polyisobutylene
PMMA	Polymethylmethacrylat
PP	Polypropylen
PR	Peng-Robinson
PS	Polystyrol
PSRK	prädiktive Soave-Redlich-Kwong

PVAc	Polyvinylacetat
PVME	Polyvinylmethylether
RK	Redlich-Kwong
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SG	Staverman-Guggenheim
SR	short-range
SRK	Soave-Redlich-Kwong
UNIFAC	UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients
UNIQUAC	Universal Quasichemical Theory
VLE	„Dampf-Flüssig“-Gleichgewicht
VTPR	volumentranslatierte Peng-Robinson

## 1 Einleitung

Diese Arbeit leistet einen Beitrag zur Entwicklung der Auslegungs- und Simulationstools für chemische Verfahren. Die chemische Industrie stellt mit einem Gesamtumsatz von 186,8 Mrd. Euro im Jahr 2012 allein in Deutschland [1] einen äußerst bedeutsamen Wirtschaftszweig der industrialisierten Nationen dar. Gerade deshalb ist es wichtig, die Prozesse, die in der chemischen Industrie Verwendung finden, besser zu verstehen und beständig weiterzuentwickeln. Die Simulationsverfahren sind hierfür ein unersetzliches Handwerkszeug, welche gerade in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewinnen und neben experimenteller Arbeit zu der kontinuierlich steigenden Wertschöpfung dieses Industriesegments beitragen. Gerade vor dem Hintergrund einer steigenden Weltbevölkerung und zunehmender Ressourcenknappheit besteht daher die Erfordernis diesen Verbesserungsprozess vorzutreiben.

Jedes chemisches Verfahren besteht grundsätzlich aus drei Stufen:

- 1) Vorbereitung der Edukte;
- 2) Chemische Reaktion;
- 3) Aufarbeitung der Reaktionsmasse.

Bei jeder Stufe müssen Mehrkomponentensysteme betrachtet werden. Diese können sich in verschiedenen Aggregatzuständen befinden (gasförmig, flüssig, fest). Durch unterschiedliche Löslichkeiten können multiphasige Systeme mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Phasen entstehen.

Die Aufarbeitung der Reaktionsmasse besteht grundsätzlich in der Abtrennung des Produkts aus dem Synthesegemisch. In dieser Stufe müssen aus dem Synthesegemisch die reinen Produkte, die Nebenprodukte und nicht-reagierten Edukte voneinander getrennt werden. Deswegen ist die Aufarbeitung oft die komplexeste, energieaufwändigste und kostenintensivste Stufe der gesamten chemischen Anlage [2]. Die Abtrennung der Komponenten wird mithilfe von thermischen Trennprozessen wie zum Beispiel Rektifikation, Absorption, Adsorption, Kristallisation, Extraktion, Membrantrennverfahren durchgeführt. Die Triebkraft dieser Trennprozesse ist die Konzentrationsdifferenz der Komponenten bei Arbeitsbedingung und Gleichgewichtszustand in den verschiedenen Phasen, die sich im direkten Kontakt befinden. Um optimale und effektive chemische Verfahren zu entwickeln, ist es zwingend notwendig die

Wechselwirkung der Komponenten, die Phasenzusammensetzung und die wichtigen thermodynamischen Größen, die bei den Bedingungen in den betrachteten Systemen herrschen, möglichst genau zu kennen. Im ersten Augenblick scheint diese Aufgabe durch Messungen experimenteller Daten relativ einfach zu sein. Jedoch sind Messungen selbst bei einfachen Systemen eine schwierige und äußerst zeitaufwendige Aufgabe. Abbildung 1–1 zeigt ein Beispiel für ein zweiphasiges System, welches in der Industrie relativ oft anzutreffen ist, bei dem jedoch die Messung der oben beschriebenen Größen schon nicht mehr trivial ist.

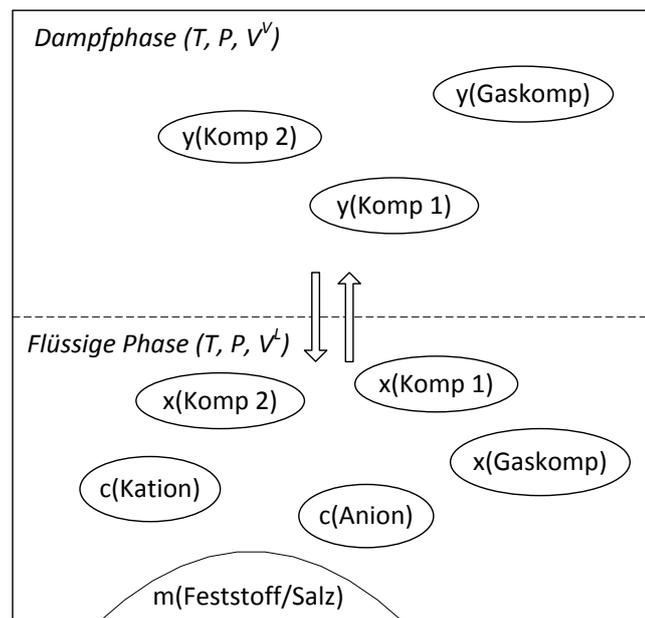


Abbildung 1–1 Zweiphasiges Mehrkomponentensystem

Das System besteht aus zwei flüssigen, unbegrenzt ineinander mischbaren Komponenten (Komp. 1, Komp. 2), einer Gaskomponente und einem Feststoff (zum Beispiel ein Salz, das in der Lösung in Ionen dissoziiert und aus der Lösung auskristallisieren kann). Bereits in diesem einfachen Fall ist es notwendig, die Verteilung der Komponenten 1 und 2 in beiden Phasen, deren Salz- und Gaslöslichkeit in der flüssigen Phase und den Einfluss der Ionen auf die Gaslöslichkeit bei den betrachteten Bedingungen (Druck und Temperatur) zu berücksichtigen. Für die Ermittlung einer optimalen industriellen Lösung müssen viele Fälle bei unterschiedlichen Bedingungen und Zusammensetzungen betrachtet werden.

So kommen theoretisch basierte Gleichungen, halbempirische Berechnungsmethoden und Voraussagemodelle zum Einsatz. In den letzten Jahrzehnten wurden diese Modelle in Prozesssimulationssoftware integriert, die zur Modellierung, Simulation und Optimierung

chemischer Verfahren und Anlagen genutzt wird. An dieser Stelle ist anzumerken, dass oft bekannte und gut getestete Methoden benutzt werden (wie zum Beispiel UNIQUAC, UNIFAC, NRTL), obwohl neuentwickelte Methoden in der Regel bessere Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten zeigen. Außerdem ist es immer besser und bequemer eine möglichst universelle Methode zur Ermittlung der notwendigen thermodynamischen Größen zu verwenden. Auf Grund der rasanten Entwicklung der Computertechnik sind die Anforderungen zur minimalen Anzahl der Berechnungsoperationen nicht mehr relevant. Trotzdem ist es von Vorteil und zur leichteren Nachvollziehbarkeit besser, wenn die Berechnungsmethode eine einfache und übersichtliche Struktur aufweist. So können die Hauptanforderungen an ein modernes Instrument für die Entwicklung chemischer Verfahren folgendermaßen formuliert werden:

- gute Übereinstimmung der Berechnungsergebnisse mit experimentellen Daten;
- präzise Voraussagefähigkeit;
- Möglichkeit die multiphasigen und multikomponentigen Systemen zu berechnen;
- Möglichkeit alle wichtige thermodynamische Reinstoffgrößen zu berechnen;
- hohe Universalität und Anwendbarkeit für die unterschiedlichen Stoffklassen;
- möglichst geringe Anzahl an variierbaren Parametern;
- möglichst einfache, klare und übersichtliche Struktur.

Kapitel 2 dieser Arbeit gibt eine kurze historische und qualitative Übersicht über die Entwicklung der wesentlichen Berechnungsmethoden. In dieser Übersicht wird aufgezeigt, dass das 1991 von Holderbaum und Gmehling entwickelte PSRK-Modell [3], [4] und das nachfolgend 2001 von Ahlers und Gmehling entwickelte VTPR-Modell [5] viele der oben beschriebenen Anforderungen erfüllt. Dank guter Ergebnisse hat das PSRK-Modell große Verbreitung bei Chemikern und Ingenieuren gefunden. Aus diesem Grund folgte die intensive Entwicklung der notwendigen Parametermatrix. Das VTPR-Modell ist zehn Jahre später entwickelt worden. Es hat deshalb im Vergleich zum PSRK-Modell noch eine relativ kleine Parametermatrix. Eines der Ziele dieser Arbeit ist die Überprüfung und die Demonstration des Potenzials vom VTPR-Modell, insbesondere im Bereich der Elektrolyt- und Polymersysteme.

Aufbauend auf diesem Überblick folgt in Kapitel 3 die Beschreibung des ersten Teils dieser Arbeit – der Erweiterung des VTPR-Modells auf Elektrolytsysteme und Beschreibung der Gaslöslichkeiten in Elektrolytlösungen. In diesem Kapitel werden Programme zur statistischen Bearbeitung der experimentellen Daten, Berechnung der Gleichgewichte mithilfe des

VTPR-LIFAC-Modells, sowie zur effizienten und genauen Anpassung der Modellparameter entwickelt. Anschließend werden in Kapitel 4 die experimentellen Untersuchungen zur Löslichkeit der gasförmigen Alkane in Elektrolytlösungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, beschrieben. In Kapitel 5 wird ein Überblick über wesentliche Methoden zur Beschreibung der Polymersysteme gegeben und die Modifikation des VTPR-Modells für diese Systeme beschrieben. Anschließend werden die Ergebnisse des modifizierten VTPR-Poly-Modells analysiert und mit anderen erfolgreichen Methoden verglichen. Abgeschlossen wird diese Arbeit mit einem Fazit, in dem die wichtigsten Ergebnisse der Erweiterung des VTPR-Modells und der Parametermatrix, sowie der experimentellen Untersuchungen zusammengefasst werden.

Die durchgeführten Modifikationen des VTPR-Modells, begleitet durch die Erweiterung der Parametermatrix soll die Anwendung dieses universellen und vielversprechenden Modells für praktisch-technische Aufgaben erleichtern und seiner Anwendung verbreitern.

## 2 Entwicklung von Zustandsgleichungen

Alle thermodynamischen Berechnungsmethoden basieren auf der Berechnung des Gleichgewichtszustandes in allen Phasen eines geschlossenen Systems, der als thermodynamisches Gleichgewicht bezeichnet wird. Das stabile thermodynamische Gleichgewicht stellt sich ein, wenn folgenden drei Bedingungen erfüllt werden:

- mechanisches Gleichgewicht, das in Thermodynamik als konstanter Druck verstanden wird, bei allen im direkten Kontakt stehenden Phasen:

$$P^\alpha = P^\beta = P^\gamma = \dots; \quad (2.1)$$

- thermisches Gleichgewicht:

$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = \dots; \quad (2.2)$$

- chemisches bzw. Diffusionsgleichgewicht, d.h. – die Gleichheit der chemischen Potenziale bzw. Fugazitäten einzelner Komponenten in allen Phasen:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots \quad (\text{nach Gibbs}); \quad (2.3)$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta = f_i^\gamma = \dots \quad (\text{nach Lewis}). \quad (2.4)$$

Das chemische Potenzial ist eine wichtige Größe in der Thermodynamik, die von Gibbs eingeführt wurde und als ein Wert für die Beschreibung der Antriebskraft aller Stoffübertragungsprozesse benutzt wird. Später wurde das chemische Potenzial durch die Fugazität ( $f$ ) und Aktivität ( $a$ ) von Lewis ausgedrückt. Diese Größen finden breite Anwendung beim Lösen der praktischen Aufgaben in der Thermodynamik. Auf diesen beiden Größen basieren viele Gleichungen und Berechnungsmethoden, die zur Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes dienen.

Um die Fugazität und Aktivität zur Lösung der praktischen Aufgaben der Thermodynamik anzuwenden, werden diese durch den Fugazitätskoeffizient bzw. Aktivitätskoeffizient mit

messbaren Größen (Druck, Temperatur, Molanteil) verknüpft. Für das „Dampf-Flüssig“-Gleichgewicht ergeben sich für die Fugazitätskoeffizienten folgende Beziehungen:

$$\varphi_i^L = \frac{f_i^L}{x_i P}, \quad (2.5)$$

$$\varphi_i^V = \frac{f_i^V}{y_i P}. \quad (2.6)$$

Für den Aktivitätskoeffizient:

$$\gamma_i^L = \frac{f_i^L}{x_i f_i^0}. \quad (2.7)$$

Für die Berechnung des „Dampf-Flüssig“-Gleichgewichtes unter Anwendung der Gleichungen (2.4) – (2.7) entstehen folgende Beziehungen:

$$x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V \quad (2.8)$$

und

$$x_i \gamma_i^L f_i^0 = y_i \varphi_i^V P. \quad (2.9)$$

Die Standardfugazität  $f_i^0$  in Gleichung (2.9) ist eine frei wählbare Größe. Für diese wird standardweise der Wert des Sättigungsdampfdruckes der reinen Komponenten bei den Systembedingungen genommen. Dabei wird die Kompressibilität der Flüssigkeit berücksichtigt und zwischen dem Systemdruck und Sättigungsdampfdruck des Stoffes unterschieden. Zu diesem Zweck dient der sogenannte Poynting-Faktor  $Poy_i$ :

$$Poy_i = \exp\left(\frac{v_i^L \cdot (P - P_i^S)}{RT}\right). \quad (2.10)$$

Unter Berücksichtigung des Poynting-Faktors und der Druckabhängigkeit der Fugazität erhält man für die Standardfugazität folgende Gleichung:

$$f_i^0 = \varphi_i^S \cdot P_i^S \cdot Poy_i. \quad (2.11)$$

Aus den Gleichungen (2.9) und (2.11) des „Dampf-Flüssig“-Gleichgewichtes ergibt sich folgende Beziehung:

$$x_i \gamma_i \varphi_i^S P_i^S P_o y_i = y_i \varphi_i^V P . \quad (2.12)$$

Für kleine Druckdifferenzen zwischen dem Gesamtdruck und dem Sättigungsdampfdruck nimmt der Poynting-Faktor Werte um Eins an. Bei nicht zu hohen Drücken und für nicht stark assoziierende Komponenten, weisen die Fugazitätskoeffizienten bei Sättigungsdampfdruck  $\varphi_i^S$  und die Fugazitätskoeffizienten für die Dampfphase  $\varphi_i^V$  etwa gleiche Werte auf. Demnach ist es möglich die Gleichung (2.12) entsprechend zu vereinfachen.

$$x_i \gamma_i P_i^S = y_i P . \quad (2.13)$$

Die Gleichungen (2.8) und (2.13) stellen zwei wichtige Wege zur Berechnung von „Dampf-Flüssig“-Gleichgewichten dar. Für Berechnungen unter Verwendung von Gleichung (2.8) können kubische Zustandsgleichungen angewendet werden, die Information über das  $PvT$ -Verhalten in beiden Phasen liefern. Der zweite Weg, der auf der Gleichung (2.13) basiert, benötigt die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für jede Komponente. Zur Ermittlung dieser dienen die Aktivitätskoeffizient-Methoden ( $g^E$ -Modelle) bzw. Gruppenbeitragsmethoden. Die beiden Wege haben einige Vor- und Nachteile. Diese werden in nächsten Abschnitten erläutert.

## 2.1 Kubische Zustandsgleichungen

Obwohl mit dem idealen Gasgesetz das Verhalten des realen Gases bei niedrigen Drücken gut beschrieben wird, zeigt es bei höheren Drücken deutlich schlechtere Ergebnisse. Im Laufe der Zeit wurden viele Zustandsgleichungen von verschiedenen Autoren vorgeschlagen, die das reale Verhalten aber nicht gut genug beschreiben konnten. Die erste erfolgreiche und in heutiger Zeit sehr bekannte Gleichung hat van der Waals 1873 in seiner Dissertation vorgestellt [6]. In der van der Waals-Gleichung, sowie in deren Modifikationen hat die Abhängigkeit des Druckes vom Volumen einen kubischen Charakter.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} . \quad (2.14)$$

Die Ausdrücke zur Berechnung der Parameter  $a$  und  $b$  werden aus der Gleichung (2.14) hergeleitet. Die Parameter lassen sich über kritische Daten berechnen.

Die Ermittlung der Fugazitätskoeffizienten der Komponenten beider Phasen erfolgt bei Zustandsgleichungen über den analytischen Ausdruck bei Anwendung des berechneten  $PvT$ -Verhaltens:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \cdot \int_v^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,v,n_j} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln \left( \frac{Pv}{RT} \right). \quad (2.15)$$

Van der Waals drückt in seiner Gleichung aus, dass die  $PvT$ -Funktion von den Repulsions- und Attraktionskräften zwischen den Molekülen abhängig ist. Diese Kräfte sind von der Größe, Struktur und Form des Moleküls abhängig. Die Repulsionskräfte führen zur Verkleinerung des für molekulare Bewegung vorhandenen Raums. Dementsprechend ist das molekulare Volumen eines realen Gases kleiner, als das molekulare Volumen des idealen Gases. Die Attraktionskräfte führen wegen der in das Gasinnere gerichteten Kraft, zur Erhöhung des Drucks auf die Gasmoleküle. Dementsprechend ist der Druck der realen Gase niedriger, als der Druck des idealen Gases. Die van der Waals-Gleichung repräsentiert den Einfluss der Repulsions- und Attraktionskräfte auf den Gleichgewichtszustand. Dementsprechend ist es möglich die Gleichung (2.14) in folgende allgemeine Form zu bringen:

$$P = P^{rep} + P^{att}. \quad (2.16)$$

Obwohl die van der Waals-Gleichung in der Lage ist sowohl das  $PvT$ -Verhaltens der flüssigen Phase als auch der Dampfphase zu beschreiben, zeigt diese noch schwache und relativ mangelhafte Ergebnisse bei der Berechnung der Flüssigkeitsdichten und Dampfdrücke der Gemische. Für praktische Aufgaben wird eine bessere Gleichung benötigt, dies führt zu weiteren Formen und Modifikationen. Alle Modifikationen basieren auf dem Konzept, das durch Gleichung (2.16) dargestellt wird. Eine größere Anzahl von Modifikationen wurde für den Attraktionsterm  $\left( \frac{a}{v^2} \right)$  vorgeschlagen, wobei der Repulsionsterm  $\left( \frac{RT}{v-b} \right)$  bis vor kurzem unverändert blieb. In Rahmen dieser Arbeit werden nur einige und bedeutende Modifikationen der van Waals-Gleichung betrachtet.

Durch Modifikation des Attraktionsterms und Einführen einer konstanten Temperaturabhängigkeit wurde von Redlich und Kwong die nächste erfolgreiche Form der Gleichung (2.14) entwickelt, die im Folgenden als Redlich-Kwong (RK)-Gleichung [7] bezeichnet wird:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot v \cdot (v+b)}. \quad (2.17)$$

Diese Modifikation hat die Beschreibung von  $PvT$ -Verhalten deutlich verbessert, obwohl die Berechnung von Dampfdrücken der reinen Komponenten und Flüssigkeitsdichten noch nicht zufrieden stellende Qualität hat. Ein erfolgreicher Weg zur Verbesserung der Beschreibung der Dampfdrücke wurde 1972 von Soave vorgeschlagen. In die Berechnung der attraktiven Parameter  $a$  wurde eine zusätzliche Funktion zur besseren Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der  $a$ -Parameter eingefügt. Die sogenannte  $\alpha$ -Funktion enthält den azentrischen Faktor  $\omega$ , der die Abweichung eines Moleküls von der idealen Kugelform beschreibt. Mit dieser Modifikation nimmt die van der Waals-Gleichung folgende Form an. Sie wird als Soave-Redlich-Kwong (SRK)-Gleichung [8] bezeichnet:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v+b)}, \quad (2.18)$$

mit temperaturabhängigem  $a$ -Parameter:

$$a_{ii}(T) = 0,42748 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T) \quad (2.19)$$

und  $\alpha$ -Funktion:

$$\alpha(T) = [1 + (0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \cdot (1 - T_r^{0,5})]^2. \quad (2.20)$$

Mit dem Ziel der besseren Beschreibung der Flüssigkeitsdichten entsteht nachfolgende Modifikation in den kubischen Zustandsgleichungen. Bei Anwendung der von Soave entwickelten  $\alpha$ -Funktion und weiterer Modifizierung des Attraktionsterms entwickeln Peng und Robinson 1976 eine deutlich verbesserte Zustandsgleichung. Die Peng-Robinson (PR)-Gleichung hat folgende Form [9]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v \cdot (v+b) + b \cdot (v-b)}. \quad (2.21)$$

Die Soave-Redlich-Kwong- und Peng-Robinson-Gleichungen finden breite Anwendung sowohl bei den Naturwissenschaftlern als auch bei Ingenieuren für die Berechnung der thermodynamischen Reinstoffeigenschaften und Phasengleichgewichten von Gemischen. Obwohl diese Modifikationen genügende Qualität für praktische Anwendung zeigen, fällt bei einigen Systemen die Genauigkeit wesentlich ab. Besonders oft erscheinen die Schwächen bei der Berechnung der Dampfdrücke und Flüssigkeitsdichten asymmetrischer Systeme, Systeme mit überkritischen Komponenten und Systeme mit polaren Komponenten. Diese zeigen starke Abweichungen vom idealen Verhalten. Diese Ursache führt zur Entwicklung der neuen Art der Zustandsgleichungen – den sogenannten Gruppenbeitragszustandsgleichungen. Deren Entwicklung wird in Abschnitt 2.3 aufgezeigt. Diese basieren gleichzeitig auf den in diesem Kapitel beschriebenen kubischen Zustandsgleichungen und Gruppenbeitragsmethoden, die im Kapitel 2.2 beschrieben werden.

## 2.2 Aktivitätskoeffizienten- und Gruppenbeitragsmethoden

Bei der Berechnung des „Dampf-Flüssig“-Gleichgewichtes durch die Gleichung (2.13) wird die Kenntnis der Aktivitätskoeffizienten für jede Komponente in flüssiger Phase benötigt. Für die Berechnung dieser Größen werden Aktivitätskoeffizient-Methoden verwendet. Viele davon haben eine rein empirische Form.

Die erste Gleichung, die für die Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten angewendet wurde, ist die Margules-Gleichung aus dem Jahr 1895 [10]:

$$\ln \gamma_i = x_j^2 \cdot [A_{ij} + 2 \cdot (A_{ji} - A_{ij}) \cdot x_i], \quad (2.22)$$

mit anpassbaren Parameter  $A_{ij}$  und  $A_{ji}$ .

Nach Margules wurden ein paar Modifikationen dieser Gleichung von anderen Autoren vorgeschlagen, diese hatten ähnliche Beschreibungsqualität, waren aber nur zur Beschreibung von experimentellen Daten und nicht zur Vorausberechnung geeignet. Ein Fortschritt war die Integration des Konzepts der lokalen Zusammensetzung durch Wilson in sein Modell von 1964 [11]. Entsprechend der Scott-Theorie [12] kann ein binäres System mit zwei Typen von molekularen Clustern dargestellt werden (Abbildung 2–1). Dabei wird jeder Molekültyp (1 oder 2) von Molekülen der beiden Typen umkreist. Das Verhältnis der Anzahl der

Molekültypen 1 und 2 im Umkreis ist von der Gibbs'schen Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen abhängig.

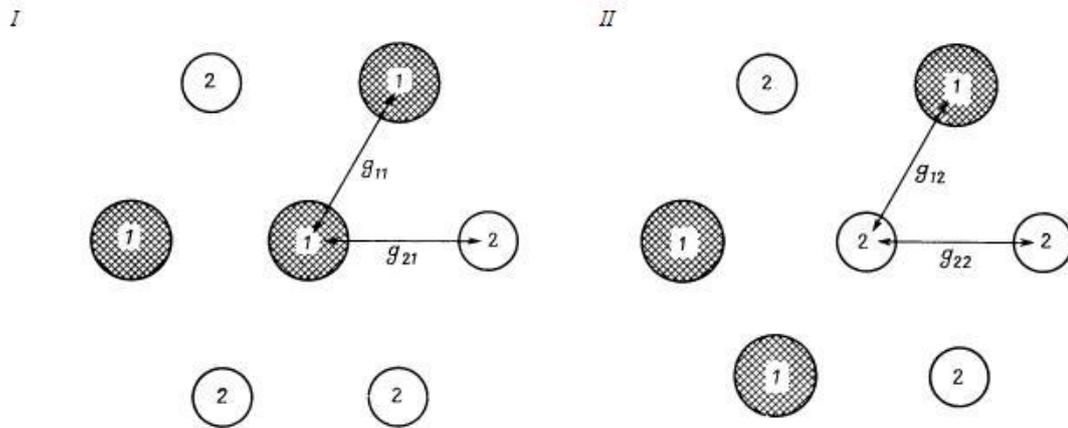


Abbildung 2–1. Konzept der lokalen Zusammensetzung

Dieses Verhältnis wird durch Gleichungen (2.23) bzw. (2.24) ausgedrückt:

$$\frac{x_{11}}{x_{21}} = \frac{x_1 \cdot \exp(-g_{11}/RT)}{x_2 \cdot \exp(-g_{21}/RT)}, \quad (2.23)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \cdot \exp(-g_{12}/RT)}{x_2 \cdot \exp(-g_{22}/RT)}. \quad (2.24)$$

Die Aktivitätskoeffizienten lassen sich mittels folgender Gleichungen berechnen:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + \beta x_2, \quad (2.25)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - \beta x_1, \quad (2.26)$$

mit

$$\beta = \frac{\Lambda_{12}}{\Lambda_{12}x_2 + x_1} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \quad (2.27)$$

und mit

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right), \quad (2.28)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{v_1}{v_2} \cdot \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right). \quad (2.29)$$

Der größte Vorteil der Wilson-Gleichung liegt in der Möglichkeit, dass die multikomponentigen Systeme nur mithilfe der binären Wechselwirkungsparameter beschrieben werden können. Ein weiterer Vorteil ist, dass der Temperatureinfluss durch die Gleichungen (2.28) und (2.29) berücksichtigt wird. Das heißt, dass die Parameter  $\lambda_{12}$  und  $\lambda_{21}$  temperaturunabhängig sind und zur Berechnung bei unterschiedlichen Temperaturen verwendet werden können. Aus diesen Gründen hat die Wilson-Gleichung eine breite Anwendung gefunden und wird bei der Simulation thermischer Trennprozesse erfolgreich angewendet.

Nach der Wilson-Gleichung wurden noch weitere erfolgreiche Modelle entwickelt. NRTL-Modell (von engl. „Non Random Two Liquid Equation“) wurde von Renon und Prausnitz 1968 bei der Modifizierung der Wilson-Gleichung und der Implementierung des konstanten spezifischen Systemparameter  $\alpha$  [13] entwickelt. Die andere bekannte und weit verbreitete Methode ist die von Abrams und Prausnitz, 1975 entwickelte UNIQUAC-Methode (von engl. „Universal Quasichemical Theory“) [14]. Die Theorie besagt, dass der Aktivitätskoeffizient aus zwei Beiträgen berechnet wird: aus einem kombinatorischen und einem Restanteil. Der kombinatorische Anteil hängt von der Form und Größe der Moleküle ab, es drückt den Beitrag der Exzessentropie aus. Der Restanteil berücksichtigt die Wechselwirkungsenergie zwischen den Molekülen, es drückt den Beitrag der Exzessenthalpie aus. Die NRTL- und UNIQUAC-Methode können nicht nur zur Beschreibung des „Dampf-Flüssig“-Gleichgewichtes angewandt werden, sondern auch für die Beschreibung von „Flüssig-Flüssig“-Gleichgewichten.

Die Weiterentwicklung der Aktivitätskoeffizient-Modelle führt zu universellen Gruppenbeitragsmethoden mit starkem voraussagenden Charakter. Eines der Modelle, das das Gruppenbeitragskonzept nutzt ist zum Beispiel die UNIFAC-Methode. Aufgrund der in einigen Jahrzehnten gut entwickelten Parametermatrix hat das Modell breite Anwendung bei der Simulationen von thermodynamischen Gemischeigenschaften und industriellen chemischen Prozessen gefunden. Im nächsten Abschnitt wird die Struktur des Modells genauer erklärt.

### 2.2.1 UNIFAC-Methode

„UNIFAC“ ist die Abkürzung vom englischen Begriff „Universal Quasichemical Theory Functional-Group Activity Coefficients“. Die Methode wurde von Fredenslund et al. 1985 durch die Kombination des „solution of groups concept“ mit der universellen quasichemischen Theorie (UNIQUAC) entwickelt. Die UNIQUAC-Methode basiert auf der Kenntnis, dass die Gibbs'schen Exzessenthalpien bzw. die Aktivitätskoeffizienten erstens von der Form und Größe des Moleküls, und zweitens von der Energie der Wechselwirkung zwischen Molekülen abhängig sind. In der UNIFAC-Methode wird ein eher universaler Ansatz verwendet, der nicht das komplette Molekül betrachtet, sondern einzelne Teile (Strukturgruppen), aus denen das ganze Molekül besteht. Jedes Molekül kann entsprechend der vorausgewählten Inkrementierungsnomenklatur in einen bestimmten Gruppensatz zerlegt werden. Der Weg wird als Gruppenbeitragskonzept bezeichnet, der in der Abbildung 2–2 dargestellt ist.

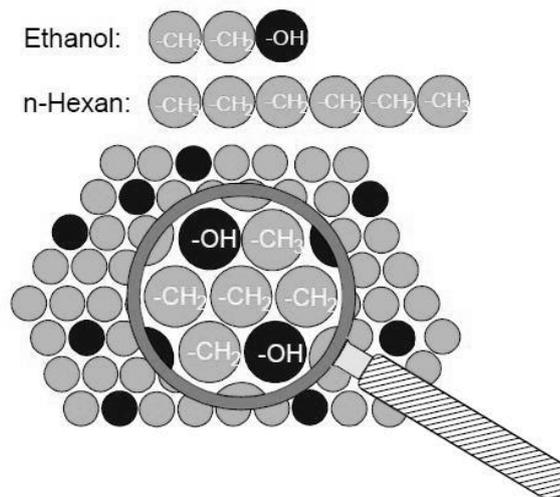


Abbildung 2–2 Schematische Darstellung des Gruppenbeitragskonzeptes am Beispiel des Systems „Ethanol-n-Hexan“

Der aus kombinatorischem ( $\gamma_i^{comb}$ ) und Restanteil ( $\gamma_i^{res}$ ) bestehende Gesamtaktivitätskoeffizient wird sowohl für die UNIFAC- als auch für die UNIQUAC-Methoden durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\gamma_i = \gamma_i^{comb} + \gamma_i^{res} . \quad (2.30)$$

### 2.2.1.1 Kombinatorischer Anteil

Der kombinatorische Anteil beschreibt den Beitrag der Exzessentropie und wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$\ln \gamma_i^{comb} = 1 - V_i + \ln V_i - 5 \cdot q_i \cdot \left[ 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right], \quad (2.31)$$

wobei

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_i r_i \cdot x_i}, \quad (2.32)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j \cdot x_j}. \quad (2.33)$$

In den Gruppenbeitragsmethoden werden die van der Waals-Volumen- und Oberflächenparameter der reinen Komponenten ( $r_i$  und  $q_i$ ) additiv aus den Volumen und Oberfläche der Strukturgruppen –  $R_k$  und  $Q_k$  Parameter berechnet.

$$r_i = \sum_k^{ngroups} (v_k^{(i)} \cdot R_k), \quad (2.34)$$

$$q_i = \sum_k^{ngroups} (v_k^{(i)} \cdot Q_k). \quad (2.35)$$

Die  $R$ - und  $Q$ -Parameter wurden von Bondi berechnet und für verschiedenen Stoffklassen und Inkrementierungen tabelliert [15], [16]. Einige  $q$ -Werte wurden 2011 von Schmid in Rahmen seiner Dissertation [17] optimiert. Die  $q$ -Werte wurden genauer angepasst, damit die Systeme mit Wechselwirkungen „Alkan-Alkohol“, „Wasser-Alkohol“ und andere besser beschrieben werden konnten. In dieser Arbeit wurden für alle Berechnungen und Parameteranpassungen die neuen  $q$ -Werte angewendet.

### 2.2.1.2 Restanteil

Der Restanteil beschreibt den Beitrag der Exzessenthalpie und wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}), \quad (2.36)$$

wobei  $\Gamma_k$  der Restanteil des Aktivitätskoeffizienten der Gruppe  $k$  ist;  $\Gamma_k^{(i)}$  ist der Restanteil des Aktivitätskoeffizienten der reinen Gruppe  $k$  in der Referenzlösung, die nur aus einem Molekültyp besteht.

Der Gruppenaktivitätskoeffizient  $\Gamma_k$  wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right]. \quad (2.37)$$

Der Oberflächenanteil  $\theta_m$  und der Molanteil  $X_m$  der Gruppe  $m$  wird mit folgenden Beziehungen berechnet:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}, \quad (2.38)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j}. \quad (2.39)$$

Die Gruppenwechselwirkungsparameter  $\Psi_{nm}$  ist das Maß der Wechselwirkungsenergie zwischen den Gruppen  $m$  und  $n$ :

$$\Psi_{nm} = \exp \left( -\frac{U_{nm} - U_{nn}}{RT} \right) = \exp \left( -\frac{a_{nm}}{T} \right). \quad (2.40)$$

Die Wechselwirkungsparameter  $a$  haben die Dimension [K] und können an die experimentelle Phasengleichgewichtsdaten angepasst werden. Es soll berücksichtigt werden, dass die Parameter

$a_{nm}$  und  $a_{mn}$  unterschiedlich sind. Zum Beispiel wird die Wechselwirkung zwischen den Gruppen  $n$  und  $m$  mithilfe von Wechselwirkungsparametern  $n$ - $m$  und  $m$ - $n$  beschrieben.

Im Gegensatz zur Original-UNIFAC-Methode nutzt die mod. UNIFAC-Methode außer verbessertem kombinatorischen Anteil eine verbesserte Temperaturabhängigkeit für die Wechselwirkungsparameter:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm} \cdot T + c_{nm} \cdot T^2}{T}\right). \quad (2.41)$$

Diese Abhängigkeit für die Wechselwirkungsparameter wurde von Weidlich und Gmehling bei der Entwicklung der modifizierten UNIFAC-Methode [18] vorgeschlagen. Die Abhängigkeit gibt eine realistischere Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten und zeigt bessere Ergebnisse bei der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten, insbesondere im Bereich unendlicher Verdünnung ( $\gamma^\infty$ ).

## 2.3 Gruppenbeitragszustandsgleichungen

### 2.3.1 PSRK: Die prädiktive Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

Mit dem Ziel der weiteren Entwicklung der kubischen Zustandsgleichungen und mit dem Blick auf prädiktive Fähigkeiten der entwickelten Zustandsgleichungen kommen Holderbaum und Gmehling 1991 zu der Idee die Vorteile der kubischen Zustandsgleichungen und Gruppenbeitragsmethoden zu vereinigen. Die zuerst entwickelte, die so genannte Gruppenbeitragszustandsgleichung, kombiniert die Gruppenbeitragsmethode UNIFAC mit der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung [3], [4], [19]. Sie wurde PSRK („prädiktive Soave-Redlich-Kwong“) genannt. Die Gleichung selbst hat eine kubische Form und ist identisch mit der SRK-Gleichung. Durch Anwendung der  $g^E$ -Mischungsregel für den attraktiven  $a$ -Parameter ist die Gleichung mit der UNIFAC-Methode verknüpft. Die PSRK- $g^E$ -Mischungsregel wird bei einem Referenzdruck von 1 atm abgeleitet:

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_i RT} - \frac{1}{A} \cdot \left( \frac{g^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right), \quad \text{mit } A = 0,64663. \quad (2.42)$$

Die Gibbs'sche Exzessenthalpie berechnet sich mithilfe folgender Beziehung über die Aktivitätskoeffizienten:

$$g^E = RT \cdot \sum_i x_i \ln \gamma_i. \quad (2.43)$$

Die Berechnung der anderen Variablen wird im nächsten Abschnitt am Beispiel des VTPR-Modells erklärt. Die Entwicklung des PSRK-Modells zeigt, dass es möglich ist die prädiktiven Fähigkeiten des Gruppenbeitragskonzepts mit den Vorteilen der kubischen Zustandsgleichungen zu nutzen. So fallen bei der Berechnung des Gleichgewichtes automatisch andere Reinstoff- und Gemischeigenschaften (wie Flüssigkeitsdichten, Sättigungsdampfdrücke, Enthalpien, Wärmekapazitäten) ab. Das PSRK-Modell zeigt gute Ergebnisse bei der Berechnung von Systemen mit überkritischen Komponenten. Ein weiterer Vorteil liegt in der Möglichkeit der Berechnung der multikomponentigen Systeme bei der Anwendung angepasster binärer Parameter. Die beschriebenen Vorteile erhalten eine sehr breite Anwendung für die Auslegung, Entwicklung und Optimierung chemischer Prozesse, sowie thermischen Trennverfahren.

Obwohl die Vereinigung der Gruppenbeitragsmethoden mit kubischen Zustandsgleichungen so erfolgreich ist, zeigt das PSRK-Modell bei manchen Systemen auch Schwächen. So entstehen Probleme bei stark asymmetrischen Systemen, sowie bei Systemen mit überkritischen Komponenten. Auch die Berechnung der Flüssigkeitsdichten, Exzessenthalpien oder Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ist immer noch nicht befriedigend. Das führt zur Weiterentwicklung der Gruppenbeitragszustandsgleichung PSRK. Durch die Implementierung des von Peneloux et al. entwickelten Prinzips der Volumentranslation [20] in die Peng-Robinson-Zustandsgleichung (2.21) wird von Ahlers und Gmehling 2001 die volumentranslatierte Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustandsgleichung (VTPR) entwickelt [5].

### 2.3.2 VTPR: Die volumentranslatierte Peng-Robinson-Zustandsgleichung

Die modifizierte Peng-Robinson-Zustandsgleichung mit zusätzlichem Volumentranslationsparameter  $c$  hat folgende Form:

$$P = \frac{RT}{v + c - b} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + c + b) + b(v + c - b)}. \quad (2.44)$$

Die Entwicklung des VTPR-Modells bringt die Fähigkeiten der Gruppenbeitragszustandsgleichungen auf ein höheres Niveau. Durch dieses Modell können die Systeme mit verschiedenem Verhalten wie polare, unpolare, stark asymmetrische Systeme, Systeme mit überkritischen Komponenten für Flüssig- und Dampfphase gleich gut beschrieben werden. Das VTPR-Modell wird durch eine modifizierte  $g^E$ -Mischungsregel,  $\alpha$ -Funktion und verbesserte Inkrementierung (Molekülzerlegung mittels Strukturgruppen) entwickelt. In den folgenden Abschnitten werden die Entwicklung und die gesamte Struktur des Modells genauer erklärt.

### 2.3.2.1 Der Volumentranslationsparameter $c$

Der neu in die Gruppenbeitragszustandsgleichungen eingeführte Parameter ist der Volumentranslationsparameter  $c$ . Dieser Parameter dient für die genaue Beschreibung des molaren Volumens eines Reinstoffs bei einer bestimmten Temperatur. In der Regel berechnet sich der Volumentranslationsparameter als Differenz zwischen experimentellen und berechneten Volumen eines Reinstoffs bei reduzierter Temperatur  $T_r = 0,7$ .

$$c = v_{exp} - v_{calc}, \quad (\text{bei } T_r = 0,7). \quad (2.45)$$

Wenn keine experimentellen Daten vorhanden sind, kann der Parameter  $c$  mithilfe des modifizierten Rackett-Ansatzes [21] aus kritischen Daten berechnet werden:

$$c_i = \delta_i \cdot \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \cdot (\chi - z_{c_i}). \quad (2.46)$$

Die Variablen  $\delta$  und  $\chi$  wurden von Ahlers in seiner Dissertation während der Entwicklung des VTPR-Modells ermittelt, die bei der Korrelation mit dieser Gleichung von mehr als 40 Gemischen aus verschiedenen Stoffklassen angepasst wurden [22]. Der Parameter  $\delta$  hat einen sehr schwachen Einfluss auf den Korrelationsverlauf und kann als Mittelwert  $\delta = 0,252$  für alle durchgeführten Korrelationen angenommen werden. Der Parameter  $\chi$  hat eine lineare Abhängigkeit vom kritischen Kompressibilitätsfaktor  $z_c$ , dieser kann mit den Gleichung (2.47) beschrieben werden:

$$\chi = 2,5448z_c - 0,4024. \quad (2.47)$$

Zusammenfassend nimmt die Gleichung (2.46) für die Berechnung des Volumentranslationsparameters  $c$  folgende Form an:

$$c_i = 0,252 \cdot \frac{RT_{c_i}}{P_{c_i}} \cdot (1,5448z_{c_i} - 0,4024). \quad (2.48)$$

Diese Korrelation zeigt perfekte Ergebnisse für Stoffe verschiedener Klassen bei  $T_r = 0,3 - 0,8$ . In der Nähe vom kritischen Punkt (bei  $T_r > 0,8$ ) ändert sich die Ableitung  $dv/dT$  sehr stark, sodass eine lineare Abhängigkeit in diesem Fall nicht mehr ausreichend ist. Es zeigt die Schwäche von allen kubischen Zustandsgleichungen bei der Beschreibung des  $PvT$ -Verhaltens in der Nähe des kritischen Punktes auf. Einige Möglichkeiten zur Lösung des Problems sind in der Literatur [23]–[26] beschrieben. Eine alternative Lösung wurde von Ahlers und Gmehling während der Entwicklung des VTPR-Modells vorgeschlagen – das sogenannte T-VTPR-Modell, mit einem temperaturabhängigen Volumentranslationsparameter [27]. Das Modell bietet eine weitaus bessere Beschreibung des  $PvT$ -Verhaltens in der Nähe des kritischen Punktes.

Durch Anwendung der additiven Mischungsregel ergibt die folgende Gleichung für den  $c$ -Parameter der Mischung:

$$c = \sum_i z_i c_i. \quad (2.49)$$

### 2.3.2.2 Co-Volumenparameter $b$

Seit der Aufstellung der van der Waals-Gleichung wird angenommen, dass der Parameter  $b$  in Zustandsgleichungen die abstoßenden Kräfte zwischen Molekülen berücksichtigt. Van der Waals hat in seinen theoretischen Berechnungen postuliert, dass dieser Parameter vier mal größer ist als das reale Molekülvolumen. Aus diesem Grund wird dieser als effektives Molekülvolumen oder Co-Volumenparameter bezeichnet [28]. Dieser Parameter wird traditionell weniger beachtet und optimiert als der attraktive Parameter  $a$ . Chen et al. zeigen 2002 [29], dass der Parameter  $b$  sensitiven Einfluss auf die Gleichgewichtbeschreibung hat, besonders für asymmetrische Systeme. Anstatt der linearen Mischungsregel wird die Verwendung der quadratischen Mischungsregel in die Zustandsgleichungen vorgeschlagen:

$$b = \sum_i \sum_j z_i z_j b_{ij} . \quad (2.50)$$

Der binäre Parameter  $b_{ij}$  berechnet sich mithilfe der Kombinationsregel:

$$b_{ij}^{3/4} = \frac{b_i^{3/4} + b_j^{3/4}}{2} . \quad (2.51)$$

Der Exponent 3/4 wurde aus der Berechnung des kombinatorischen Teils der modifizierten UNIFAC-Methode [18] übernommen. Dieser Wert ist universell und zeigt gute Ergebnisse bei der Beschreibung der Systeme verschiedener Stoffklassen, auch bei stark unterschiedlichen Molekülgrößen.

Die individuellen Parameter  $a_i$  und  $b_i$  der reinen Stoffe berechnen sich aus der kritischen Temperatur und dem kritischen Druck des Reinstoffs. Die Gleichungen zur Berechnung dieser VTPR-Parameter können aus der Peng-Robinson-Zustandsgleichung erhalten werden [9], die zunächst in kubische Form transformiert wird:

$$z^3 - (1 - B) \cdot z^2 + (A - 3B^2 - 2B) \cdot z - (AB - B^2 - B^3) = 0 , \quad (2.52)$$

dabei sind

$$A = \frac{aP}{R^2T^2} , \quad (2.53)$$

$$B = \frac{bP}{RT} , \quad (2.54)$$

$$z = \frac{Pv}{RT} . \quad (2.55)$$

Am kritischen Punkt sind die 1. und 2. Ableitung, d.h.  $(\partial P/dv)_{T_c}$  und  $(\partial^2 P/dv^2)_{T_c}$  der kritischen Isotherme der kubischen Gleichung (2.52) gleich Null. Daraus folgen die Ausdrücke für die Berechnung der Parameter  $a$  und  $b$  über kritische Daten:

$$a = 0,45724 \cdot \frac{R^2T_c^2}{P_c} , \quad (2.56)$$

$$b = 0,077796 \cdot \frac{RT_c}{P_c} . \quad (2.57)$$

Die Gleichung (2.57) kann direkt zur Berechnung des gesuchten individuellen Parameters  $b_i$  für die Gleichung (2.51) verwendet werden.

### 2.3.2.3 Reinstoffparameter $a_{ii}$ und die $\alpha$ -Funktion

Der Parameter  $a_{ii}$  für einen Reinstoff berechnet sich aus den kritischen Daten nach Gleichung (2.56) mit zusätzlich eingefügter  $\alpha$ -Funktion. Die Funktion wurde 1991 von Holderbaum und Gmehling bei Entwicklung des PSRK-Modells [4] in die Gruppenbeitragszustandsgleichung eingesetzt. Diese dient der genaueren, temperaturabhängigen Beschreibung des Dampfdruckes der reinen Stoffe, der für die erfolgreiche Beschreibung des Phasengleichgewichts eines Gemisches notwendig ist.

$$a_{ii}(T) = 0,45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T). \quad (2.58)$$

Für die Berechnung der  $\alpha$ -Funktion im unterkritischen Bereich ( $T_r < 1$ ) wurde 1991 die polynomische Erweiterung der Soave- $\alpha$ -Funktion verwendet (Mathias-Copeman-Ansatz) [30].

$$\alpha(T) = \left[ 1 + c_1 \cdot (1 - \sqrt{T_r}) + c_2 \cdot (1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3 \cdot (1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2. \quad (2.59)$$

Für den kritischen und überkritischen Bereich ( $T_r \geq 1$ ) wurde ein verkürzter Ansatz (die Koeffizienten  $c_2$  und  $c_3$  gleich null) verwendet:

$$\alpha(T) = \left[ 1 + c_1 \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2. \quad (2.60)$$

Für eine bessere Beschreibung der Systemdruckes im Bereich des kritischen und überkritischen Zustands wurde 2001 bei Entwicklung des VTPR-Modells von Ahlers und Gmehling [5] die von Twu et al. [31] entwickelte  $\alpha$ -Funktion für  $T_r \geq 1$  implementiert. Der generalisierte Ansatz von Twu et al. hat folgende Form:

$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} \cdot \exp[L \cdot (1 - T_r^{NM})]. \quad (2.61)$$

Die Parameter  $L$ ,  $M$  und  $N$  werden an den Dampfdruck des Reinstoffs angepasst. Als Beispiel sind in der Tabelle 2–1 angepasste Parameter für gesättigte Alkane dargestellt.

Im Fall fehlender Parameter für bestimmte Komponenten oder  $T_r > 1$  besteht die Möglichkeit die generalisierte  $\alpha$ -Funktion zu verwenden. In diesem Fall berechnet sich  $\alpha(T)$  durch eine lineare Funktion aus azentrischem Faktor und  $\alpha^{(i)}$  Parameter:

$$\alpha(T) = \alpha^{(0)} + \omega \cdot (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) . \quad (2.62)$$

Die Größen  $\alpha^{(0)}$  und  $\alpha^{(1)}$  lassen sich aus generalisierten Twu-Parametern für die Peng-Robinson-Zustandsgleichung in Abhängigkeit von reduzierter Temperatur  $T_r$  berechnen:

$$\alpha^{(0)} = T_r^{N_{gen}^{(0)}(M_{gen}^{(0)}-1)} \cdot \exp \left[ L_{gen}^{(0)} \cdot \left( 1 - T_r^{N_{gen}^{(0)}M_{gen}^{(0)}} \right) \right] \quad (2.63)$$

und

$$\alpha^{(1)} = T_r^{N_{gen}^{(1)}(M_{gen}^{(1)}-1)} \cdot \exp \left[ L_{gen}^{(1)} \cdot \left( 1 - T_r^{N_{gen}^{(1)}M_{gen}^{(1)}} \right) \right] . \quad (2.64)$$

Tabelle 2–1 Twu  $\alpha$ -Parameter  $L$ ,  $M$ , und  $N$  für gesättigte Alkane [32]

Verbindung	$L$	$M$	$N$
Methan	0,94543	1,24525	0,42415
Ethan	0,21225	0,87240	1,70100
Propan	0,96066	0,99876	0,60946
n-Butan	0,17656	0,85213	2,27241
n-Pentan	0,75233	0,89751	0,93440
n-Hexan	0,96560	0,94250	0,81637
n-Heptan	0,93955	0,90956	0,90135
n-Octan	0,83398	0,87185	1,07983
n-Nonan	1,48936	1,14217	0,62732
n-Decan	0,65560	0,82530	1,46550

Die generalisierten Parameter  $L_{gen}$ ,  $M_{gen}$  und  $N_{gen}$  wurden von Twu et al in 1991 nur für Alkane angepasst [33]. Diese wurden später von Noll für mehr als 60 reine Komponenten verschiedener

Klassen (wie Alkane, Aromate, Ketone, Alkohole, Ethers und Gase) angepasst [32]. Diese werden zur Berechnung von  $\alpha$ -Funktion im unterkritischen Bereich ( $T_r \leq 1$ ) benutzt. Für den überkritischen Bereich wurden von Twu et al. 1995 die Parameter an Gaslöslichkeiten von Methan und Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen angepasst [34]. Die generalisierten Parameter für die Gleichungen (2.63) und (2.64) sind in der Tabelle 2–2 dargestellt.

Tabelle 2–2 Generalisierte Parameter für Twu- $\alpha$ -Funktion

Parameter	$T_r \leq 1$		$T_r > 1$	
	$\alpha_0$	$\alpha_1$	$\alpha_0$	$\alpha_1$
<b>L</b>	0,104877	0,511334	0,401219	0,024955
<b>M</b>	0,918870	0,785345	4,963070	1,248089
<b>N</b>	2,321040	2,808870	-0,200000	-8,000000

Diese Parameter zeigen gute Ergebnisse und werden im aktuellen VTPR-Modell und im Programmpaket DDBSP angewendet.

#### 2.3.2.4 Der attraktive Mischungsparameter $a$ und die $g^E$ -Mischungsregel

Für die Berechnung des  $a$ -Mischungsparameters für die Gleichung (2.44) aus den  $a_i$ -Parametern der individuellen Komponenten wird eine präzise Mischungsregel verwendet. Da der  $a$ -Parameter ein sensibler Parameter ist, hat er einen großen Einfluss auf das Ergebnis der Beschreibung des Phasengleichgewichtes. Im VTPR-Modell wird für die Berechnung des  $a$ -Mischungsparameters die von Chen et al. empfohlene  $g^E$ -Mischungsregeln verwendet [29]:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{g_{res}^E}{A}. \quad (2.65)$$

Die Gleichung (2.65) wurde bei der Modifikation der  $g^E$ -Mischungsregel für das PSRK-Modell entwickelt:

$$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i RT} + \frac{1}{A} \cdot \left( \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right). \quad (2.66)$$

Die Gibbs'sche Exzessenthalpie  $g_0^E$  für das PSRK-Modell berechnet sich additiv aus dem kombinatorischen und dem Restanteil der UNIFAC-Methode und die PSRK- $g^E$ -Mischungsregel enthält zwei Volumenparameter (den Co-Volumenparameter  $b_i$  der Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung und das relative van der Waals-Volumen  $r_i$  der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC). Um die doppelte Berücksichtigung des Volumenparameters zu vermeiden, wird der kombinatorische Anteil der UNIFAC-Methode aus der Gleichung (2.66) rausgenommen.

Der Parameter  $A$  der Gleichung (2.65) ist abhängig von der gewählten Zustandsgleichung und dem Referenzdruck. Für die auf Peng-Robinson basierten Zustandsgleichungen hängt der Parameter  $A$  von der Packungsdichte  $1/u$  ab und kann durch folgende Beziehung berechnet werden:

$$A = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \ln \frac{u + (1 - \sqrt{2})}{u + (1 + \sqrt{2})}. \quad (2.67)$$

Mit der Annahme des idealen Falles ( $v^E = 0$ ) berechnet sich der  $u$ -Parameter aus der Beziehung:

$$u = u_i = \frac{v^L}{b} = \frac{v_i^L}{b_i}. \quad (2.68)$$

Die Berechnung des  $u$ -Parameters wurde von Fischer und Gmehling für die SRK-Zustandsgleichung [35] vorgeschlagen und in der gleichen Form in das VTPR-Modell integriert [36]. Für die Peng-Robinson basierten Zustandsgleichungen beträgt der Wert des  $u$ -Parameters 1,22498. Als Folge ist der Wert des  $A$ -Parameters -0,53087.

Die Berechnung der anderen Größen in Gleichung (2.65) wurde bereits erklärt. Der letzte, noch unbekannte Wert zur Berechnung des  $\alpha$ -Parameters mit Gleichung (2.65), ist die Gibbs'sche Exzessenthalpie  $g_{res}^E$ . Diese wird aus folgender Beziehung berechnet:

$$g_{res}^E = RT \cdot \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i^{res}. \quad (2.69)$$

Dabei wird bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mithilfe der UNIFAC-Methode (Abschnitt 2.2.1) nur der Restanteil berücksichtigt.

### 2.3.2.5 Normierung der Aktivitätskoeffizienten

Zur Gewährleistung der thermodynamischen Konsistenz bei der Berechnung des Gleichgewichtes muss folgende Bedingung erfüllt sein: für eine Mischung, bei der die Konzentration einer Komponente gegen 1 strebt, muss der Dampfdruck dieser Komponente gleich dem Systemdruck sein. Für diesen Zweck wird in Zustandsgleichungen für die Nicht-Elektrolytkomponenten eine Normierung eingefügt, so dass folgende Bedingung erfüllt wird:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \gamma_i = 1, \quad i = 1, \dots, N_{comp}. \quad (2.70)$$

Die Normierung der Gleichung (2.70) wird entsprechend als symmetrische Normierung bezeichnet. Unter Verwendung von Gleichung (2.15) und entsprechender Ableitung der VTPR-Gleichung bei der Betrachtung der entsprechenden Mischungsregeln ergeben sich die Gleichungen für direkte Berechnung der Fugazitätskoeffizienten jeder Komponente in der Mischung:

a) für die flüssige Phase:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i^L = & \left( \frac{2 \sum_j x_j b_{ij}}{b} - 1 \right) \cdot \left( \frac{P(v^L + c)}{RT} - 1 \right) - \frac{P_{c_i}}{RT} - \ln \left( z^L + \frac{P(c - b)}{RT} \right) \\ & - \frac{1}{2\sqrt{2} \cdot RT} \left( \frac{a_i}{b_i} + \frac{1}{A} \cdot \frac{g_{res}^E}{RT} \right) \cdot \ln \frac{v^L + c + b \cdot (1 + \sqrt{2})}{v^L + c + b \cdot (1 - \sqrt{2})}, \end{aligned} \quad (2.71)$$

b) für die Dampfphase:

$$\begin{aligned} \ln \varphi_i^V = & \left( \frac{2 \sum_j y_j b_{ij}}{b} - 1 \right) \cdot \left( \frac{P(v^V + c)}{RT} - 1 \right) - \frac{P_{c_i}}{RT} - \ln \left( z^V + \frac{P(c - b)}{RT} \right) \\ & - \frac{1}{2\sqrt{2} \cdot RT} \left( \frac{a_i}{b_i} + \frac{1}{A} \cdot \frac{g_{res}^E}{RT} \right) \cdot \ln \frac{v^V + c + b \cdot (1 + \sqrt{2})}{v^V + c + b \cdot (1 - \sqrt{2})}. \end{aligned} \quad (2.72)$$

### 3 Beschreibung des Phasengleichgewichts in elektrolythaltigen Systemen

Salze und Elektrolytlösungen treten bei zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie, Metallurgie, Erdölgewinnung und Trennprozessen (wie Salzdestillation, Kristallisation, Extraktive Kristallisation und Extraktion) auf. Diese sind auch in der Natur und natürlichen Prozessen anzutreffen. Dissoziierte Salze haben einen starken Einfluss auf das thermodynamische Phasengleichgewicht und auf die Aktivitätskoeffizienten der organischen und anorganischen Komponenten. Besonders stark wird durch Elektrolyte die Löslichkeit der Gase im Wasser und anderen Lösungsmitteln beeinflusst. Bei multikomponentigen Systemen führt die Salzzugabe nicht nur zur Änderung der Zusammensetzung der Gasphase, sondern auch zur Änderung der Zusammensetzung der nicht-wässrigen Phase, die sich mit dem Wasser im Gleichgewicht befindet.

In der Natur zum Beispiel sind Chloride oft vorkommende Salze, die auch im Schichtwasser von Erdölfeldern zu finden sind und bei Erdölgewinnung berücksichtigt werden müssen. Meistens ist es Natriumchlorid, das zweit häufigst vorkommende Salz ist Kaliumchlorid [37]. So kann im Wasser gelöstes Natriumchlorid die Methanlöslichkeit um einen Faktor größer drei senken. Kaliumchlorid hat einen noch stärkeren Einfluss auf die Methanlöslichkeit. Diese Änderung der Gaslöslichkeit bzw. Phasenzusammensetzung wird in den meisten Fällen durch den Effekt des Aussalzens (von engl. „salting out“) [38] und selten durch den Effekt des Einsalzens (von engl. „salting in“) erklärt. Der Aussalzeffekt entsteht durch die Solvatisierung und Bildung einer Hydrathülle um die Ionen des im Wasser dissoziierten Salzes. Dabei erhöht sich die Ionenstärke des Lösungsmittels, dies führt zur Verringerung der Löslichkeit ionischer und kovalenter Verbindungen. Das heißt, dass die Salzzugabe in der Lösung zur Verdrängung einiger Komponenten aus der flüssigen Phase führt. Der Einsalzeffekt führt genau umgekehrt zur Erhöhung der Löslichkeit in der wässrigen Phase. Der Einsalzeffekt wird selten angetroffen. In der vorliegenden Arbeit wurden nur die Fälle mit dem Aussalzeffekt vorgefunden.

Die Abhängigkeit der Gaslöslichkeit von der Salzkonzentration wird mithilfe der Setschenow-Gleichung beschrieben [39]:

$$\lg \frac{S^*}{S} = -k \cdot c, \quad (3.1)$$

dabei sind  $S^*$  – Gaslöslichkeit in reinem Wasser;  $S$  – Gaslöslichkeit in der Elektrolytlösung;  $k$  – Aussalzkoeffizient (Setschenow-Koeffizient);  $c$  – Salzkonzentration. Der Aussalzkoeffizient ist vom Verhalten des Gases und des Elektrolyts, dem Druck und der Temperatur abhängig.

Gleichung (3.1) lässt den Einfluss einer Salzzugabe auf die Gaslöslichkeit bei bestimmtem Druck und Temperatur leicht bewerten. Theoretisch muss der Aussalzkoeffizient von der Salzkonzentration nicht abhängig sein. In der Realität ist das Anwendungsgebiet der Gleichung (3.1) begrenzt. Sie wird nur bei gemäßigten Salzkonzentrationen und für ein dem Henry-Gesetz entsprechenden Gasverhalten angewendet. Dementsprechend zeigt der Aussalzkoeffizient bei einer Salzmolalität von größer als (0,5 – 1,0) mol/kg eine Abhängigkeit von der Salzkonzentration [37]. Eine weitere Schwierigkeit liegt darin, dass viele Autoren unterschiedliche Konzentrationsmaße der Salze bzw. der gelösten Gasen nutzen, sowie die Gaskonzentrationen sich auf die gesamte bzw. salzfreie Flüssigphase beziehen können. Dies macht die Umrechnung des Maßes des Aussalzkoeffizienten notwendig, was nicht immer möglich ist.

Bei der Projektierung und Auslegung industrieller Anlagen muss der Einfluss des Aussalzeffektes zuverlässig berücksichtigt werden, um die Auslegung technisch-wirtschaftlich optimieren zu können. Außerdem ist es wünschenswert die Phasengleichgewichte bei unterschiedlichen Systembedingungen und in breiten Konzentrationsbereichen mithilfe der gleichen Modellparameter berechnen zu können. Zu diesem Zweck werden konsistente Modelle für die Beschreibung des thermodynamischen Gleichgewichtes in elektrolythaltigen Systemen benötigt. Da relativ wenig experimentelle Daten für diese Systeme vorhanden sind, ist ein voraussagender Charakter des Modells erwünscht. Zu diesem Zweck ist die Verwendung des LIFAC-Modells [40] zur Berücksichtigung des Elektrolyteinflusses attraktiv. Durch Kombination des LIFAC-Modells mit Gruppenbeitragszustandsgleichungen wird eine korrekte Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Nichtelektrolyten (wie zum Beispiel organischen und anorganischen Lösungsmittelkomponenten bzw. Gaskomponenten) ermöglicht. Die Kombination des LIFAC- und PSRK-Modells wurde von Li et al. 2001 [41] zur Beschreibung der Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen vorgeschlagen. Im Jahr 2006 wurde eine Kombination des LIFAC- und VTPR-Modells von Collinet und Gmehling vorgeschlagen [42]. Im Rahmen dieser Arbeit werden die Konsistenz und das Potenzial der Kombination des LIFAC- und VTPR-Modells untersucht. Ein besonderer Akzent wird auf die Überprüfung der Beschreibung der Gaslöslichkeiten in elektrolythaltigen Systemen mit entsprechender Erweiterung der Parametermatrix gelegt.

### 3.1 LIFAC-Modell

Das LIFAC-Modell wurde 1994 von Yan et al. [40] entwickelt. Es ist in der Lage das Phasengleichgewicht und die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in elektrolythaltigen Systemen mit hoher Qualität zu berechnen. Das Modell basiert auf der UNIFAC-Methode. Die Berechnung der Gibbs'schen Exzessenthalpie bzw. der Aktivitätskoeffizienten folgt über drei separat berechnete Terme (LR – „long-range“, MR – „middle-range“ und SR – „short-range“). Dabei ist jeder einzelne Term für die unterschiedlichen spezifischen Wechselwirkungen im elektrolythaltigen System verantwortlich. In den folgenden Abschnitten wird jeder Term und die Berechnung des gesamten Aktivitätskoeffizienten erläutert.

#### 3.1.1 Der „long-range“-Term

Der „long-range“ (LR)-Term stellt die Coulombschen elektrostatischen Wechselwirkungskräfte dar und beschreibt direkte „Ladung-Ladung“-Wechselwirkungen. Da diese Kräfte schon bei relativ großem Abstand zwischen Molekülen wirken, wird der Term als „long-range“ bezeichnet. Der entsprechende Beitrag der Aktivitätskoeffizienten ist mithilfe der modifizierten Debye-Hückel Theorie möglich. Die Herleitung der Gleichung (3.2) ist in der Arbeit Yan et al. [40] dargestellt. Für die Lösungsmittelkomponenten sieht der Beitrag folgendermaßen aus:

$$\ln \gamma_s^{LR} = \left[ \frac{2A \cdot M_s \cdot d}{b^3 \cdot d_s} \right] \cdot \left[ 1 + b \cdot I^{\frac{1}{2}} - \left( 1 + b \cdot I^{\frac{1}{2}} \right)^{-1} - \ln(1 + b \cdot I^{1/2}) \right]. \quad (3.2)$$

Für die Ionen nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$\ln \gamma_{ion}^{LR} = \frac{-z_{ion}^2 \cdot A \cdot I^{1/2}}{1 + b \cdot I^{1/2}}. \quad (3.3)$$

Dabei sind:

$M_s$  – das Molekulargewicht des Lösungsmittels  $s$ ;  $I$  – die Ionenstärke;  $d_s$  – die molare Dichte des Lösungsmittels  $s$ , die sich mithilfe von DIPPR Tabellen [43] berechnen lassen;  $d$  – die molare Dichte des Lösungsmittelgemisches;  $A$  und  $b$  – Debye-Hückel Parameter.

Die Ionenstärke  $I$  ist durch folgende Gleichung definiert und wird in der Einheit der Molalität [mol/kg] angegeben:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{ion} z_{ion}^2 \cdot m_{ion}, \quad (3.4)$$

mit der Ionenladung  $z_{ion}$  und der Ionenkonzentration bzw. Salzkonzentration  $m_{ion}$ .

Die Debye-Hückel Parameter berechnen sich folgendermaßen:

$$A = \frac{1,327757 \times 10^5 \cdot d^{1/2}}{(DT)^{3/2}}, \quad (3.5)$$

$$b = \frac{6,35969 \cdot d^{1/2}}{(DT)^{1/2}}. \quad (3.6)$$

Die Gleichungen (3.5) und (3.6) basieren auf dem geringsten Abstand zwischen den Ionen von 4 Å. Die Dichte der Lösungsmittelmischung wird mithilfe einer empirischen Gleichung (3.7) beschrieben:

$$d = \sum_s v_s \cdot d_s, \quad (3.7)$$

wobei  $v_s$  der salzfreie Volumenanteil des Lösungsmittels  $s$  in flüssiger Phase ist. Der Wert wird folgendermaßen bestimmt:

$$v_s = \frac{x'_s V_s}{\sum_i x'_i V_i} \quad (3.8)$$

Wobei  $x'_s$  der Molanteil des Lösungsmittels  $i$  auf salzfreier Basis der flüssigen Phase und  $V_i$  das molare Volumen des Lösungsmittels  $i$  ist.

Die Dielektrizitätskonstante  $D$  des Lösungsmittels des Gemischs berechnet sich aus dem Wert der Dielektrizitätskonstanten für das reine Lösungsmittel  $D_s$ . Die Werte wurden von

Maryott et al. [44] tabelliert. Die Dielektrizitätskonstante binärer Systeme kann mit der empirischen Oster-Mischungsregel [45] abgeschätzt werden:

$$D = D_{s1} + \left( \frac{(D_{s2} - 1)(2D_{s2} + 1)}{2D_{s2}} - (D_{s1} - 1) \right) \cdot v_2. \quad (3.9)$$

Die Dielektrizitätskonstante  $D$  für multikomponentige Systeme wird über den folgenden linearen Ansatz bestimmt:

$$D = \sum_{sol} v_i' \cdot D_i. \quad (3.10)$$

### 3.1.2 Der „middle-range“-Term

Der „middle-range“ (MR)-Term beschreibt den Beitrag der Gibbs'schen Exzessenthalpie der indirekten Ladungswechselwirkungen. Zu solchen gehören zum Beispiel die Wechselwirkungen „Ladung-Dipol“ und „Ladung-induzierter Dipol“. Für eine Salzlösung, die aus der bestimmten Masse des Lösungsmittels  $m_{kg}$ , den Lösungsmittelgruppen  $k$  ( $k=1, 2, \dots, s$ ) und  $n_i$  Mol der Ionen  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, ion$ ) besteht, berechnet sich der „middle-range“-Term mit der von Yan et al. beschriebenen Gleichung [40]:

$$\frac{G_{MR}^E}{RT} = (m_{kg})^{-1} \sum_k \sum_i B_{ki} n_k n_i. \quad (3.11)$$

Die Abhängigkeit der  $B$ -Koeffizienten von der Ionenstärke kann mithilfe anpassbarer Parameter für alle Wechselwirkungen - „Lösungsmittelgruppe-Ion“ und „Ion-Kation“ - durch die folgende empirische Gleichung dargestellt werden [40]:

$$B_{i,j} = b_{i,j} + c_{i,j} \exp(-a_1 I^{1/2} + a_2 I). \quad (3.12)$$

Die Koeffizienten  $a_1$  und  $a_2$  sind konstante stoffspezifische Parameter. Diese werden an experimentelle Daten angepasst, dabei nimmt die Gleichung (3.12) zwei unterschiedliche Formen für die „Anion-Kation“- ( $B_{c,a}$ ) und „Ion-Lösungsmittelgruppe“ ( $B_{k,ion}$ )-Wechselwirkungen an:

$$B_{c,a} = b_{c,a} + c_{c,a} \cdot \exp(-I^{0,5} + 0,13I), \quad (3.13)$$

$$B_{k,ion} = b_{k,ion} + c_{k,ion} \cdot \exp(-1,2I^{0,5} + 0,13I), \quad (3.14)$$

wobei:

$b_{c,a}$  und  $c_{c,a}$  – die MR-Wechselwirkungsparameter zwischen Ionen;

$b_{k,ion}$  und  $c_{k,ion}$  – die MR-Wechselwirkungsparameter zwischen Lösungsmittelgruppen und Ionen sind. Folgende Bedingungen sind dabei zu beachten:

$$b_{ij} = b_{ji}, \quad c_{ij} = c_{ji}, \quad (3.15)$$

$$b_{ii} = b_{jj} = c_{ii} = c_{jj} = 0. \quad (3.16)$$

Wegen der abstoßenden Kräfte ist die Wahrscheinlichkeit, dass zwei oder mehrere Teilchen mit der gleichen Ladung sich nebeneinander befinden, sehr niedrig. Aus diesem Grund kann Gleichung (3.11) vereinfacht werden. In der vereinfachten Gleichung werden nur die Wechselwirkungen „Anion-Kation“ und „Lösungsmittelgruppe-Ion“ berücksichtigt. Die Wechselwirkungen zwischen gleichen Anionen bzw. Kationen und Lösungsmittelgruppen werden nicht berücksichtigt. Unter der Annahme dieser Vereinfachung nimmt Gleichung (3.11) folgende Form an:

$$\frac{G_{MR}^E}{RT} = (m_{kg})^{-1} \left[ \sum_k \sum_{ion} B_{k,ion}(I) \cdot n_k \cdot n_{ion} + \sum_c \sum_a B_{c,a}(I) \cdot n_c \cdot n_a \right]. \quad (3.17)$$

Bei der Differenzierung von Gleichung (3.17) unter Berücksichtigung der Molmenge des Lösungsmittels und der Ionen entstehen für den Aktivitätskoeffizienten in der Lösung zwei Gleichungen:

a) für Lösungsmittelgruppen:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_k^{MR} &= \sum_{ion} [B_{k,ion}(I) \cdot m_{ion}] \\ &\quad - \frac{M_k \cdot \sum_k \sum_i (v_k^{(i)} \cdot x_i')}{M_m} \cdot \sum_k \sum_{ion} [B_{k,ion}(I) + I \cdot B'_{k,ion}(I)] \cdot x_k' \cdot m_{ion} \\ &\quad - M_k \sum_c \sum_a [B_{c,a}(I) + I \cdot B'_{c,a}(I)] \cdot m_c \cdot m_a ; \end{aligned} \quad (3.18)$$

b) für die Ionen  $j$ :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_j^{MR} = & (M_m)^{-1} \cdot \sum_k B_{j,k}(I) \cdot x'_k + \frac{z_j^2}{2M_m} \sum_k \sum_k B'_{k,ion}(I) \cdot x'_k \cdot m_{ion} \\ & + \sum_a B_{j,a}(I) \cdot m_a + \frac{z_j^2}{2} \sum_c \sum_a B'_{c,a}(I) \cdot m_c \cdot m_a - \frac{B_{j,s}(I)}{M_s}, \end{aligned} \quad (3.19)$$

dabei sind:

$x'_k$  – der salzfreie Molenbruch der Lösungsmittelgruppe  $k$ , welchen folgendermaßen definiert ist:

$$x'_k = \frac{\sum_i v_k^{(i)} \cdot x'_i}{\sum_i \sum_k v_k^{(i)} \cdot x'_i}. \quad (3.20)$$

$M_k$  – das Molgewicht der Lösungsmittelgruppe  $k$ ;  $M_m$  – das Molgewicht des gesamten salzfreien Lösungsmittelgemisches. Der Wert  $M_m$  kann mithilfe des Molgewichts der Lösungsmittelkomponenten und deren salzfreien Molenbrüchen bzw. aus dem Molgewicht einer einzigen Lösungsmittelgruppe und deren salzfreien Molenbrüchen berechnet werden:

$$M_m = \sum_{sol} [x'_{sol} \cdot M_{sol}]. \quad (3.21)$$

$B'_{i,j}$  definiert sich mit folgender Differenzialfunktion:

$$B'_{i,j}(I) = \frac{\partial B_{i,j}(I)}{\partial I}. \quad (3.22)$$

Der „middle-range“-Term für die Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittelkomponenten kann durch die über Gleichung (3.18) berechneten Gruppenaktivitätskoeffizienten mit folgender Beziehung bestimmt werden:

$$\ln \gamma_{sol}^{MR} = \sum_k v_k^{(sol)} \cdot \ln \gamma_k^{MR}. \quad (3.23)$$

Hierbei sind  $v_k^{(sol)}$  die Anzahl der Gruppen  $k$  der Lösungsmittelkomponente  $sol$  und  $\ln \gamma_k^{MR}$  der berechnete „middle-range“-Anteil des Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittelgruppe  $k$ .

### 3.1.3 Der „short-range“-Term

Zur genauen Beschreibung der Elektrolytsysteme mit einem oder mehreren Lösungsmitteln sind die Wechselwirkungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen zu berücksichtigen. Auf diese Wechselwirkungen haben die in dem Lösungsmittel gelösten Ionen auch einen Einfluss. Zu diesem Zweck dient im LIFAC-Modell der „short-range“ (SR)-Term, der solche Nachbarschaftseffekte bei Lösungsmitteln beschreibt. Im Original-LIFAC-Modell wird dieser Term mithilfe des klassischen UNIFAC-Modells berechnet. Für eine Salzlösung können die Gleichungen (2.30), (2.31) und (2.36), (2.37) für die LIFAC-Modell folgendermaßen geschrieben werden:

$$\ln \gamma_{sol}^{SR} = \ln \gamma_{sol}^{comb} + \ln \gamma_{sol}^{res}. \quad (3.24)$$

Für den kombinatorischen Anteil gilt:

$$\ln \gamma_{sol}^{comb} = 1 - V_{sol} + \ln V_{sol} - 5q_{sol} \cdot \left[ 1 - \frac{V_{sol}}{F_{sol}} + \ln \frac{V_{sol}}{F_{sol}} \right]. \quad (3.25)$$

Für den Restanteil:

$$\ln \gamma_{sol}^{res} = \sum_k^{ngroups} v_k^{(i)} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}), \quad (3.26)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[ 1 - \ln \left( \sum_k^{ngroups} \theta_k \Psi_{ks} \right) - \sum_k^{ngroups} \left( \frac{\theta_k \Psi_{sk}}{\sum_n^{ngroups} \theta_n \Psi_{nk}} \right) \right]. \quad (3.27)$$

Im LIFAC-Modell werden in diesen Gleichungen außer den Lösungsmittelkomponenten auch die Ionen betrachtet. Dementsprechend werden für Ionen auch die Aktivitätskoeffizienten berechnet. Das ermöglicht die Berücksichtigung des Einflusses der Solvatisierungs- und Dissoziierungseffekte auf die Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittelkomponenten. Die Gesamtzahl  $s$  der berechneten Aktivitätskoeffizienten addiert sich aus der Anzahl der Lösungsmittelkomponenten und der Anzahl der Ionen.

Die Werte  $V_s$  und  $F_s$  in Gleichung (3.25) berechnen sich auf gleiche Weise wie im UNIFAC-Modell aus den Gleichungen (2.32) – (2.35) über die van der Waals-Volumen- und Oberflächen-

parameter ( $R$  und  $Q$ ) der Strukturgruppen bzw. Ionen. Die  $R$ - und  $Q$ -Parameter für die Ionen können aus Ionenradien mithilfe der Bondi-Methode bestimmt werden.

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen in Gleichung (3.27) sind auch die Gruppenwechselwirkungsparameter  $\Psi$  zwischen Ionen und der Lösungsmittelgruppe erforderlich. Die angepassten Wechselwirkungsparameter, Volumen- und Oberflächenparameter für Ionen sind zum Beispiel im Programmpaket DDBSP vorhanden.

### 3.1.4 Normierung der Aktivitätskoeffizienten für elektrolythaltige Systeme

Wie in Fällen der elektrolytfreien Systeme ist für die elektrolythaltigen Systeme ebenfalls eine Normierung erforderlich. Die Normierung von Aktivitätskoeffizienten der Salze unterscheidet sich von nichtionischen Komponenten. In Fall der Elektrolytlösungen ist die symmetrische Normierung (2.70) nicht mehr sinnvoll, da beim Lösen des Salzes eine Änderung des Aggregatzustandes stattfindet. Aus diesem Grund wird als Bezug für die festen Salze die unterkühlte Schmelze ausgewählt. In diesem Zustand besteht das Salz im Prinzip aus reinen Ionen, somit ist die Normierung aus der Gleichung (2.70) im physikalischen Sinn überholt. Aus diesem Grund wird zum Ausdruck des Referenzzustandes für die Normierung der Salzkomponenten die unendliche Verdünnung gewählt.

$$\lim_{x_{ion} \rightarrow 0} \gamma_{ion} = 1, \quad ion = 1, \dots, N_{ion}. \quad (3.28)$$

Gleichung (3.28) stellt die sogenannte unsymmetrische Normierung dar. Dabei berechnet sich der Aktivitätskoeffizient der Ionen aus der Differenz zwischen berechneten Aktivitätskoeffizienten nach Gleichungen (3.25), (3.26) und den Aktivitätskoeffizienten beim Bezugszustand. Als Bezugszustand werden Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung angenommen. Unter dieser Annahme nimmt Gleichung (3.24) für die Ionen folgende Form an:

$$\ln \gamma_{ion}^{SR} = \{\ln \gamma_{ion}^{comb} - \ln \gamma_{ion}^{\infty,comb}\} + \{\ln \gamma_{ion}^{res} - \ln \gamma_{ion}^{\infty,res}\}. \quad (3.29)$$

Die Gleichungen für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\ln \gamma_{ion}^{\infty,comb}$  und  $\ln \gamma_{ion}^{\infty,res}$  leiten sich aus Gleichungen (3.25), (3.26) bei Verwendung der Ionenmolenbrüche von null her:

$$\ln \gamma_{ion}^{\infty,comb} = 1 - \frac{r_{ion}}{r_{ref}} + \ln \frac{r_{ion}}{r_{ref}} - \frac{z}{2} \cdot q_{ion} \cdot \left[ 1 - \frac{r_{ion} \cdot q_{ref}}{r_{ref} \cdot q_{ion}} + \ln \frac{r_{ion} \cdot q_{ref}}{r_{ref} \cdot q_{ion}} \right], \quad (3.30)$$

$$\ln \gamma_{ion}^{\infty,res} = q_{ion} \cdot (1 - \Psi_{s,ion} + \Psi_{ion,s}). \quad (3.31)$$

Die Referenzwerte der van der Waals-Volumen und -Oberflächen in Gleichung (3.30) beziehen sich auf die unendlich verdünnte Lösung. Das heißt, dass sie additiv aus den Volumina bzw. Oberflächen der Lösungsmittelkomponenten und deren salzfreien Molenbrüchen berechnet werden können:

$$r_{ref} = \sum_{sol} x'_{sol} \cdot r_{sol}; \quad (3.32)$$

$$q_{ref} = \sum_{sol} x'_{sol} \cdot q_{sol}. \quad (3.33)$$

### 3.1.5 Berechnung von Aktivitätskoeffizienten

Aus den einzeln berechneten „long-range“, „middle-range“ und „short-range“ Termen wird additiv der Gesamtaktivitätskoeffizient berechnet. Dabei gilt für den Aktivitätskoeffizient der Lösungsmittel:

$$\ln \gamma_{sol} = \ln \gamma_{sol}^{LR} + \ln \gamma_{sol}^{MR} + \ln \gamma_{sol}^{SR}. \quad (3.34)$$

Für die Ionen ist die Gesamtgleichung unterschiedlich. Da der „short-range“-Term für die Ionen bezogen auf den Molenbruch berechnet wird, muss dieser noch in die Molalität umgerechnet werden. Deshalb ergibt sich in Gleichung (3.33) für Ionen noch ein zusätzlicher Term:

$$\ln \gamma_{ion} = \ln \gamma_{ion}^{*,LR} + \ln \gamma_{ion}^{*,MR} + \ln \gamma_{ion}^{*,SR} - \ln \frac{M_{sol}}{\sum_{sol} x'_{sol} M_{sol} + M_{sol} \cdot \sum_{ion} m_{ion}}. \quad (3.35)$$

Schließlich wird der mittlere Aktivitätskoeffizient für ein Salz mit folgender Gleichung berechnet:

$$\ln \gamma_{salt} = \frac{v_{cation}}{v} \cdot \ln \gamma_{cation}^* + \frac{v_{anion}}{v} \cdot \ln \gamma_{anion}^*. \quad (3.36)$$

### 3.2 VTPR-LIFAC-Modell

Eine besondere Rolle in der Chemietechnik spielen Systeme mit überkritischen Komponenten. Zum Beispiel werden die experimentellen Gaslöslichkeitsdaten in zahlreichen industriellen Prozessen, wie der Gewinnung von Erdöl und Erdgas, Erdölraffinerien, Kohlevergasungs- und in verschiedenen Absorptionsprozessen benötigt. Außerdem führen Salze und manche Gase, die sich sehr oft in verschiedenen Prozessströmen befinden, zu einer unerwünschten Korrosion der Metallkonstruktionen. In diesem Fall sind zwei Arten der Korrosion besonders wichtig: die elektrochemische und Gaskorrosion. Um diese zu vermeiden wird die Berechnung der Trennung dieser Komponenten aus Prozessströmen benötigt. Besonders in letzten Jahren hat das Thema des Umweltschutzes einen sehr hohen Stellenwert, wobei die Kenntnis um das thermodynamische Gleichgewicht der Gaslöslichkeit in elektrolythaltigen Systemen sehr wichtig ist. Relativ neue Ideen im Thema des Umweltschutzes drehen sich um die Gashydrate. Diese sind als eine alternative Energiequelle oder als eine Möglichkeit der Endlagerung von Treibhausgasen in Form der Gashydrate auf dem Meeresgrund verwendbar.

Planung, Entwicklung und Optimierung der Anlagen und Technologien in oben genannten Anwendungsgebieten brauchen zuverlässige Daten über das thermodynamische Gleichgewicht in solchen Systemen. Dafür ist der experimentelle Weg notwendig, der mithilfe von Modellierung vermindert werden kann. Aus diesem Grund werden die Berechnungsmodelle, die mit gleicher Qualität das „Dampf-Flüssig“- , „Gas-Flüssig“- und „Gas-Salzlösung“-Gleichgewicht beschreiben und vorhersagen können, benötigt. Durch die Anwendung der Berechnungsmodelle und Minimierung der experimentellen Untersuchungen lässt sich der zeitliche und finanzielle Aufwand verringern. Viele der modernen Modelle beschreiben die Gaslöslichkeit größtenteils nur mangelhaft. Um diese Situation zu verbessern, werden in dieser Arbeit solche Systeme („Gas-Lösungsmittel“) sorgfältig betrachtet. Wie im Kapitel 2.3 beschrieben, zeigen die Gruppenbeitragszustandsgleichungen PSRK und besonders VTPR zuverlässige Ergebnisse bei der Beschreibung der Systeme mit überkritischen Komponenten. Die präzise Beschreibung der „Gas-Lösungsmittel“-Systeme ist besonders wichtig, da die Gaslöslichkeit grundsätzlich niedrig ist und der Molenbruch des gelösten Gases in der flüssigen Phase sehr geringe Werte annimmt. Bei der Salzzugabe zu der flüssigen Phase ist die Aufgabe zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts noch komplizierter. Eine zuverlässige Beschreibung von Salzsystemen kann mithilfe von LIFAC-Modell erreicht werden (Kapitel 3.1).

Zur qualitativen Beschreibung oben genannter Systemen ist die Kombination von Gruppenbeitragszustandsgleichungen und speziellen Elektrolytmodellen vielversprechend. Der einfachste Weg hierfür liegt in der Integration des LIFAC-Modells in die  $g^E$ -Mischungsregel der Gruppenbeitragszustandsgleichungen. Dieser Weg wurde 2001 von Li et al. realisiert [41], dabei wurde die Gruppenbeitragszustandsgleichung PSRK und Gruppenbeitragsmethode zur Beschreibung der Elektrolytsystemen LIFAC vereinigt (die Kombination aus diesen Modellen wird als „PSRK-LIFAC“ bezeichnet). Erfolgreiche Ergebnisse wurden an Beispielen der Gaslöslichkeit von Methan, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff einiger wässrigen Salzlösungen dargestellt. Die Weiterentwicklung des PSRK-LIFAC-Modells mit neu angepassten Wechselwirkungsparametern [46] zeigt gute Ergebnisse für die gleichen Gase und eine große Anzahl von Elektrolyten. Analog lässt sich das LIFAC-Modell mit dem VTPR-Modell kombinieren. Diese Kombination (VTPR-LIFAC-Modell) ist besonders attraktiv, da das VTPR-Modell zuverlässige Ergebnisse bei der Beschreibung von Systemen mit überkritischen Komponenten zeigt. Das VTPR-LIFAC-Modell wurde 2006 von Collinet und Gmehling beschrieben [42] und anhand von zwei Gasen (Kohlenstoffdioxid und Methan) und sieben verschiedenen Ionen mit angepassten Parametern überprüft. Die Vereinigung von beiden Modellen wird im folgenden Abschnitt erklärt. Um diese Kombination erfolgreich in der Praxis anwenden zu können, fehlen benötigte Modellparameter für die beteiligten Gruppen. Fehlende Parameter wurden in dieser Arbeit an experimentellen Daten angepasst.

### 3.2.1 Kombination des VTPR- und LIFAC-Modells

Bei der Berechnung und Modellierung elektrolythaltiger Systeme wird angenommen, dass keine Ionen in der Dampfphase vorhanden sind. Dabei wird die Dampfphase mithilfe des Original-VTPR-Modells ohne Berücksichtigung von Ionen, wie im Kapitel 2.3.2 beschrieben berechnet.

Für die Berechnung der flüssigen Phase sollten die Ionen als neue Komponenten bzw. Strukturgruppen in das neue Modell eingetragen werden. In diesem Fall sind die kritischen Daten erforderlich, diese sind aber für Ionen nicht vorhanden. Die Verwendung salzfreier Molenbrüche und Aktivitätskoeffizienten ermöglicht die Berechnung der flüssigen Phase ohne das Einfügen der Ion-Gruppen in den VTPR-Teil des vereinigten Modells. Dabei wird die Gleichung (2.43) für den Restanteil der Gibbs'schen Exzessenthalpie der flüssigen Phase umgeformt:

$$g_{res}^E = RT \cdot \sum_i x_i' \cdot \ln \gamma_i^{res'}, \quad (3.37)$$

wobei:

$x_i'$  – der salzfreie Molenbruch der Komponente  $i$  und  $\gamma_i^{res'}$  – der Restanteil des salzfreien Aktivitätskoeffizienten der Komponente  $i$  ist.

Die Mischungsregel für den  $a$ -Parameter (Gleichung (2.65)) wird entsprechend folgendermaßen modifiziert:

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_{ii}} + \frac{RT \cdot \sum_i x_i' \cdot \ln \gamma_i^{res'}}{-0,53087}. \quad (3.38)$$

Die Mischungsregel für die Berechnung des  $b$ -Parameters (Gleichung(2.65)) nimmt folgende Form an:

$$b = \sum_i \sum_j x_i' \cdot x_j' \cdot b_{ij}. \quad (3.39)$$

Es ermöglicht die Berechnung ohne Anwendung der schwerzugänglichen kritischen Daten der Salze. Dabei werden die Salze nur im LIFAC-Teil des Modells zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der gesamten (nicht salzfreien) Molenbrüche der flüssigen Phase berücksichtigt.

Da die salzfreien Aktivitätskoeffizienten für Gleichung (3.38) nicht direkt zugänglich sind, werden diese mithilfe des Isoaktivitätskriteriums berechnet. Entsprechend dem Isoaktivitätskriterium sind die Aktivitäten einer Komponente bzw. die Multiplikation des Molenbruches einer Komponente und deren Aktivitätskoeffizienten in jeder Phase gleich:

$$a_i = a_i' = x_i \gamma_i = x_i' \gamma_i'. \quad (3.40)$$

Unter der Annahme, dass in dieser Gleichung  $x_i'$  und  $\gamma_i'$  salzfreie Größen sind, entsteht mit entsprechender Umstellung folgender Ausdruck zur Berechnung der salzfreien Aktivitätskoeffizienten:

$$\gamma_i' = \frac{x_i}{x_i'} \cdot \gamma_i = \sum_s x_s \cdot \gamma_i \quad (3.41)$$

Dabei bezeichnet  $\sum_s x_s$  die Summe der gesamten Molenbrüche aller Nichtelektrolytkomponenten. Zum Beispiel für den häufigst auftretenden Fall – ein System bestehend aus Stoff 1 (Lösungsmittel oder Gas), Lösungsmittel 2 und einem Salz 3, nimmt der Ausdruck folgende Form:

$$\gamma_i' = \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3} + \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3} \right) \cdot \gamma_i \quad (3.42)$$

an. Dabei wird  $\gamma_i$  mithilfe des LIFAC-Modells aus der Gleichung (3.34) berechnet unter der Berücksichtigung des restlichen Anteils des „short-range“-Terms.

Damit kann die Berechnung der  $a$ - und  $b$ -Parameter und des Phasengleichgewichtes nur mit Hilfe der kritischen Daten der Nichtelektrolytkomponenten durchgeführt werden. Diese Berechnungsweise hat den Vorteil, dass diese die thermodynamische Konsistenz erfüllt. Das heißt, dass die Kombination des VTPR- und des LIFAC-Modells die zwei folgenden Grenzfälle thermodynamisch konsistent beschreiben kann:

- a) das System bestehend aus Nichtelektrolytkomponenten (Lösungsmitteln, Gasen, ...). Die Konzentration aller Salze bzw. die Ionenstärke im System ist gleich Null. Entsprechend gibt es keinen Einfluss des Salzes auf das Gleichgewicht des Systems. Es ergeben sich die gleichen Resultate wie beim VTPR-Modell;
- b) das System bestehend nur aus einem Lösungsmittel und einem Salz. Die Konzentration aller anderen Komponenten ist gleich Null. Entsprechend findet keine Wechselwirkung zwischen Nichtelektrolytkomponenten statt. Es ergeben sich die gleichen Resultate wie beim LIFAC-Modell.

Im Fall  $a$  führt die Berechnung zum normalen VTPR-Modell und der Berechnung des salzfreien Systems. Die Berechnung vom Fall  $b$  führt zu den Ergebnissen des reinen LIFAC-Modells, da es keine Wechselwirkungen zwischen den Gruppen der verschiedenen Lösungsmittel-/ Gaskomponenten gibt. Diese zwei Fälle wurden überprüft und deren Ergebnisse in den folgenden Abbildungen dargestellt.

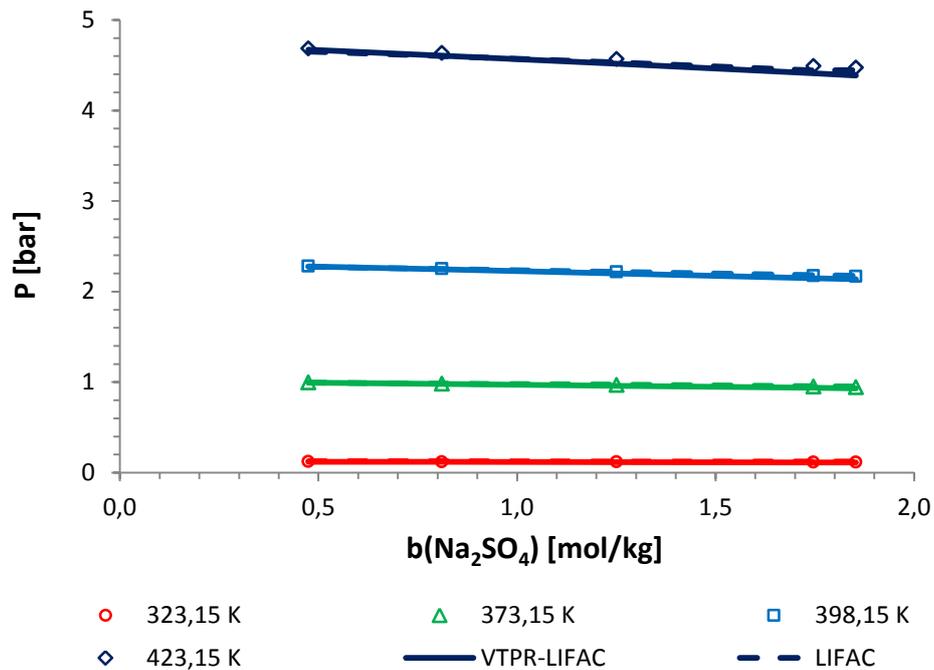


Abbildung 3–1 Vergleich der Beschreibung des Systemdruckes „ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ “ mit dem VTPR- und VTPR-LIFAC-Modell

Abbildung 3–1 zeigt eine beinahe identische Beschreibung einer zweikomponentigen Salzlösung mit dem VTPR- und VTPR-LIFAC-Modell. Unbedeutende Abweichungen entstehen wegen der unterschiedlichen Beschreibung des Sättigungsdampfdruckes der reinen Komponenten in beiden Modellen. Zu deren Beschreibung wird im VTPR-Modell die Twu- $\alpha$ -Funktion und im LIFAC-Modell die Antoine-Gleichung angewendet.

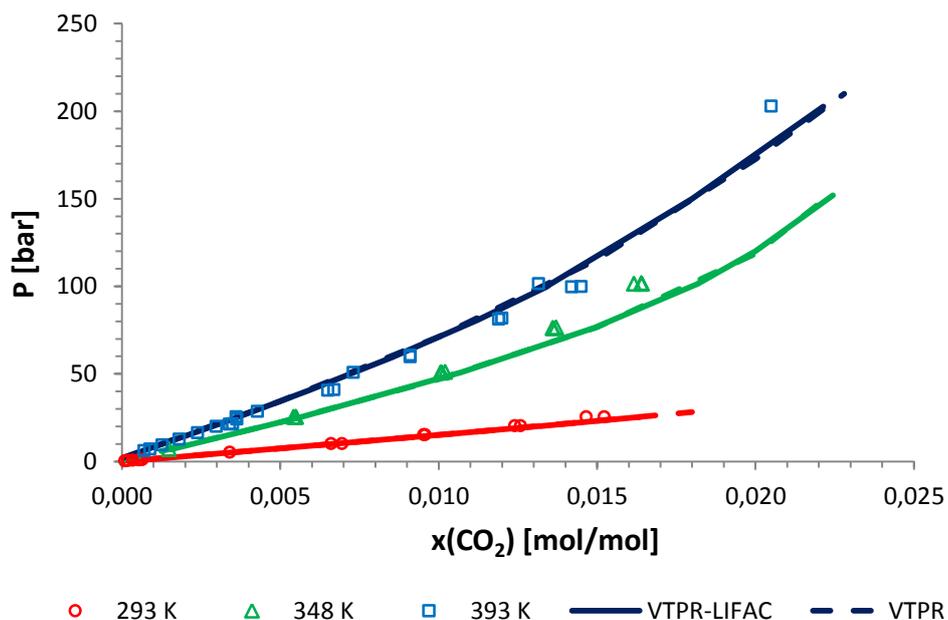


Abbildung 3–2 Vergleich der Beschreibung des Systems „ $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{SO}_4$ “,  $x(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0$  mit dem VTPR- und VTPR-LIFAC-Modell bei verschiedenen Temperaturen

Die Beschreibung eines dreikomponentigen Systems mit  $x(\text{Salz}) \rightarrow 0$  (Fall *b*) ist in Abbildung 3–2 dargestellt. Wie erwartet, zeigt das VTPR-LIFAC-Modell identische Ergebnisse mit dem Original-VTPR-Modell. Diese Eigenschaften des VTPR-LIFAC-Modells lassen es zu, die Original-Parameter der LIFAC- und VTPR-Modelle ohne Überarbeitung direkt anzuwenden. Diese Beispiele zeigen auch die korrekte Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit und die Änderung des Dampfdruckes bei verschiedenen Salzkonzentrationen.

### 3.2.2 Parameteranpassungsprozedur

Im Folgenden wird die Prozedur der Parameteranpassung für das VTPR-LIFAC-Modell erklärt. Aus Abschnitt 3.2.1 kann entnommen werden, welche Wechselwirkungsparameter zur Beschreibung eines dreikomponentigen elektrolythaltigen Systems mit den überkritischen Komponenten angepasst werden müssen. Alle notwendigen Parameter sind in der Tabelle 3–1 zusammengefasst.

Tabelle 3–1 Anpassbare Wechselwirkungsparameter für das VTPR-LIFAC-Modell

SR-Parameter	MR-Parameter
Gas-Lösungsmittelgruppe	Lösungsmittelgruppe-Kation
Gas-Kation	Lösungsmittelgruppe-Anion
Gas-Anion	Anion-Kation
	Gas-Kation
	Gas-Anion

Da jeder Parametertyp verschiedene spezifische Wechselwirkungen beschreibt, ist die Anpassung aller Parameter nur in einer bestimmten Reihenfolge möglich. Abbildung 3–3 zeigt die notwendige Reihenfolge der Parameteranpassung für das VTPR-LIFAC-Modell an experimentelle Daten.

Der SR-Parameter „Gas-Lösungsmittelgruppe“ ist ein reiner VTPR-Modell-Parameter und wird an experimentelle salzfreie Gaslöslichkeitsdaten (HPV, GLE) angepasst. Ohne diesen Parameter ist die Weiterbeschreibung des Salzeinflusses auf die Gaslöslichkeit unmöglich, daher wird dieser vorrangig angepasst. Die Qualität dieses Parameters spielt eine wichtige Rolle, da ohne die

korrekte Beschreibung der Wechselwirkung „Gas-Lösungsmittel“ die Anpassung der Parameter an salzhaltige Systeme zu schlechten Ergebnissen führt.

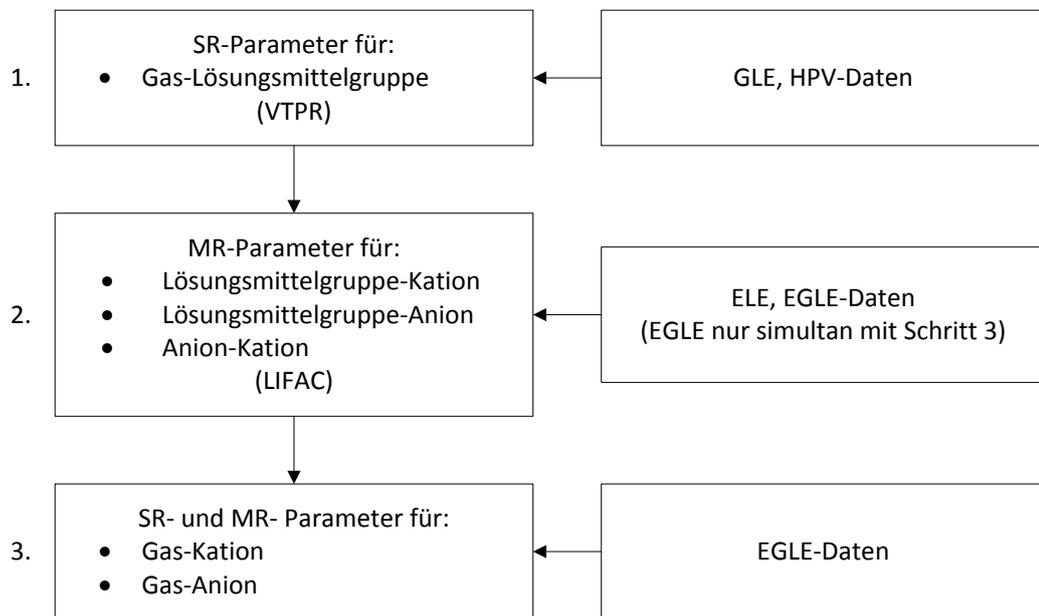


Abbildung 3–3 Reihenfolge der Parameteranpassung für das VTPR-LIFAC-Modell

Die MR-Parameter „Lösungsmittelgruppe-Kation“, „Lösungsmittelgruppe-Anion“ und „Anion-Kation“ gehören zur reinen LIFAC-Parametermatrix, die bereits für viele verschiedenen Gruppen- bzw. Ionen- Kombinationen angepasst wurden. Wenn diese Parameter nicht vorhanden sind, werden diese mit dem beschriebenen Programm an experimentelle „Dampf-Flüssig“-Gleichgewichtsdaten für elektrolythaltige Systeme (ELE) und Gaslöslichkeiten in elektrolythaltigen Systemen (EGLE) angepasst.

Die SR- und MR-Parameter für die „Gas-Kation“- und „Gas-Anion“-Wechselwirkungen des VTPR-LIFAC-Modells werden simultan an EGLE-Daten angepasst. Die Reihenfolge der Parameteranpassung für die „Gas-Ion“-Wechselwirkung wird dabei so geplant, dass zunächst die Parameter für oft vorkommende Ionen, für die mehrere experimentelle Daten vorhanden sind, angepasst werden. Anschließend werden die Parameter für selten vorkommenden Ionen angepasst. Diese Reihenfolge ermöglicht einen optimalen, gemeinsamen Parametersatz für die einzelnen Wechselwirkungen zu finden. Dabei nimmt die mittlere Abweichung für alle experimentellen Daten bei verschiedenen Systemen die niedrigsten Werte an. Außerdem wird diese Reihenfolge der Parameteranpassungsprozedur für schwierige Fälle (da der einzige Parametersatz zu der größeren Anzahl der experimentellen Daten und unterschiedlichen

Systemen passen muss) erleichtert werden, wenn die schwierigste Anpassung am Anfang durchgeführt wurde.

Wie im Abschnitt 3.1.2 beschrieben, besteht jeder MR-Parameter aus zwei Parameter:  $b_{nm}$  und  $c_{nm}$ . Die Temperaturabhängigkeit der SR-Gruppenwechselwirkungsparameter wird mithilfe der Gleichung (2.41) erreicht. Von der Stärke des Temperatureinflusses auf das Gleichgewicht abhängig, wird die Temperaturabhängigkeit durch ein bis drei binären Parametern berechnet. Die Anpassung fängt nur mit einem einzigen binären Parameter  $a_{nm}$  an. Wenn es keine quantitative Beschreibung der experimentellen Daten gibt, werden der zweite  $b_{nm}$  und der dritte  $c_{nm}$  binäre Parameter für die Anpassung optional angewendet.

Die Parameteranpassungsprozedur ist in schematischer Form in Abbildung 3–4 dargestellt.

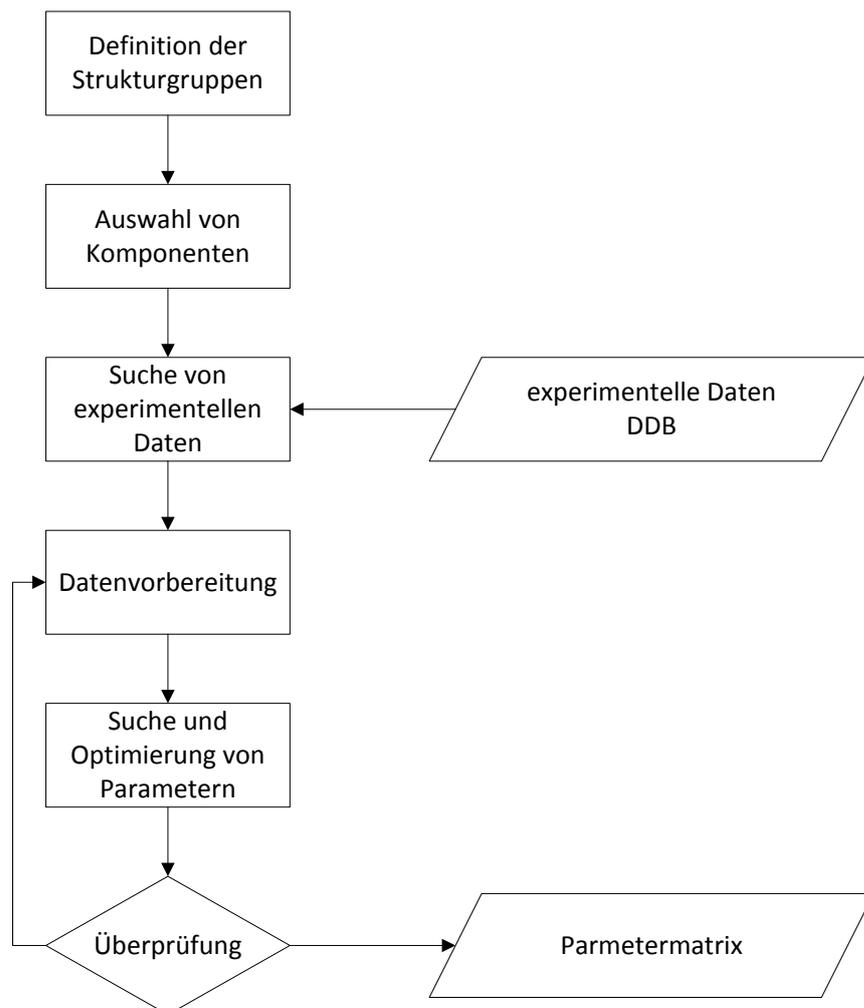


Abbildung 3–4 Anpassungsprozedur für das VTPR-LIFAC-Modell

Zunächst werden vorhandene experimentelle Daten in der Dortmunder Datenbank (DDB) nach fehlenden Parametern zwischen Strukturgruppen der VTPR- und VTPR-LIFAC-Parametermatrix durchgesucht. Danach werden die Komponenten mit diesen Gruppen ausgewählt und die Suche der experimentellen Daten der Systeme mit diesen Komponenten durchgeführt. Es folgt die Prozedur, die eigentliche Parameteranpassung, die aus den folgenden drei Schritten besteht: Datenvorbereitung, Suche und Optimierung der Parameter, Überprüfung mit Auswertung. Diese Schritte sind miteinander verbunden und wenn es notwendig ist, können diese während der Parameteranpassung mehrmals wiederholt werden. Damit wird der Versuch unternommen, die Parameter optimal anzupassen. Diese drei Schritte werden in den nächsten Abschnitten näher erläutert.

### 3.2.2.1 Datenvorbereitung

Nach der Suche der experimentellen Daten (HPV, GLE, EGLE) für die anzupassenden Gruppen, werden diese zuerst durch Exportfunktion aus der DDB in einer normalen Textdatei (.txt) gespeichert. Danach werden alle Datensätze vom Vorbereitungsprogramm eingelesen und zur weiteren Bearbeitung vorbereitet. Mithilfe des Vorbereitungsprogramms folgt ein weiterer Schritt – die Überprüfung der Konsistenz aller Daten. Die Daten werden numerisch und durch graphische Darstellung auf Plausibilität und Übereinstimmung untereinander überprüft. Schlechte Daten werden aus der Anpassungsdatenbasis ausgeschlossen. Diese können aus unterschiedlichen Gründen entstehen, wie zum Beispiel Messfehler (besonders oft vorkommend bei veralteten Daten), inkorrekte Einheitenumrechnung (öfter vorkommend bei Umrechnung der Salzkonzentrationen), fehlerhafte Einheitenbezeichnung in der Datenbank oder inkorrekte Auswertung von gemessenen Daten.

Einen besonderen Stellenwert bei der Datenvorbereitung nimmt die statistische Auswertung der Gaslöslichkeitsdaten (GLE) ein. Entsprechend dem Henry-Gesetz ist die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit bei konstanter Temperatur direkt proportional zum Partialdruck des Gases über der Flüssigkeit. Der Proportionalitätskoeffizient wird durch die Henry-Konstante ausgedrückt:

$$p_{Gas} = H_{pc} \cdot c_{Gas} \cdot \quad (3.43)$$

Wobei  $p_{Gas}$  – der Partialdruck des Gases;  $c_{Gas}$  – Konzentration des Gases in flüssiger Phase und  $H_{pc}$  – die Henry-Konstante ist. Die Konstante kann verschiedene Formen und Dimensionen aufweisen [47]:

$$H_{pc} = \frac{p_{Gas}}{c_{Gas}} \quad \left[ \frac{m^3 \cdot Pa}{mol_{Gas}} \right], \quad (3.44)$$

$$H_{pb} = \frac{p_{Gas}}{b_{Gas}} \quad \left[ \frac{kg \cdot Pa}{mol_{Gas}} \right], \quad (3.45)$$

$$H_{px} = \frac{p_{Gas}}{x_{Gas}} \quad [Pa] \quad , \quad (3.46)$$

$$H_{cc} = \frac{c_{Gas}^V}{c_{Gas}^L} \quad [-] \quad . \quad (3.47)$$

Zu beachten ist, dass das Henry-Gesetz nur für stark verdünnte Lösungen und für mäßige Partialdrücke (meistens bis zu ca. 5 bar) erfüllt wird. Das bedeutet, dass zur Berechnung der wahren Henry-Konstante idealerweise nur die Daten der verdünnten Lösungen beim niedrigen Partialdruck verwendet werden sollten. Beispielweise gilt für den Ausdruck der Henry-Konstante über Gleichung (3.44):

$$H_{pc} = \lim_{x_{Gas} \rightarrow 0} \left( \frac{p_{Gas}}{x_{Gas}} \right). \quad (3.48)$$

Bei der Berechnung der Henry-Koeffizienten ist zu beachten, dass zwischen dem Gas und dem Lösungsmittel keine chemische Reaktion stattfindet. Ein gutes Beispiel dafür ist die Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid im Wasser – das im Wasser gelöste Kohlenstoffdioxid bildet Kohlensäure, die sich im Gleichgewicht mit den Dissoziationsprodukten Hydrogencarbonat und Carbonat abhängig vom pH-Wert befindet.

In der Realität werden verschieden qualitative Daten, die unter unterschiedlichen nichtidealen Bedingungen gemessen wurden, verwendet, so dass der komplette Verlauf für die Henry-Konstante nicht eindeutig erkennbar ist. Ein Beispiel dafür zeigt ein Diagramm der Löslichkeit von Kohlenstoffdioxid in Wasser. Die in DDB vorhandene GLE- und HPV-Daten für dieses System sind in Abbildung 3–5 dargestellt.

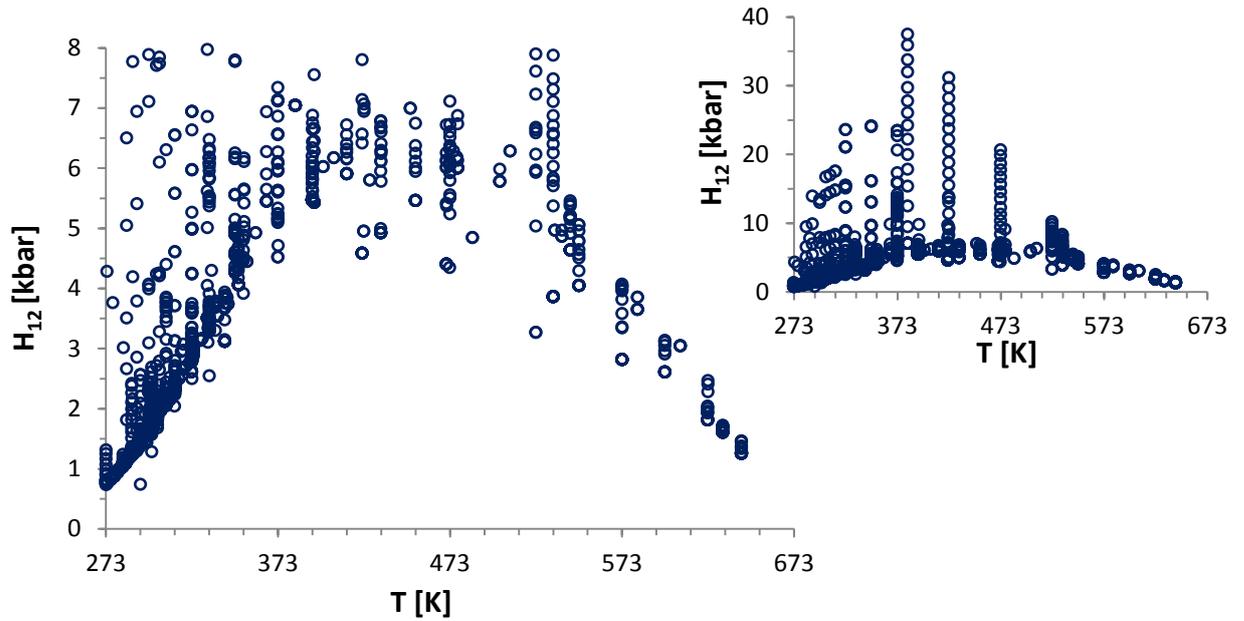


Abbildung 3–5 Die gesamten vorhandenen Henry-Koeffizienten in der DDB für CO<sub>2</sub> (1) in H<sub>2</sub>O (2)

Für die Anpassung der GLE-Parameter sollen nur die  $p/x_i$ -Daten angewendet werden, die bei kleinen und mäßigen Drücken und geringen gelösten Gasanteilen gemessen wurden. Dafür wurden vorhandene GLE-Daten überprüft und den genannten Kriterien entsprechende Daten ausgewählt. Dies erfolgte über eine in dieser Arbeit geschriebene Fortran-Auswahlroutine. Zunächst wurde der gesamte Temperaturbereich in kleine Temperaturabschnitte  $T_{step}$  unterteilt. Die Unterteilung erfolgte im niedrigen Temperaturbereich mit  $T_{step} = (0,1 - 0,5)$  K und im höheren Temperaturbereich mit  $T_{step} = (5 - 10)$  K. Danach wurde in jedem dieser Abschnitte der Bereich mit der höchsten Dichte der gemessenen Henry-Koeffizienten gesucht. Dabei wurden Bereiche mit hoher Messdatendichte bei niedrigem Druck favorisiert. Aus der Mittelung der Henry-Koeffizienten in diesen ausgewählten Bereichen wurde der Erwartungswert  $\mu$  berechnet. Anschließend wurden Henry-Daten in jedem Temperaturabschnitt mit der Normalverteilungsfunktion beschrieben:

$$f(H) = \frac{1}{\sigma(H) \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{H - \mu(H)}{\sigma(H)}\right)^2\right), \quad (3.49)$$

mit

$$\sigma(H) = \sqrt{V(H)} = \sqrt{\mu \left( (k_H - \mu(H))^2 \right)}. \quad (3.50)$$

Dabei ist  $\mu(k_H)$  – der Erwartungswert, der oben beschrieben wurde,  $\sigma(k_H)$  – die Standardabweichung und  $V(k_H)$  – die Varianz. Die Verteilungsfunktion nimmt ein Maximum im gesuchten Temperaturbereich an. Da die beschriebene Auswahlroutine die Mess- oder Berechnungsmethode nicht berücksichtigt, ist nicht gesagt, dass die gefundenen Werte der Henry-Koeffizienten tatsächlich dem Henry-Gesetz laut Gleichung (3.48) entsprechen. Aus diesem Grund wurde der dritte, variierbare Einstellungsparameter in das Programm eingeführt, der die akzeptierbare Abweichung von der Verteilungsfunktion definiert. Wenn der experimentelle Datenpunkt im Bereich der zugelassenen Abweichung liegt, wird dieser in die Ausgangsdatei geschrieben. Als Ergebnis ergibt sich ein deutlich übersichtlicheres Gesamtbild für die Henry-Koeffizienten im gesamten Temperaturbereich (Abbildung 3–6).

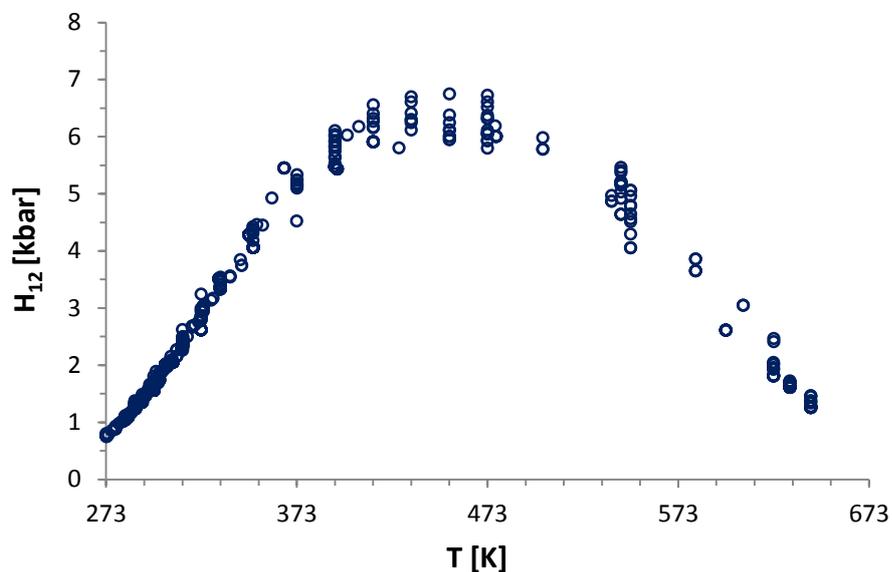


Abbildung 3–6 Die ausgewählten Werte der Henry-Koeffizienten für das System „CO<sub>2</sub> (1)-H<sub>2</sub>O (2)“ in einem weiten Temperaturbereich

Die Kombination dieser ausgewählten GLE-Daten und der vorhandenen HPV-Daten ermöglicht eine zuverlässige Anpassung der GLE-Parameter.

Eine weitere Aufgabe des Vorbereitungsprogramms ist die Umrechnung der verschiedenen Einheiten in Standardeinheiten mit denen das Parameteranpassungsprogramm arbeitet. Zum Beispiel sind in der DDB Daten mit vielen, verschiedenen Einheiten zur Konzentrationsdarstellung vorhanden: 26 Einheiten für die Gaskonzentration und 7 Einheiten für die Salzkonzentration. Zudem werden noch 5 Einheiten der Temperatur- und 8 zur Druckdarstellung verwendet. Die verschiedene Darstellungen des Drucks (Partialdruck oder Gesamtdruck) und der Gaskonzentration (Gesamt- oder salzfreie Konzentration) in der flüssigen Phase müssen dabei beachtet werden.

Nach Umwandlung aller Einheiten und der Überarbeitung der experimentellen Daten schreibt das Vorbereitungsprogramm eine Textdatei. Diese kann vom Hauptprogramm „VTPR-LIFAC“ gelesen und für die Parameteranpassung genutzt werden.

### 3.2.2.2 Anpassung der Wechselwirkungsparameter

Für die Suche und Optimierung der Parameter wird in das „VTPR-LIFAC“-Programm eine Anpassungssubroutine implementiert. Die Anpassung folgt durch Minimierung der Zielfunktion  $F$ . Im Fall der reinen „Gas-Lösungsmittel“-VTPR-Parameter ergibt sich die Zielfunktion additiv aus den HPV- und GLE-Daten:

$$F = \omega_{GLE} \cdot \Delta GLE + \omega_{HPV} \cdot \Delta HPV . \quad (3.51)$$

Der Gewichtungsfaktor  $\omega$  ermöglicht die Variation des Einflusses verschiedener Datentypen auf die Zielfunktion, damit diese bei der Parameteroptimierung unterschiedlich berücksichtigt werden. Die Daten der Gaslöslichkeit in elektrolythaltigen Systemen sind nur in den EGLE-Datensets vorhanden und die Zielfunktion für die „Gas-Ion“-Parameter ist nur von diesen abhängig:

$$F = \Delta EGLE . \quad (3.52)$$

Das Delta drückt die mittlere relative Abweichung der kalkulierten und experimentellen Werte für alle vorhandenen Daten ( $n$ ) aus, das heißt:

für isobare Datensätze gilt:

$$\Delta(GLE, HPV, EGLE) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{(T, x, y)_{i,calc} - (T, x, y)_{i,exp}}{(T, x, y)_{i,exp}} \right| , \quad (3.53)$$

für isotherme Datensätze gilt:

$$\Delta(GLE, HPV, EGLE) = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{(P, x, y)_{i,calc} - (P, x, y)_{i,exp}}{(P, x, y)_{i,exp}} \right| . \quad (3.54)$$

Die Suche des Minimums der Zielfunktion erfolgt mit der Nelder-Mead-Methode [48]. Die Nelder-Mead-Methode nutzt keine Ableitung der Funktion. Dies ermöglicht das Minimum

der nichtlinearen und der nicht-differenzierbaren Funktionen zu suchen. Mithilfe dieser Methode ist es möglich mit einer höheren Effektivität bis zu sechs Parameter simultan anzupassen. Meistens wird das Funktionsminimum innerhalb der ersten zehn Iterationszyklen gefunden. Danach folgt die Verbesserung des Zielwertes bis das Konvergenzkriterium ( $F < \epsilon$ ) erfüllt ist. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, dass statt dem tatsächlichen Minimum nur ein lokales ermittelt wird. In diesem Fall ist die Aufgabe der Anpassung nicht gelöst und die mittlere relative Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Daten kann hohe Werte annehmen. Um eine lokale Lösung zu vermeiden wird jede Anpassung mehrmals mit geänderten Startwerten der Wechselwirkungsparameter und Schrittweiten gestartet.

Die Anpassung wird im Normalfall nur mit zwei binären Wechselwirkungsparametern  $a_{nm}$ ,  $a_{mn}$  (siehe Gleichung (2.41)) für den „short-range“-Term gestartet. Je nach Situation können dann noch die  $b_{nm}$ ,  $b_{mn}$ - und  $c_{nm}$ ,  $c_{mn}$ -Wechselwirkungsparameter zur Anpassung herangezogen werden. Wegen des starken Einflusses der Temperatur und des Druckes auf die Gaslöslichkeit, werden in der Regel für die GLE- und HPV-Daten mindestens vier binäre Parameter oder alle sechs Parameter benötigt. Die Wechselwirkung zwischen Gas-Gruppen und Ionen bei EGLE-Daten wird in der Regel mit vier und manchmal nur mit zwei binären Parametern mit genügender Qualität beschrieben. Das Ziel hierbei ist mit einer möglichst geringen Anzahl von Parametern die erwünschte Qualität der Beschreibung der experimentellen Daten zu erreichen. Wenn zusätzliche Parameter keine deutliche Verbesserung der Beschreibung ergeben, wird der vorherige Parametersatz als Endergebnis der Anpassung in die Parametermatrix eingeführt. Zunächst muss aber die Überprüfung und Auswertung der Beschreibungsqualität mit diesen Parametern durchgeführt werden.

### 3.2.2.3 Überprüfung und Auswertung der Wechselwirkungsparameter

Die Ergebnisse der Parameteroptimierung werden in einer Output-Textdatei gespeichert. Die absoluten und relativen Abweichungen werden für jeden experimentellen Punkt gespeichert. Die mittlere relative Abweichung wird für die gesamte Anzahl der Punkte berechnet. Je nach Situation kann die mittlere relative Abweichung zusätzlich für konstanten Druck, Temperatur und konstante Salzkonzentration, sowie für jedes einzelnes System mit unterschiedlichen Komponenten berechnet werden. Das ermöglicht die Qualität der angepassten Parameter leicht zu bestimmen, ebenfalls werden stark abweichende experimentelle Daten nachgewiesen. Diese erhöhen die mittlere relative Abweichung und

können durch die Verschiebung der Zielfunktion zu ungenauen Parametern führen. In diesem Fall wird eine erneute Iteration beginnend mit einer Datensortierung durchgeführt. Außerdem werden die Ergebnisse der Berechnung mit experimentellen Daten in einer graphischen Darstellung miteinander visuell verglichen.

### 3.2.3 Das Programm „VTPR-LIFAC“

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen für das Programm „VTPR-LIFAC“ zur Berechnung und Parameteranpassung erklärt. Folgendes Schema gibt eine Übersicht über die Struktur des Programms.

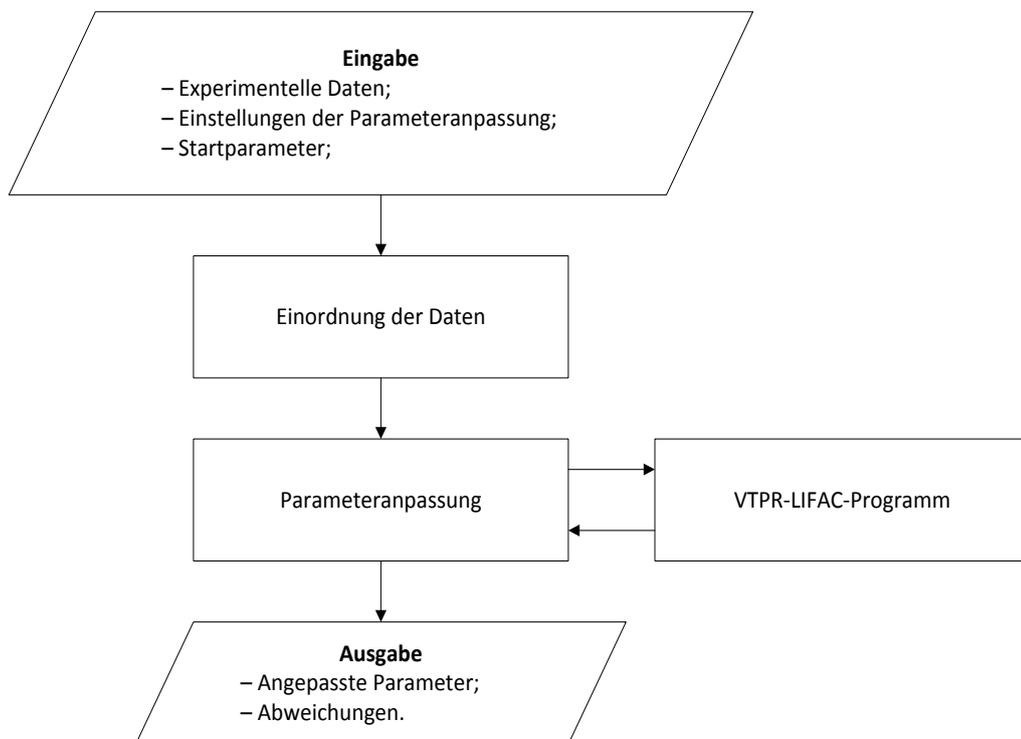


Abbildung 3–7 Schematische Struktur des Programms „VTPR-LIFAC“

Nach der Bearbeitung der aus der DDB exportierten Daten mithilfe eines Vorbereitungsprogramms (wie im Kapitel 3.2.2.1 beschrieben) folgt das Einlesen der sortierten und auf Standardeinheiten umgerechneten Daten in das „VTPR-LIFAC“-Programm. Für die einwandfreie und erfolgreiche Berechnung werden alle Daten ansteigend oder abnehmend nach dem Molanteil der Schlüsselkomponente in flüssiger Phase angeordnet. Für diesen Schritt ist die Subroutine „Datsort“ zuständig.

Das „VTPR-LIFAC“-Programm basiert auf dem Programmcode des Original-VTPR-Modells. Zusätzlich wird in dieser Arbeit zur Berechnung der elektrolythaltigen flüssigen Phase eine Routine für die Umsetzung des LIFAC-Modells erstellt. Zur Beschreibung der flüssigen Phase wird eine Routine für die Berechnung des LIFAC-Modells erstellt (siehe Abschnitt 3.2.1). Am Anfang der Berechnung werden alle Reinstoffdaten, Inkrementierungen und Wechselwirkungsparameter für alle Komponenten, Gruppen und Ionen eingelesen. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind alle nötigen Daten zur Berechnung in der Tabelle 3–2 dargestellt.

Die Startdaten zur Berechnung (Komponente, gegebener Druck, Temperatur, Salzkonzentration oder Phasenzusammensetzung, sowie die Anzahl der Punkte und Einheiten) werden aus den Textdateien *ele.in*, *gle.in*, *egle.in* gelesen. Die Dateien werden durch die Speicherung der DDB-Datensätzen in Form einer freiformatierten Interface-Datei erhalten. Gegebenenfalls können die Systemdaten manuell in die Datei eingegeben werden.

Die Reinstoffdaten sind in der DDB-Datei „STOFF“ enthalten und können in „Editors“/„Components“ durchgesehen und korrigiert werden.

Tabelle 3–2 Zur Berechnung benötigte Eingabedaten

Benötigte Daten	Quellen
Systemdaten ( $P, T, H, x, y$ , Salzkonz.)	<i>ele.in</i> ; <i>gle.in</i> ; <i>egle.in</i>
Reinstoffdaten ( $T_c, P_c, v_c, \omega, M$ )	DDB, Datei „STOFF“
Flüssigkeitsdichten ( $d$ )	Eigene Textdatei „Dens.in“
Dielektrizitätskonstanten ( $D$ )	Eigene Textdatei „DK.in“
Ionenladung ( $z$ )	DDB, Datei „Param.eps“
Two-Parameter ( $L, M, N$ )	DDB, <i>twu.dat</i>
van der Waals-Oberflächenparameter ( $q$ )	DDB, Datei „Param.eps“
VTPR-Wechselwirkungsparameter (SR-Parameter)	DDB, Datei „Param.vtx“
VTPR-LIFAC- und LIFAC-Wechselwirkungsparameter (SR und MR-Parameter)	Eigene Textdatei „Param.in“
Startwerte der Parameter und Schrittweite zur Anpassung	Eigene Textdatei „Paramopt.in“

Die Flüssigkeitsdichten werden im Programm mithilfe der DIPPR-Gleichung #105:

$$\rho[\text{kg}/\text{m}^3] = A/B^{1+(1-T/C)^D} \quad (3.55)$$

bzw. DIPPR #116:

$$\rho[\text{kg}/\text{m}^3] = \rho_c + [A \cdot \tau^{0,35} + B \cdot \tau^{2/3} + C \cdot \tau + D \cdot \tau^{2/3}] \quad \text{mit } \tau = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (3.56)$$

berechnet. Die Koeffizienten  $A, B, C, D$  werden in die Textdatei „Dens.in“ in tabellierter Form gespeichert. Diese können auch aus der DDB „Fitting“-Funktion/„Pure Component Properties“ entnommen werden. Dabei wird immer berücksichtigt für welchen Temperaturbereich die Koeffizienten angepasst werden.

Die Werte der Dielektrizitätskonstanten können aus den Tabellen von Maryott [44] entnommen werden. Viele experimentelle Daten der Dielektrizitätskonstanten bei verschiedenen Temperaturen sind auch in der DDB enthalten. Für das „VTPR-LIFAC“-Programm sind die Daten für alle Komponenten in der Textdatei DK.in gespeichert. Die Dielektrizitätskonstanten sind von der Temperatur abhängig und können mit der linearen

$$D_{t'} = D_t - a \cdot (T' - T) \quad \text{mit } a = -\frac{\partial D}{\partial T} \quad (3.57)$$

oder der logarithmischen

$$\lg D_{t'} = \lg D_t - \alpha \cdot (T' - T) \quad \text{mit } \alpha = -\frac{\partial \lg D}{\partial T} \quad (3.58)$$

Gleichung umgerechnet werden.

Dabei sind:  $D_T$  – die Dielektrizitätskonstante bei der Messtemperatur,  $D_{T'}$  – umgerechnete Dielektrizitätskonstante für die gewünschte Temperatur,  $\alpha$  und  $a$  drücken die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur aus.

Die  $q$ -Werte werden für die Gruppen aus der DDB-Datei „Param.eps“ in das Programm übertragen. Diese können in der DDB durch Menü „Editors“/„GC-Model Parameters“ überprüft werden. Die alten  $q$ -Werte wurden durch neue (siehe Abschnitt 2.2.1.1) ersetzt.

Die reinen VTPR-Wechselwirkungsparameter werden aus der in der DDB enthaltene VTPR-Parametermatrix gelesen. Alle neu angepassten „Gas-Lösungsmittel“ Parameter wurden in die Matrix eingetragen.

Die original SR- und MR- LIFAC-Parameter liest das Programm aus der tabellierten Textdatei „Param.in“. Die Datei „Param.in“ enthält auch alle neu angepassten SR- und MR-„Gas-Ion“-Parameter des in dieser Arbeit entwickelten VTPR-LIFAC-Modells.

Schließlich werden alle Einstellungen für die Parameteranpassung aus der Textdatei „Paramopt.in“ eingelesen. Die Datei enthält individuelle Startwerte und Schrittweiten für alle angepassten Gruppenkombinationen, sowie den Wert des Konvergenzkriteriums und die maximale Anzahl der Iterationszyklen. In der Datei ist auch die Art und Weise der Berechnung, Datenverteilung und Ausgabeoptionen einstellbar. Das Programm enthält drei grundsätzliche Möglichkeiten zur Berechnung von:

- Druck und Zusammensetzung in einer Phase bei der angegebenen Temperatur und Zusammensetzung in einer anderen Phase;
- Temperatur und Zusammensetzung in einer Phase bei vorgegebenem Druck (gesamt oder partiell) und Zusammensetzung in einer anderen Phase;
- Phasenzusammensetzung bei angegebenem Druck und Temperatur.

Abbildung 3–8 stellt das Flussdiagramm der gesamten Berechnung des „Dampf-Flüssig“-Gleichgewichtes dar. Das Flussdiagramm wird am Beispiel der Daten mit bekannter Temperatur und Zusammensetzung der flüssigen Phase dargestellt.

Das Programm wird mit der Eingabe der Reinstoffdaten, Modellparameter, bekannter Systemdaten (der Tabelle 2–2 entsprechend) und geschätzten Werten für Druck  $P$  und Zusammensetzung der Dampfphase  $y_i$  gestartet. Beim ersten Schritt werden die Reinstoffparameter  $a_i$  (Gleichungen (2.58), (2.61) – (2.64)),  $b_i$  (Gleichungen (2.57)) und  $c_i$  (Gleichungen (2.45), (2.48)) berechnet. Im nächsten Schritt werden die Mischungsparameter durch Anwendung entsprechender Mischungsregeln berechnet: Parameter  $a$  durch

Gleichung (2.65), Parameter  $b$  durch die Gleichungen (2.50), (2.51) und Parameter  $c$  durch Gleichung (2.49). Für die  $g^E$ -Mischungsregeln und Berechnung des  $\alpha$ -Parameters werden die Gibbs'schen Exzessenthalpien  $g_i^{L,res}, g_i^{V,res}$  bzw. Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^{L,res}, \gamma_i^{V,res}$  benötigt und mithilfe von UNIFAC- oder für die flüssige Phase der Salzsysteme von LIFAC-Subroutinen berechnet. Mit den bekannten Parametern werden die Volumen beider Phasen durch die Lösung der kubischen Gleichung berechnet. Danach werden Fugazitätskoeffizienten durch die Gleichungen (2.71) und (2.72) ermittelt. Mit diesem Schritt endet die Lösung des VTPR- bzw. VTPR-LIFAC-Modells. Im weiteren Schritt wird das Differential der Fugazitätskoeffizientenfunktion berechnet. Zum betrachteten Fall (bekannte  $T$  und  $y$ ):

$$f'(T) = \frac{\partial \varphi_i^{L,V}}{\partial T}, \quad (3.59)$$

$$f'(y) = \frac{\partial \varphi_i^{L,V}}{\partial y}. \quad (3.60)$$

Mithilfe der berechneten Differentiale werden durch das Newton-Raphson-Verfahren die neuen Werte für die gesuchten Parameter durch folgende Gleichungen ermittelt:

$$T^n = T^n - \frac{f(T^n)}{f'(T^n)}, \quad (3.61)$$

$$y_{n+1} = y_i^n - \frac{f(y_i^n)}{f'(y_i^n)}, \quad (3.62)$$

mit  $n$  als Nummer der Iterationszyklus.

Durch den Vergleich der neu berechneten mit den vorherigen Werten und der Übereinstimmung des Gleichgewichtes wird die Berechnung mit neuen Werten wieder gestartet. Wenn die Differenz zwischen neuen und vorherigen Werten kleiner als das definierte Konvergenzkriterium  $\varepsilon$  (Bedingungen (3.63), (3.64)) ist:

$$|T^n - T^{n+1}| < \varepsilon, \quad (3.63)$$

$$|y^n - y^{n+1}| < \varepsilon, \quad (3.64)$$

wird die Iteration beendet und es folgt die Ausgabe des Ergebnisses.

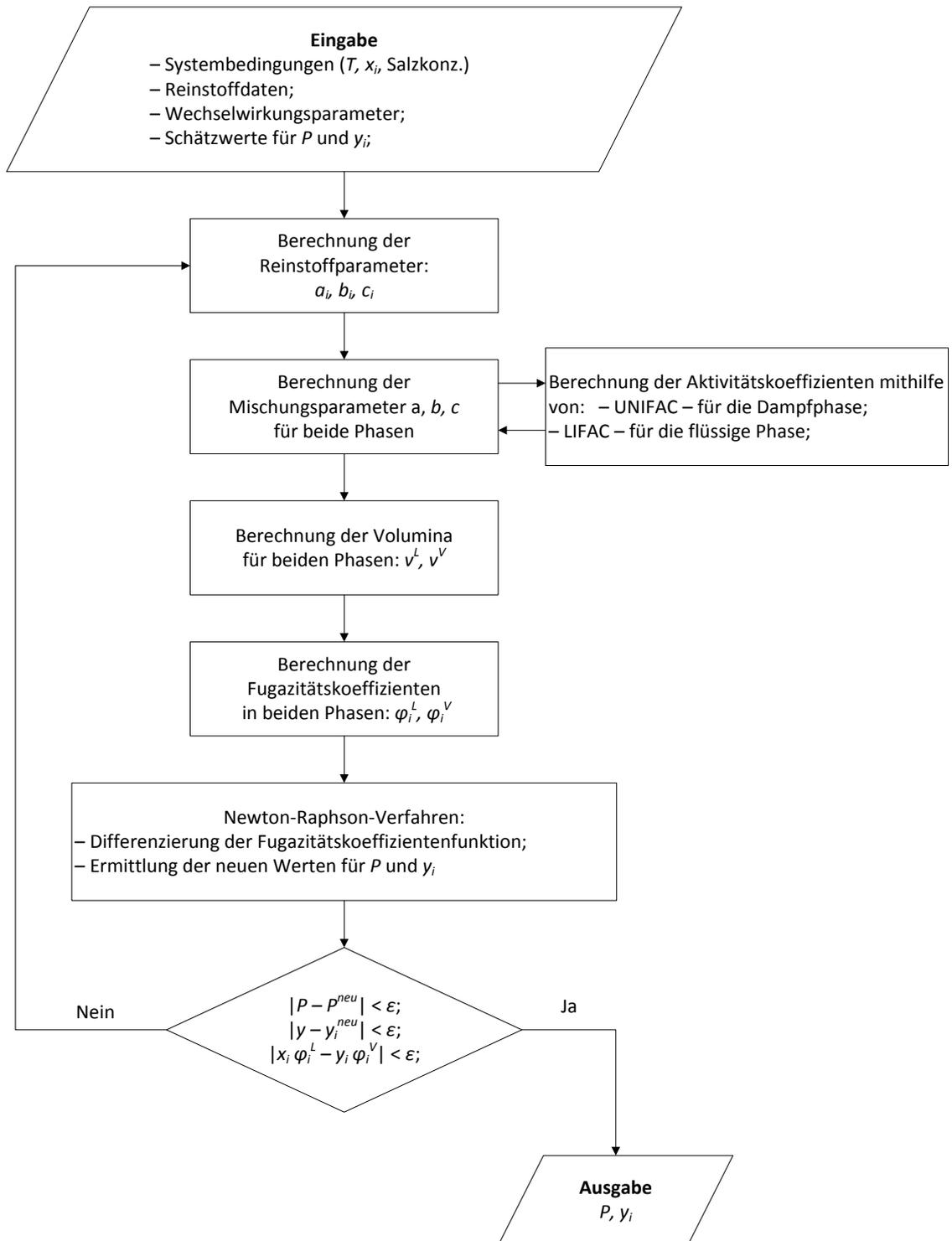


Abbildung 3–8 Flussdiagramm zur Berechnung des Phasengleichgewichts mithilfe des „VTPR-LIFAC“-Programms

Zuzüglich folgt die Überprüfung der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung:

$$|x_i \varphi_i^L - y_i \varphi_i^V| < \varepsilon. \quad (3.65)$$

Wenn alle Gleichungen erfüllt sind, folgt die Ausgabe der Ergebnisse in einer tabellierten Textdatei und deren graphischer Darstellung.

Über den oben geschriebenen Weg kann das Programm die binären, ternären und quaternären Systeme berechnen. Zu binären Systemen gehören die nicht-elektrolythaltigen Systeme, wie zum Beispiel zwei flüssige Substanzen, „Gas-Lösungsmittel“-Systeme oder eine einfache Elektrolytlösung „Salz-Lösungsmittel“. Zu den ternären Systemen gehören Gemische aus zwei Lösungsmitteln mit einem gelöstem Salz und die „Gas-Lösungsmittel-Salz“ Systeme. Die quaternären Systeme, die das Programm berechnen kann, bestehen aus zwei Lösungsmitteln, einem Salz und einer Gaskomponente. Die Möglichkeit quaternäre Systeme zu berechnen ist äußerst bedeutend, da solche Systeme häufig in der Praxis anzutreffen sind, zumal es nur eine sehr kleine Anzahl experimenteller Daten hierfür gibt. Dabei sind die Messungen im breiten Salzkonzentrationsbereich und in verschiedenen Verhältnissen der Lösungsmittelkomponenten sehr zeitaufwendig.

Nach der Berechnung und Parameteranpassung folgt die Ausgabe der Ergebnisse, die in drei Dateien geschrieben werden. Die komplette Information über den Anpassungsverlauf wird in die Datei „ele.aus“ eingetragen. Je nach Einstellung in der Datei „Paramopt.in“ kann die Bearbeitung und das Einschreiben der Daten in folgender Weise erfolgen:

- Das Berechnungsergebnis und die Abweichungen werden für jeden experimentellen Punkt ausgegeben.
- Das Berechnungsergebnis wird nur als mittlere relative Abweichung für alle Punkte geschrieben. Dabei werden einzelne Abweichungen für jeden Punkt nur für den letzten Iterationszyklus ausgegeben.
- Alle Punkte werden auf Systeme verteilt und die mittlere relative Abweichung kann für jedes System separat berechnet werden. Die Verteilung auf verschiedene Systeme wird unter folgenden Kriterien durchgeführt:
  - verschiedene Komponenten;
  - unterschiedliche konstante Temperaturbereiche oder Druckbereiche;
  - unterschiedliche konstante Salzkonzentrationen.

Die graphische Darstellung der Ergebnisse erfolgt im Programm MS Excel. Dafür wurde im „VTPR-LIFAC“-Programm die Ausgabe in Form der formatierten Textdatei „plot.aus“

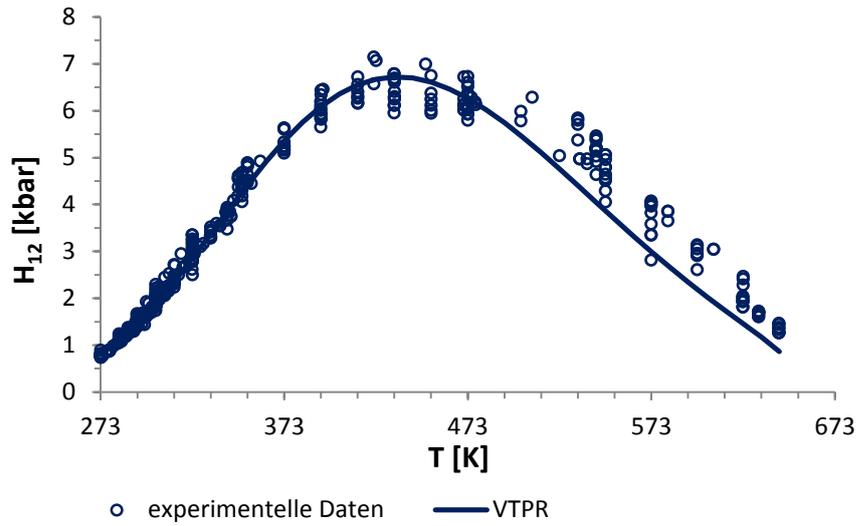
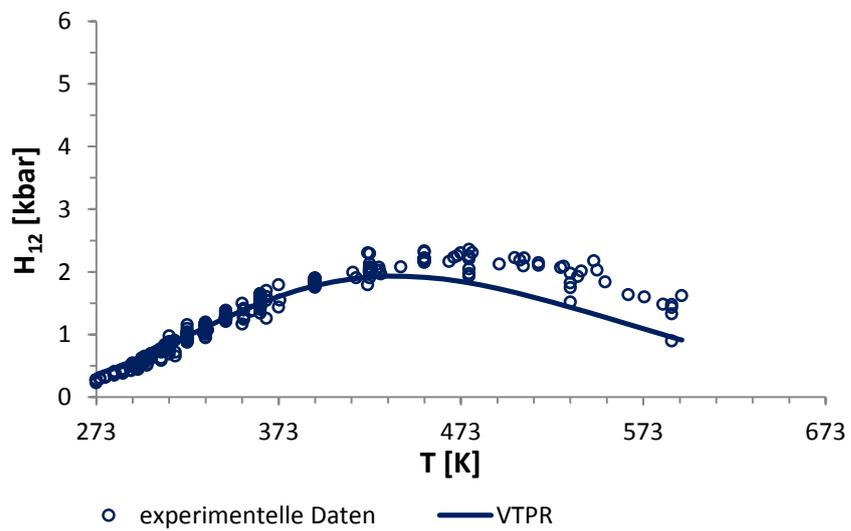
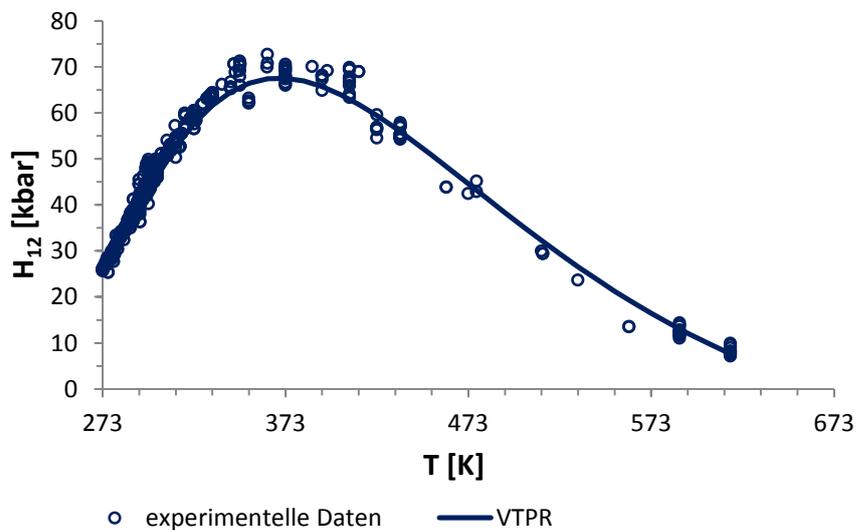
einprogrammiert. Die in dieser Form gespeicherten Daten wurden über die Datenexport-Funktion von MS Excel gelesen und durch eine Diagramm-Vorlage abgebildet.

Die Ausgabedatei „param.aus“ enthält die angepassten Parameter, die für die leichte Einfügung in die Parametermatrix entsprechend formatiert sind.

### **3.3 Ergebnisse der Parameteranpassung**

Wie im Abschnitt 3.2.2 erläutert, werden zunächst die erforderlichen Parameter für GLE-Daten angepasst. Da der Molenbruch der im Lösungsmittel gelösten Gasen sehr kleine Werte hat, ist es wichtig, dass die GLE-Parameter hohe Beschreibungsqualität gewährleisten. In dieser Arbeit wurden fehlende „Gas-Lösungsmittel“-Parametern des VTPR-Modells erstmals mit sehr hoher Qualität angepasst. Alte Parameter wurden überprüft und neu angepasst um die Beschreibungsqualität der experimentellen Daten zu erhöhen. Da viele experimentelle EGLE-Daten im niedrigen Temperaturbereich (grundsätzlich im Bereich bis zu 400 K) und GLE-Daten normalerweise für einen breiten Temperaturbereich (von 273 K bis höher als 600 K) vorliegen, folgt, dass für die genaue Anpassung der gesamte Temperaturbereich auf einzelne, ausgewählte Abschnitte unterteilt werden kann, um die separaten Parametersätze für jeden Abschnitt anzupassen. Das ermöglicht eine minimale Abweichung von den experimentellen Daten (GLE- und EGLE-Daten) in jedem Bereich. Diese Maßnahme verringert aber die Universalität der Parameter und des Modells. Deswegen wurde eine Aufteilung des ganzen Temperaturbereiches nicht durchgeführt, um eine Universalität der Parameter zu behalten, obwohl dadurch die Anpassungsprozedur aufwendiger und zeitintensiver wird. Dabei erhöht sich die mittlere relative Abweichung für verschiedene Systeme, liegt jedoch im qualitativ akzeptablen Bereich. Die neuangepassten und modifizierten GLE-Wechselwirkungsparameter werden für einen Überblick in die im Jahr 2011 publizierte VTPR-Parametermatrix eingetragen (Abbildung 3–9 stellt ein Fragment der VTPR-Matrix dar).



Abbildung 3–10 Henry-Koeffizienten für das System „CO<sub>2</sub> (1)-H<sub>2</sub>O (2)“ in Abhängigkeit von der TemperaturAbbildung 3–11 Henry-Koeffizienten für das System „H<sub>2</sub>S (1)-H<sub>2</sub>O (2)“ in Abhängigkeit von der TemperaturAbbildung 3–12 Henry-Koeffizienten für das System O<sub>2</sub> (1)-H<sub>2</sub>O (2) in Abhängigkeit von der Temperatur

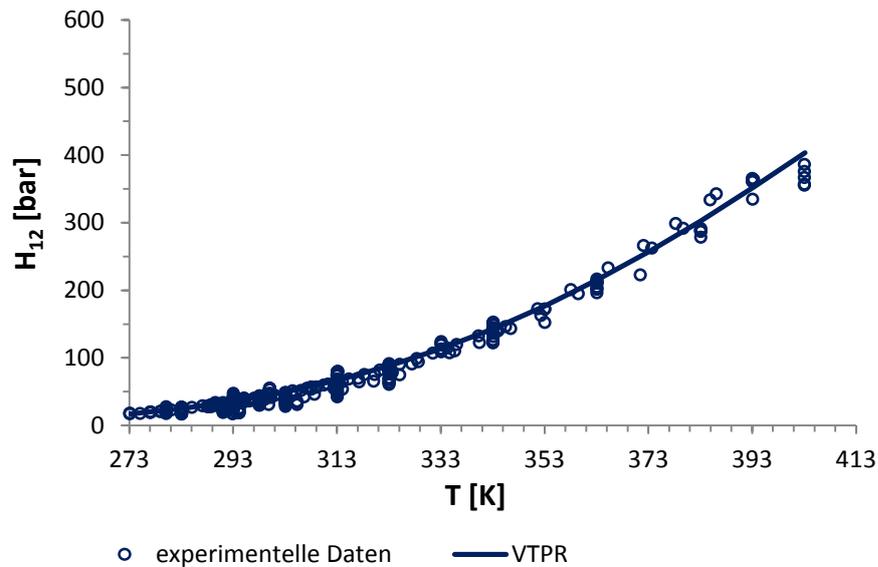


Abbildung 3–13 Henry-Koeffizienten für das System „SO<sub>2</sub> (1)-H<sub>2</sub>O (2)“ in Abhängigkeit von der Temperatur

Wie aus den Abbildungen ersichtlich, ist der berechnete Verlauf der Henry-Koeffizienten nicht immer eindeutig. So neigt zum Beispiel in den Systemen „CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O“ und „H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O“ die kalkulierte Kurve zu zu niedrigen Henry-Koeffizienten bei Temperaturen höher als 470 K. In diesen Fällen ist nicht sicher, welchen tatsächlichen Wert der Henry-Koeffizient annimmt. Es wurde der Versuch unternommen, alle vorhandenen Daten auf einige Temperaturbereiche zu unterteilen und im Hochtemperaturbereich die Anpassung zu starten. Die Beschreibung mit diesen Parametern führte aber zu starken Abweichungen im Bereich der gemäßigten Temperaturen. Der Bereich der gemäßigten Temperaturen wurde daher priorisiert, so dass hier eine hohe Beschreibungsqualität der experimentellen Daten gewährleistet wird. Die endgültigen Parametersätze wurden anhand der Beschreibungsqualität der HPV-Daten im Hochtemperaturbereich ausgewählt.

Nach der Festlegung der „Gas-Lösungsmittel“-Parameter ist es möglich, die „Gas-Ion“-Wechselwirkungsparameter anzupassen. In Rahmen dieser Arbeit wurden alle in der DDB vorhandenen EGLE-Daten mit Salzlösungen in Wasser bearbeitet. Wegen der geänderten  $q$ -Werte wurden auch angepasste Parameter für CO<sub>2</sub>-Ionen und CH<sub>4</sub>-Ionen von Collinet [42] überarbeitet. In Abbildung 3–14 ist die Parametermatrix für das VTPR-LIFAC-Modell mit allen angepassten und überarbeiteten „Gas-Ion“-Parametern dargestellt.

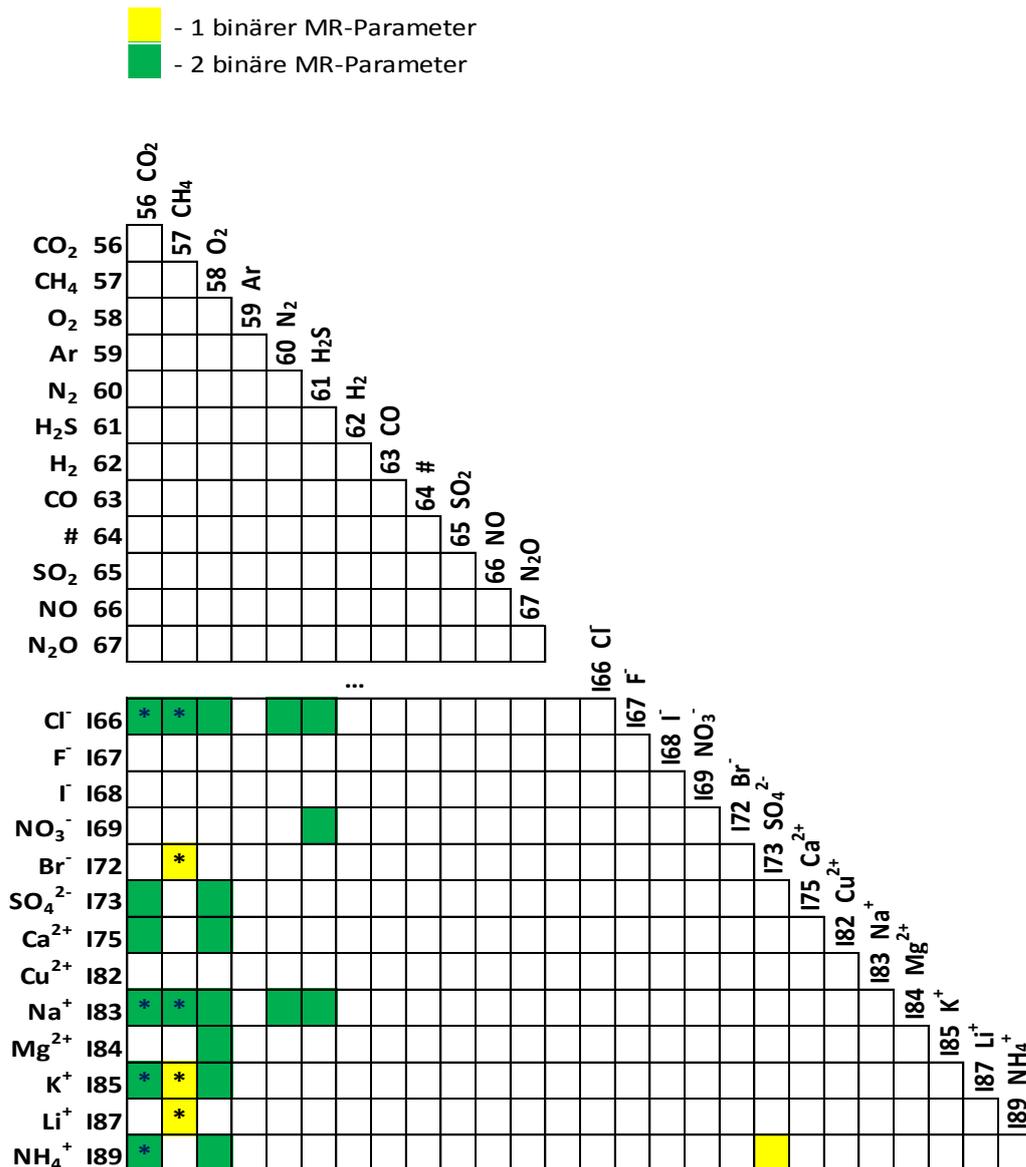
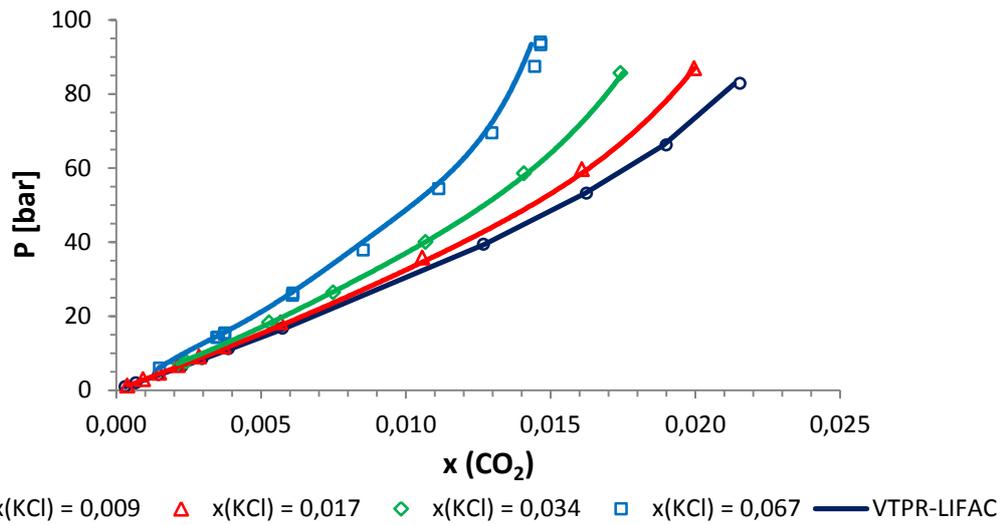
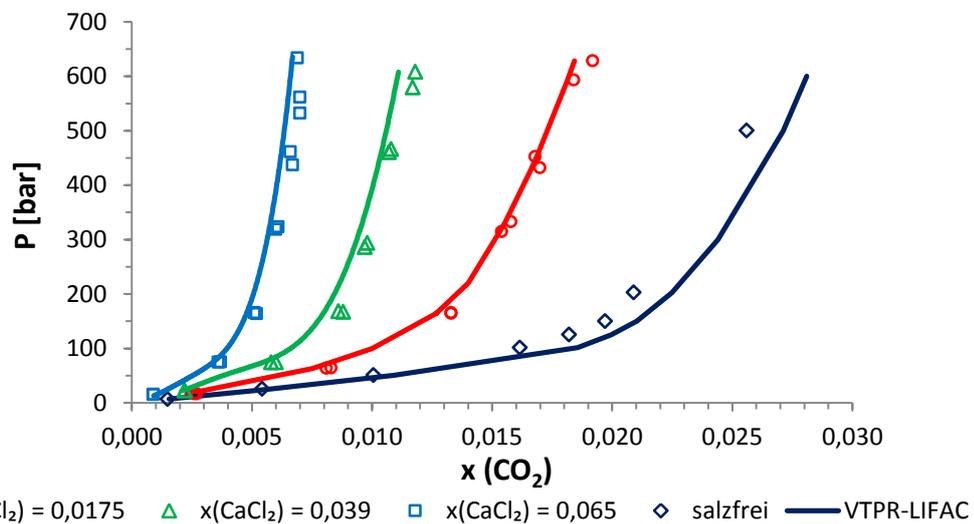
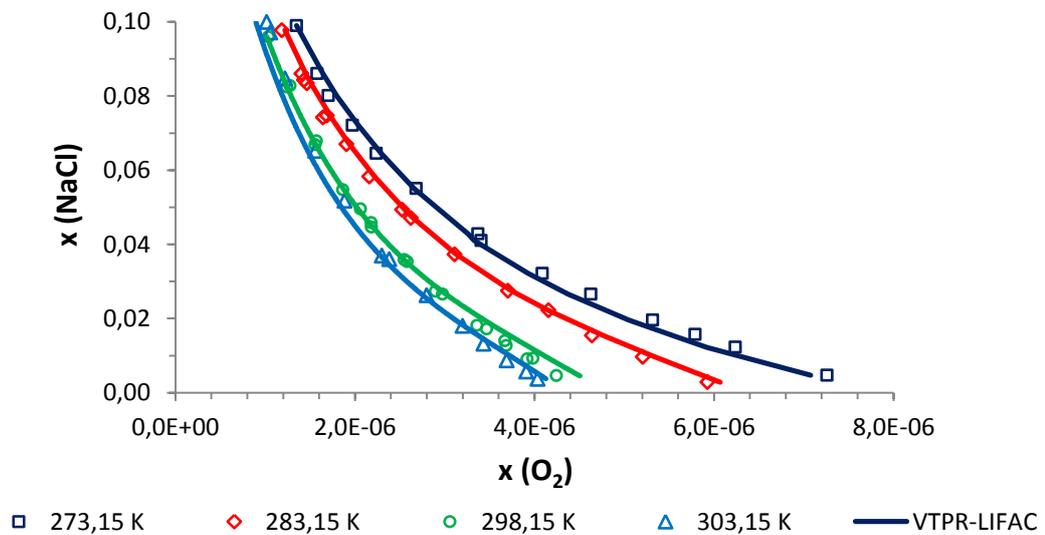


Abbildung 3–14 Aktuelle VT-PR-LIFAC-Parametermatrix

Die angepassten Parameter, die zur Anpassung angewandten Systeme und die mittleren relativen Abweichungen sind im Anhang, Tabelle I–2 dargestellt.

Um die Parameterqualität aufzuzeigen, werden die ausgewählten Systeme und deren Beschreibung in folgenden Abbildungen dargestellt. Die Zusammenstellung der Systeme mit verschiedenen Salzkonzentrationen zeigt die Zuverlässigkeit der angepassten „Gas-Ion“-Parameter und deren Unabhängigkeit von der Ionenkonzentration in der Lösung.


 Abbildung 3-15  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in Wasser bei 313,15 K und verschiedenen KCl-Konzentrationen

 Abbildung 3-16  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in Wasser bei 349,15 K und verschiedenen  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen

 Abbildung 3-17  $\text{O}_2$ -Löslichkeit in Wasser und verschiedenen NaCl-Konzentrationen bei einem  $\text{O}_2$ -Partialdruck von 21,227 kPa bei verschiedenen Temperaturen

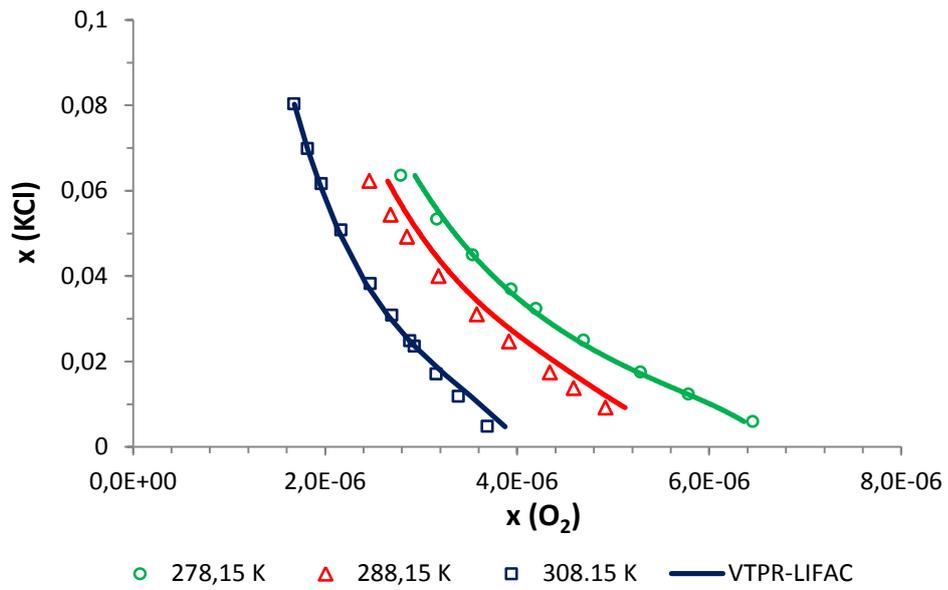


Abbildung 3–18  $O_2$ -Löslichkeit in Wasser und verschiedenen KCl-Konzentrationen bei einem  $O_2$ -Partialdruck von 20,265 kPa bei verschiedenen Temperaturen

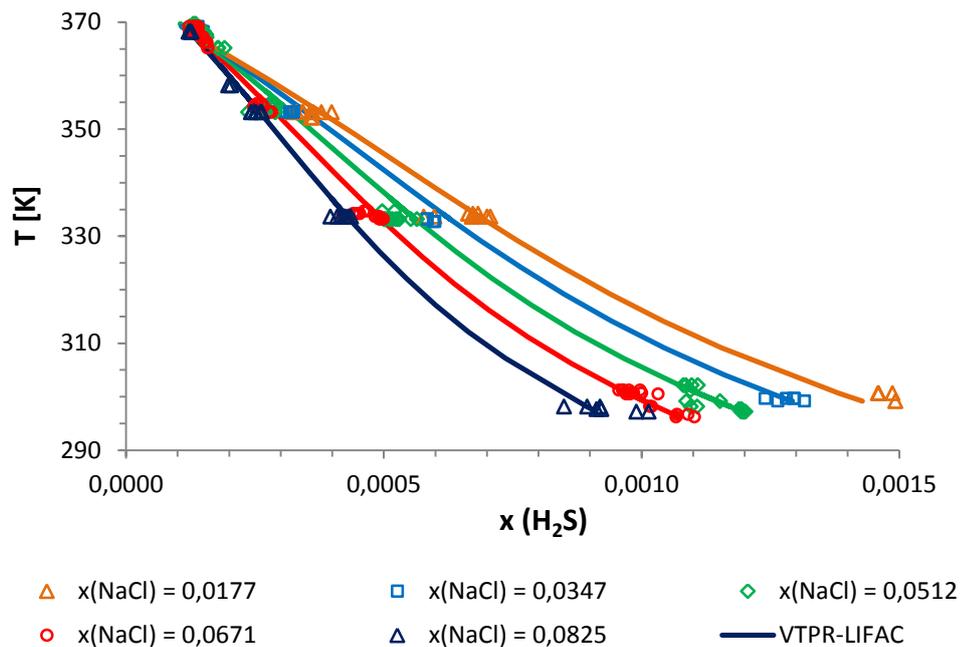


Abbildung 3–19  $H_2S$ -Löslichkeit in Wasser bei verschiedenen NaCl-Konzentrationen bei einem Systemdruck von 1 atm

Folgende Diagramme zeigen wie die Zugabe der gleichen Menge verschiedener Salze die  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in Wasser beeinflusst.

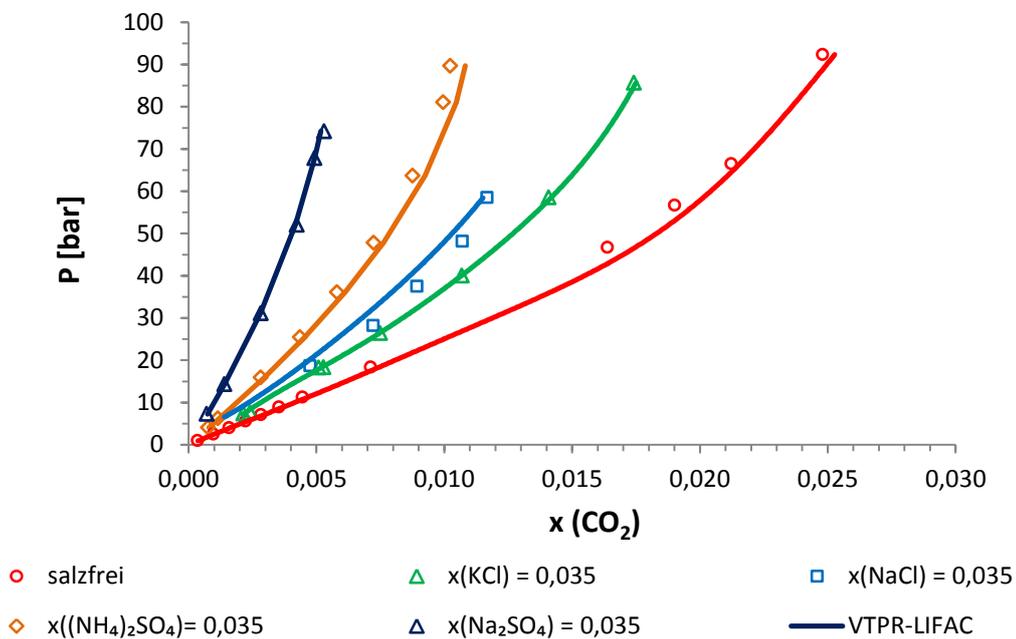


Abbildung 3–20  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in verschiedenen Salzlösungen bei gleichen Salzkonzentrationen ( $x = 0,035$ ) bei 313 K

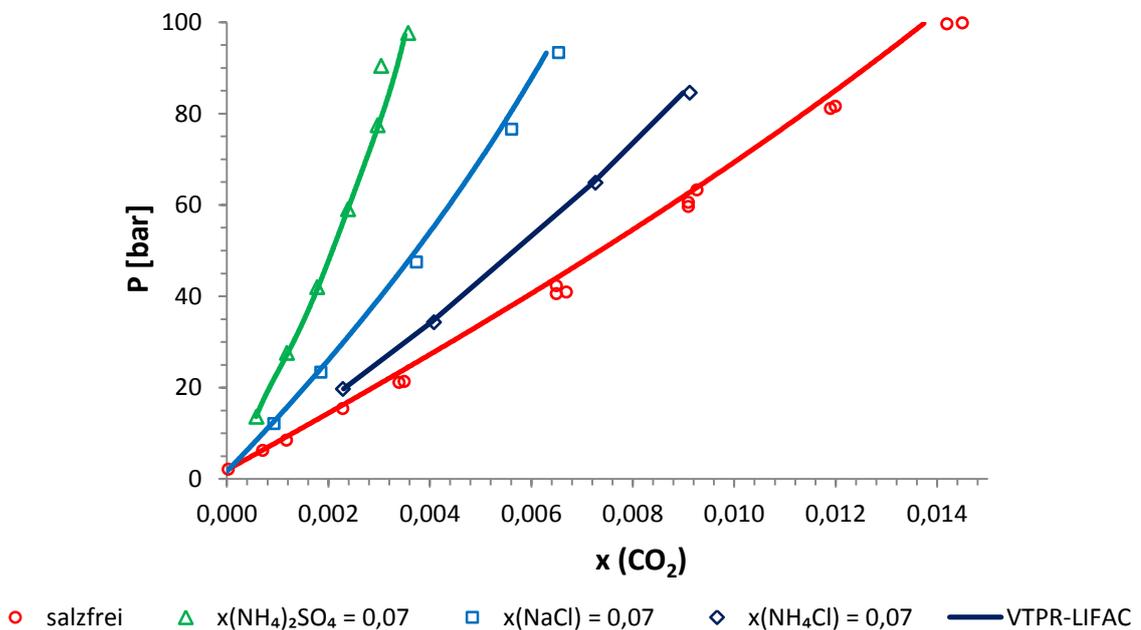


Abbildung 3–21  $\text{CO}_2$ -Löslichkeit in verschiedenen Salzlösungen mit gleichen Salzkonzentrationen ( $x = 0,07$ ) bei 393 K

Es ist anzumerken, dass bei unveränderten „Gas-Lösungsmittel“-Parametern und bei Anwendung der angepassten „Gas-Ion“-Parameter die Beschreibung der EGLE-Systemen nur geringe Abweichungen zu den experimentellen Daten aufweist, im Gegensatz zur Beschreibung der GLE-Systeme mit gleichen „Gas-Lösungsmittel“-Parametern (zum Beispiel Abbildung 3–16).

Das bedeutet, dass die „Gas-Ion“-Parameter die angepasste GLE-Kurve „verschieben“. Daraus folgt, dass die „Gas-Lösungsmittel“-Parameter einen Einfluss auf das Ergebnis der Anpassung der „Gas-Ion“-Parameter haben. Dementsprechend hat eine große Abweichung der Beschreibung der GLE-Daten mit „Gas-Lösungsmittel“-Parametern einen negativen Einfluss auf das Ergebnis der „Gas-Ion“-Parameteranpassung. Dieser Aspekt ist zu beachten, wenn der „Gas-Lösungsmittel“-Parameter des VTPR-Modells in der Zukunft geändert werden sollen. Alle Diagramme zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten und experimentellen Daten.

## 4 Experimentelle Untersuchung der Gaslöslichkeit in Elektrolytsystemen

Die Vorhersagemethoden besitzen heute eine wichtige Bedeutung bei der Auswahl und Auslegung chemischer Verfahrenskonzepte, Projektierung und Anwendung in verschiedenen Prozesssimulatoren. Die Vorhersage lässt eine ganze Reihe experimenteller Untersuchungen vermeiden, die jedoch deren Bedeutung nicht verringert. Bei der Auslegung einer chemischen Anlage werden präzise experimentelle Daten für eine technisch-wirtschaftliche Optimierung (Betriebs, Investitionskosten) benötigt. Es wird eine ausreichende Anzahl experimenteller Daten für die Verfeinerung der verschiedenen Berechnungsmethoden und Anpassung der Modellparameter bzw. Wechselwirkungsparameter gebraucht.

Zur Erweiterung der VTPR-LIFAC-Parametermatrix wurden im Rahmen dieser Arbeit die Messungen von Gaslöslichkeiten in elektrolythaltigen Systemen durchgeführt. Für die Messung wurden ternäre wässrige Systeme ausgewählt. Zur vollständigen Information über Gaslöslichkeit in Salzsäure wurden die Messungen bei verschiedenen Salzkonzentrationen und in einem ausreichenden Druck- oder Temperaturbereichen durchgeführt.

Die Daten über das Phasengleichgewicht können prinzipiell nur mit drei messbaren Parameter dargestellt werden: der Temperatur, dem Druck und der Phasenzusammensetzung. In der Praxis ist eine präzise und sichere Messung nicht trivial. Es muss gewährleistet werden, dass im untersuchten System das Gleichgewicht eingestellt ist. Die präzise Messung von Druck, Temperatur und Probenahme werden bei eingestelltem Gleichgewicht durchgeführt. Die Probenahme soll das eingestellte Gleichgewicht nicht stören. Bei Messung des Phasengleichgewichts darf keine chemische Reaktion zwischen Komponenten bzw. mit Werkstoff der Apparatur stattfinden. Die untersuchten Komponenten sollen hochrein sein, um den Einfluss der Verunreinigungen auf die Messergebnisse auszuschließen. Unter Berücksichtigung der genannten Bedingungen wurden viele unterschiedliche Methoden und Messapparaturen von verschiedenen Autoren vorgeschlagen. Eine Übersichten über diese Methoden sind in der Literatur [28], [49], [50] gegeben. Alle Methode können in zwei große Gruppen unterteilt werden:

- statische Methode;
- dynamische Methode.

Bei den statischen Methoden werden der eingestellte Gleichgewichtsdruck und die Phasenzusammensetzung in einem thermostatisierten und geschlossenen System bestimmt.

Bei den dynamischen Methoden werden die Temperatur und die Phasenzusammensetzung gemessen, dabei wird das Messsystem unter konstantem Druck gehalten. Eine der bekanntesten dynamischen Methoden ist die Ebulliometrie.

Die Analyse der Phasenzusammensetzung kann direkt über die Probenahme, sowie indirekt über die Auswertung der bekannten Daten durchgeführt werden. Die Messungen in dieser Arbeit wurden mithilfe der statischen Apparatur mittels der indirekten Vorgehensweise durchgeführt. Die indirekte Vorgehensweise ermöglicht die Messung ohne Probenahme und Störung des eingestellten Phasengleichgewichtes. Diese ermöglichen die Untersuchung der Phasengleichgewichte ohne aufwändige experimentelle analytische Methoden zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung. Die gesamte Messapparatur ist einfacher gestaltet, so dass die Anzahl der potenziellen Fehlerquellen geringer ist.

#### **4.1 Die Messapparatur**

Die in dieser Arbeit benutzte Messapparatur ist schematisch in Abbildung 4–1 dargestellt. Die Apparatur besteht aus einer thermostatisierten Messzelle, Dosierpumpen, Gasvorratsbehälter, Druck- und Temperatursensoren. Die Messzelle ist aus dem Werkstoff Hastelloy B gefertigt. Diese besteht aus einem dickwandigen Gehäuse mit Flansch, das mit sechs Inbusschrauben mit dem Zellendeckel geschlossen wird. Zur guten Abdichtung ist zwischen Flansch und Zellendeckel ein Teflonring eingebracht. Die Konstruktion ermöglicht die Durchführung von Messungen auch bei höheren Drücken. In dem Zellendeckel sind drei Anschlussleitungen mit Nadelventilen zur Komponentendosierung und eine Anschlussleitung zum Drucksensor vorhanden. Die Nadelventile ermöglichen eine Evakuierung der Messzelle und eine genaue Eindosierung der Komponenten (Gase oder Lösungsmittel). In der Zelle befindet sich eine Rührwelle mit Blatt- und Propellerflügeln, die eine gute und kontinuierliche Durchmischung der Dampf- und Flüssigphase während der Messung gewährleistet. Die Rührwelle wird durch einen unterhalb der Zelle befindlichen rotierenden Magnet angetrieben. Die Durchmischung garantiert die regelmäßige Verteilung bzw. konstante Konzentration jeder Komponente im gesamten Dampf- bzw. Flüssigphasenvolumen. Durch die intensive Durchmischung wird eine



Die Thermostatisierung der Dosierpumpen und Gasvorbehälter erfolgt durch einen Wasserschlauch mit thermostatisiertem Wasser. Alle Hochdruckleitungen sind thermoisoliert. Zur Druck- und Temperaturkontrolle der Pumpen und Gasvorratsbehälter sind diese mit Drucksensoren bzw. Widerstandsthermometern Pt-100 ausgerüstet.

Die Messung des Widerstandes des Thermometers und die Umrechnung in die Temperaturskala erfolgt durch das Messgerät Hart Scientific 1502A der Firma Fluke, die eine Genauigkeit von  $\pm 0,008$  K im Temperaturbereich der Messung bis zu 373 K aufweist. Die Druckmessung in der Messzelle erfolgt durch einen angeschlossenen Drucksensor PDR900 der Firma Druck. Die Ausgangsspannung an den Drucksensoren wird mithilfe des Multimeters Keithley 2000 gemessen. Die Spannungsanzeige wird nach der Kalibrierung in die Druckeinheit umgerechnet. Die individuelle Kalibrierung für jeden Drucksensor lässt eine maximale Genauigkeit der Messung erreichen.

In Abbildung 4–2 und Abbildung 4–3 sind Aufnahmen der Messzelle und der statischen Messapparatur zu sehen.



Abbildung 4–2 Die Messzelle

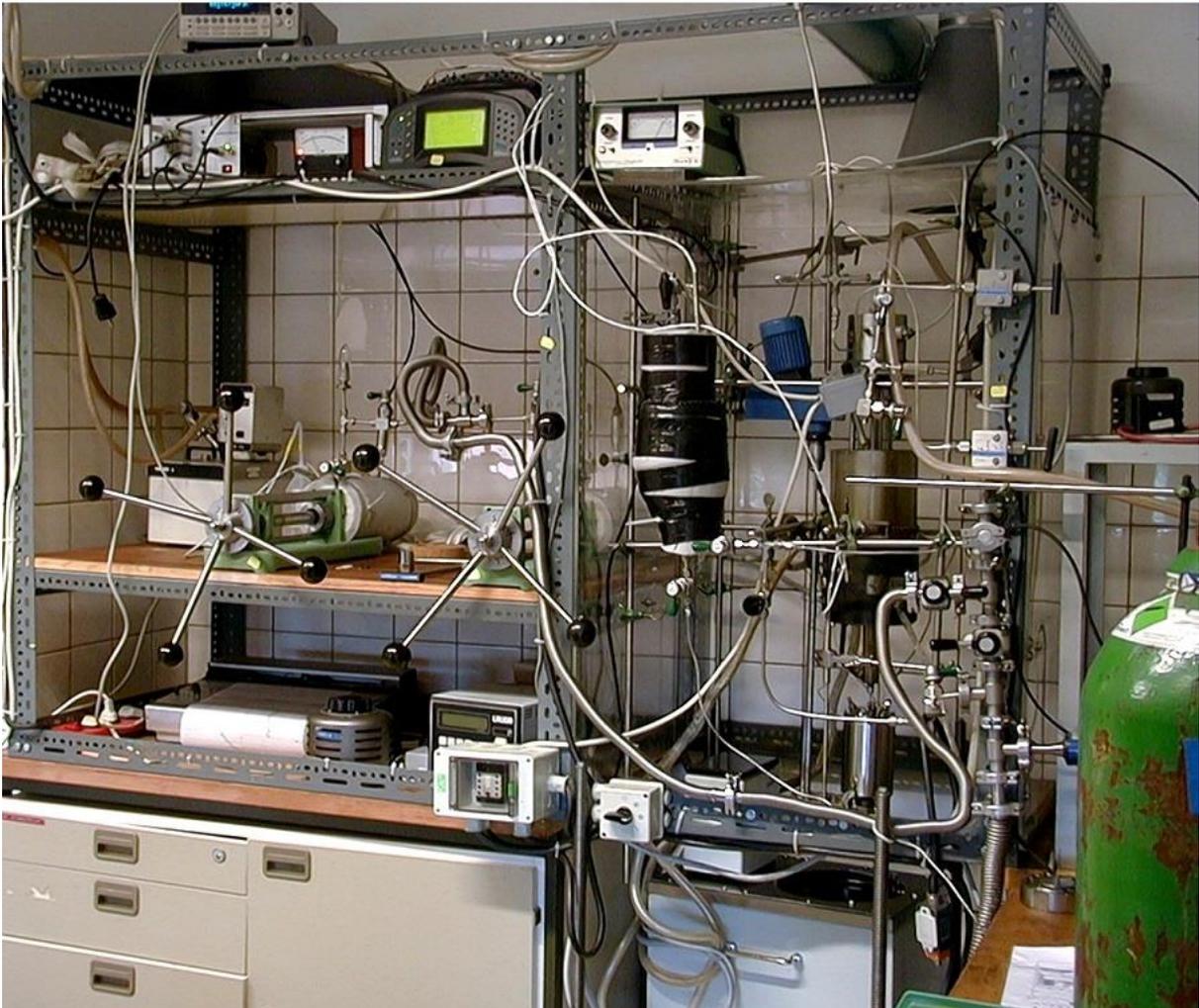


Abbildung 4–3 Statische Messapparatur zur Bestimmung der Gaslöslichkeiten

## 4.2 Vorbereitung der Messungen

Aus dem vorherigen Abschnitt folgt, dass zur Gewährleistung einer erfolgreichen Messung folgende Vorbereitungsmaßnahmen durchgeführt werden müssen:

- Kalibrierung der Drucksensoren;
- Die genaue Messung des Zellenvolumens und des Gasvorratsbehältervolumens.

Vor der Kalibrierung der Drucksensoren wird ganze Apparatur evakuiert. Zur Kalibrierung wird die Apparatur über stabile Hochdruckleitung an eine Druckwaage der Firma Desgranges & Huot (Modell 21000) angeschlossen. Bei der Messung wird der Druckbereich bis zu 135 bar betrachtet, die entsprechenden Drucksensoren wurden dafür angeschlossen. In diesem Druckbereich hat die Druckwaage eine Genauigkeit besser als  $\pm 0,14$  mbar. Dabei ist die Ausgangsspannung der Drucksensoren nicht nur vom Druck abhängig, sondern auch von der

Temperatur. Aus diesem Grund wird die Kalibrierung der Drucksensoren für jede Messtemperatur durchgeführt. Während der Messung und Kalibrierung wurden die Drucksensoren thermostatisiert. Dabei sollte die Temperatur des Drucksensors an der Messzelle um (10 – 20) K höher als die Messtemperatur sein, um die Kondensation der Lösungsmittel an der empfindlichen Membran zu verhindern. Der Sensor wird mithilfe eines Aluminiummantels mit integriertem Temperaturpiston an einen Temperaturregler angeschlossen. Zur Kalibrierung der Drucksensoren wird in die Apparatur Stickstoff stufenweise bis zu einem maximalen Druck von 135 bar dosiert. Nach jeder Dosierung wird die Druckwaageanzeige und Spannungsanzeige an dem Multimeter für jeden Sensor notiert. Zur Fehlerminimierung wird die gleiche Prozedur rückläufig mit abnehmbarem Druck durchgeführt. Da die Druckwaage den Überdruck misst, wird zu der Druckanzeige der atmosphärische Druck addiert. Der atmosphärische Druck wird mithilfe eines elektronischen Präzisionsbarometers DPI 740 der Firma Druck mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  Pa gemessen. Die Kalibrierungsergebnisse werden in Form eines Kalibrierungsdiagramms dargestellt. Abbildung 4–4 zeigt ein Beispiel des Kalibrierungsdiagramms für den Drucksensor der Messzelle bei der Manteltemperatur von 80 °C (entspricht der Messtemperatur im Ölbad von 60 °C).

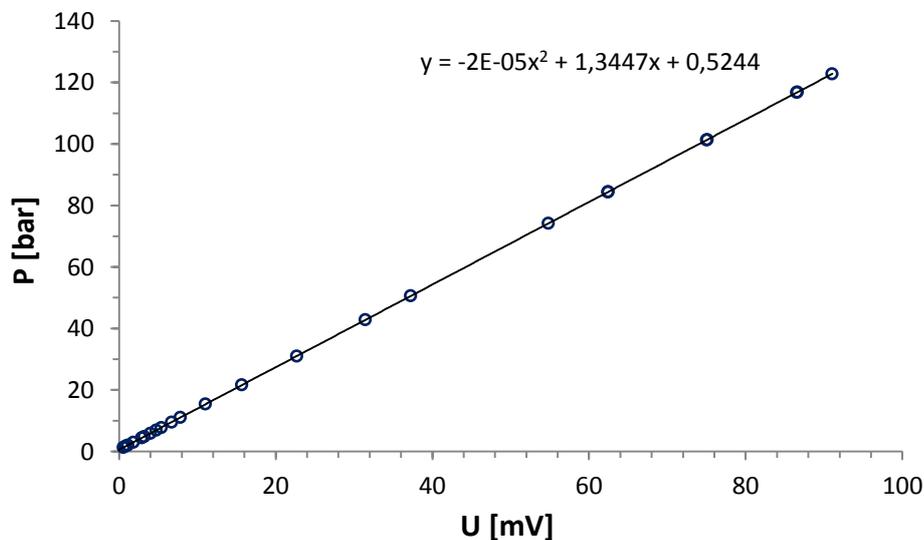


Abbildung 4–4 Kalibrierungsdiagramm des Drucksensors bei 80 °C

Die Kalibrierungsabhängigkeit wird mit einem Polynom zweiten Grades beschrieben. Grundsätzlich haben die Drucksensoren eine lineare Anhänglichkeit, dabei nimmt das erste Polynomglied sehr kleine Werte an. Zur Auswertung der Kalibrierungsgenauigkeit werden die gemessenen Druckwaage-Werte mit den aus der Spannungsmessung über das Polynom umgerechneten Werten verglichen. Abbildung 4–5 stellt die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Werten des gesamten Druckbereiches dar.

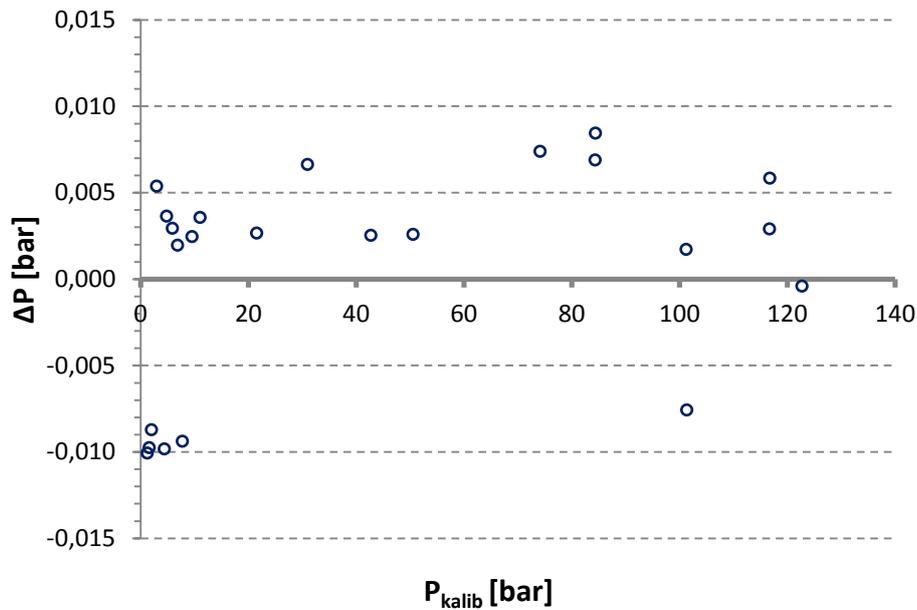


Abbildung 4–5 Die Abweichungen zwischen mit Druckwaage gemessenen und mit der Kalibrierungsfunktion berechneten Werten

Die maximale absolute Abweichung beträgt  $\pm 0,01$  bar, das entspricht einer relativen Genauigkeit von  $\pm 0,0074$  % der Gesamtskala. Der Einfluss der Temperatur des Drucksensors auf den umgerechneten Druck aus der Multimeteranzeige (thermisches Driften) beträgt ca.  $0,01$  bar/K. Der Temperaturregler des Sensormantels gewährleistet eine konstante Temperatur des Drucksensors im Bereich von  $\pm 0,3$  K. Das heißt, dass die gesamte relative Genauigkeit der Druckmessung nicht schlechter als  $\pm 0,01$  % der Gesamtskala ist.

Zur genauen Auswertung der Messungen und Berechnung der Molanteile ist es notwendig möglichst genau das Messzellenvolumen zu kennen. Außerdem ist das genaue Volumen des Gasvorratsbehälters notwendig, um die Menge des eindosierten Gases genau zu berechnen. Vor der Messung wird die gesamte Apparatur evakuiert und thermostatisiert. Die Messung der Volumina erfolgt durch das Auffüllen der Messzelle und des Gasvorratsbehälters mit bidestillierten Wasser. Nach der Einstellung des thermischen Gleichgewichtes wird der Stand der Dosierpumpe notiert. Die Differenz zwischen dem End- und Anfangswert des Flüssigkeitsvolumens in der Pumpe entspricht der eindosierten Flüssigkeitsmenge. Dabei ist es wichtig einen identischen Druck am Anfang und Ende der Messung in der Dosierpumpe einzustellen. Bei der Umrechnung der Menge bei der Temperatur der Zelle bzw. des Gasvorratsbehälters erhält man die benötigten Volumenwerte. Zur Fehlerminimierung wird die Volumenmessung einige Male wiederholt. Der Mittelwert des Messzellenvolumens  $V_{\text{Zelle}}$  beträgt  $166,49_2 \text{ cm}^3$  und des Gasvorratsbehältervolumens  $V_{\text{Gasvorrat}} = 151,29_1 \text{ cm}^3$ .

### 4.3 Messprozedur

Zur präzisen Messung wird das Lösungsmittel von gelösten atmosphärischen Gasen befreit. Das Lösungsmittel wird in den Entgasungskolben gefüllt, das durch ein zweistufiges Teflonventil abschließbar ist. In Abbildung 4–6 ist der Entgasungskolben dargestellt.

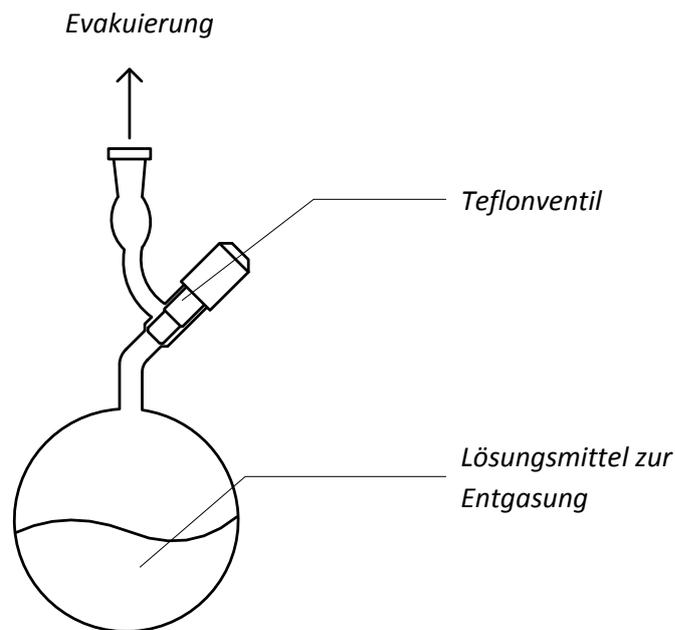


Abbildung 4–6 Der Entgasungskolben

Durch mehrfache Durchmischung und kurzzeitige Evakuierung werden aus dem Kolben alle Gase mit der teilweise verdampften Lösungsmittelkomponente aus der Dampfphase entfernt. Die erfolgreiche Entgasung wird durch klopfende Geräusche beim Schütteln des Kolbens nachgewiesen. Wenn sich bei einer vorsichtigen Drehung des Kolbens keine Blase im Kolbenhals bildet, ist die Entgasung vollständig.

Der geschlossene Kolben wird durch eine Schlifffverbindung und eine Teflondichtung an die Dosierpumpe angeschlossen. Die ganze Apparatur wird auf Leckagen geprüft und bis zum minimal erreichbaren Restdruck von  $(0,5 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-2})$  mbar evakuiert. Durch Öffnung des Teflonventils des Kolbens wird das Lösungsmittel in die Dosierpumpe eingefüllt. Nach Erreichung des thermischen Gleichgewichtes durch Thermostatisierung wird das Lösungsmittel in die Messzelle überführt, dabei werden Anfangs- und Endvolumen notiert. Da die Bestimmung der Phasenzusammensetzung indirekt durchgeführt wird, hat die Komponentenverteilung einen

Einfluss auf die Auswertegenauigkeit. Nur ein kleiner Teil des Gases wird in der flüssigen Phase gelöst. Um die Genauigkeit zu verbessern, muss die gelöste Gasmenge möglichst hoch sein. Das Lösungsmittelvolumen soll mindestens 60 % des gesamten Zellenvolumens betragen. Da in dieser Arbeit schwachlösliche Gase untersucht wurden, wurde die Messzelle bis ca. (90 – 95) % des Gesamtvolumens mit dem Lösungsmittel befüllt. Im Fall der Salzsysteme wird die genaue Menge des Salzes vor dem Schließen des Zellendeckels in der Messzelle eingegeben. Danach wird die Messzelle geschlossen und evakuiert. Nach der Evakuierung wird die vorausberechnete Menge des Lösungsmittels bis zur gewünschten Konzentration eindosiert. Nach der Eindosierung aller Komponenten werden alle Dosierventile geschlossen und die Zelle in das thermostatisierte Ölbad gebracht. Das Lösungsmittel in der Zelle wird durch einen Magnetrührer durchmischt. Nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtes in der Messzelle wird der Gesamtdruck der gasfreien Salzlösung gemessen. Nach diesen Vorbereitungsschritten ist es möglich zur Untersuchung der Gaslöslichkeit überzugehen.

Die Eindosierung der untersuchten Gasen kann auf zwei Weisen erfolgen: im gasförmigen Zustand oder im flüssigen Zustand. Die Eindosierung im Gaszustand erfolgt mithilfe eines Gasvorratsbehälters. Der Gasvorbereiter wird mit dem Gas gefüllt und thermostatisiert. Die in die Messzelle eindosierte Gasmenge kann über die gemessene Druckdifferenz am Anfang und Ende der Dosierung berechnet werden.

Die Eindosierung der Gase im flüssigen Zustand erfolgt durch die Ruska-Dosierpumpe. Die Pumpe wird aus einer Gasflasche befüllt und das Gas bis zur Verflüssigung komprimiert. Es kann auch die flüssige Phase des Gases direkt aus der Gasflasche in die Pumpe eingeführt werden. Dafür wird die Gasflasche umgedreht (Ventil nach unten) und oberhalb der Dosierpumpe befestigt. Die Messung der eindosierten Gasmenge erfolgt auf dieselbe Weise wie für die Flüssigkeit. In beiden Fällen der Eindosierung des Gases ist es wichtig, dass das Gas im Gasvorratsbehälter unter höherem Druck als dem Messzelledruck (auch am Ende der Dosierung) steht, damit eine Rückströmung ausgeschlossen werden kann.

Der gesamte untersuchte Druckbereich wird auf sechs Messpunkte unterteilt. Zur Druckeinstellung an jedem Punkt wird eine entsprechende Gasmenge eindosiert. Nach jeder Gasdosierung soll sich in der Messzelle das Gleichgewicht einstellen, danach werden die Gleichgewichtsbedingungen gemessen und es kann die nächste Gasdosierung erfolgen.

Die Einstellung des Gleichgewichts kann dabei von ein paar Stunden bis zu einigen Tagen bei schwachlöslichen Gasen und niedrigen Systemdrücken dauern.

Zur automatisierten Registrierung der Sensorenanzeigen sind die Multimeter und Temperaturwandler an einem PC angeschlossen. Für die Signalverarbeitung wurde das Programmpaket LabView verwendet. In das hiermit erzeugte Auswerteprogramm wurden die Kalibrierungspolynome integriert. Die Messsignale wurden automatisch im eingestellten Zeitraum vom Auswerteprogramm abgelesen und in Form eines Diagramms, sowie in einer Textdatei gespeichert. Durch die in dem Programm integrierten Kalibrierungskoeffizienten für die Drucksensoren folgt die automatische Umrechnung des Messsignals in die Druckskala. Als Beispiel ist in Abbildung 4–7 die Temperaturmessung der thermostatisierten Zelle dargestellt sind.

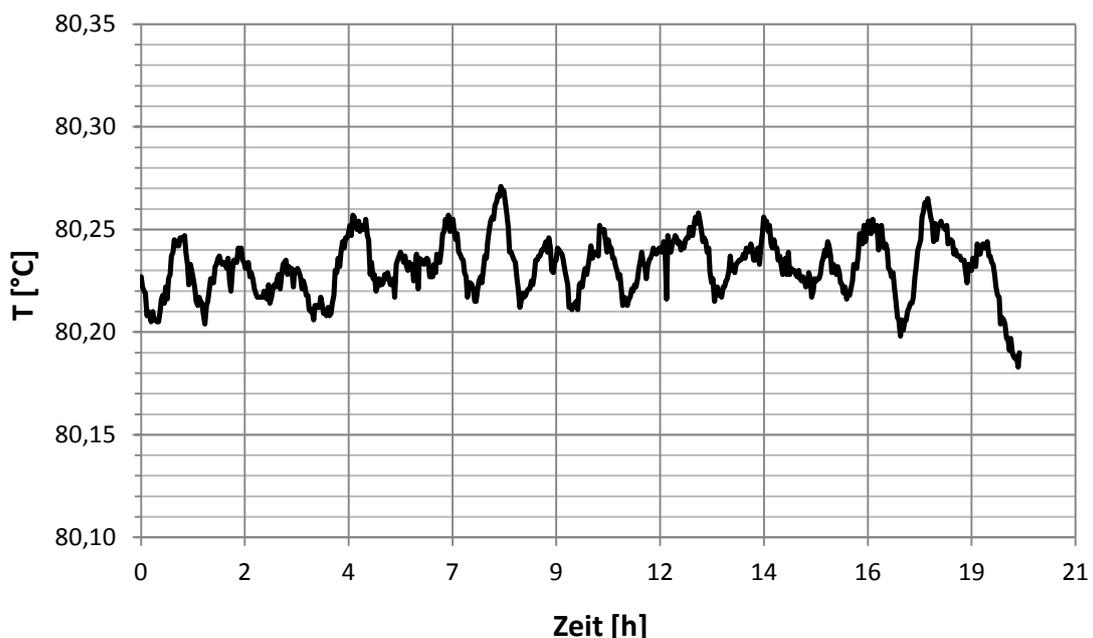


Abbildung 4–7 Gemessene Temperatur der thermostatisierten Messzelle

Die kontinuierliche Registrierung des Druckes und der Temperatur ermöglicht eine bessere Kontrolle der Thermostatisierung der Messzelle und die Ermittlung des Mittelwertes. Der Kurvenverlauf der gemessenen Werte lässt die Einstellung des Gleichgewichtes nachweisen. Abbildung 4–7 zeigt die Thermostatisierungsgenauigkeit. Die mittlere Temperatur beträgt  $80,23\text{ °C}$  mit Schwankungen von ca.  $\pm 0,02\text{ °C}$ .

In Abbildung 4–8 ist die Druckregistrierung dargestellt. Direkt nach der Gasdosierung beträgt der Gesamtdruck in der Messzelle ca. 33 bar. Der Gesamtdruck sinkt wegen der Löslichkeit des Gases in den ersten Stunden zügig ab. Die vollständige Erreichung des Gleichgewichtes dauert länger an und beträgt im Beispielsfall etwa 16 Stunden bis der Druck einen konstanten Wert annimmt.

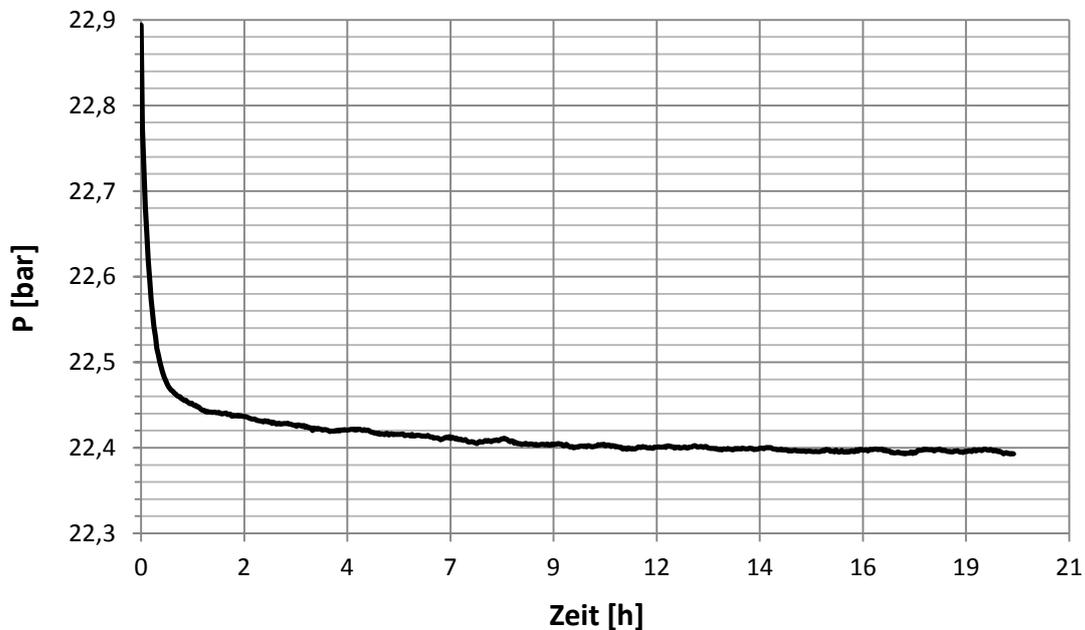


Abbildung 4–8 Gemessener Druck in der Messzelle für einen Messpunkt

#### 4.4 Auswertung der gemessenen Daten

Zur Berechnung der Zusammensetzung der sich im Gleichgewicht befindenden Phasen müssen die eindosierte Mengen der Flüssigkeiten und Gase bekannt sein. Die eindosierte Molmenge der Flüssigkeiten ( $n_{Solv}^{in}$ ) berechnet sich aus den molaren Flüssigkeitsdichten ( $\frac{\rho_{Pump}}{M}$ ) bei Druck und Temperatur in der Pumpe und dem Volumen der eindosierten Komponenten ( $\Delta V_{Pump}$ ):

$$n_{Solv}^{in} [mol] = \frac{\rho_{Pump}}{M} \cdot \Delta V_{Pump} \cdot \quad (4.1)$$

Die Ermittlung des Volumens bei den Messzellenbedingungen erfolgt über die molare Dichte des Lösungsmittels in der Messzelle:

$$V_{Solv}^{Zelle} [ml] = \frac{n_{Solv}^{in}}{\left(\frac{\rho_{Zelle}}{M}\right)} \cdot \quad (4.2)$$

In dieser Arbeit wurde die reine Lösungsmitteldichte aus der DDB ermittelt. Für Lösungsmittelgemische bzw. Salzlösungen wurden die präzisen Lösungsmitteldichten mithilfe eines Vibrationsdensimeters der Firma Anton Paar (Modell DMA 4500) gemessen.

Die Menge der eindosierten Gase über den Gasvorratsbehälter berechnet sich als Differenz aus der im Gasvorratsbehälter enthaltenen Menge des Gases vor ( $n_{Gas}^{Anf}$ ) und nach ( $n_{Gas}^{End}$ ) Eindosierung:

$$n_{Gas}^{in} [mol] = n_{Gas}^{Anf} - n_{Gas}^{End} . \quad (4.3)$$

Die Berechnung der tatsächlichen Mengen des Gases aus dem Gasvorratsbehälter erfolgt durch Anwendung der nach dem zweiten Glied abgebrochenen Virialgleichung:

$$n_{Gas} [mol] = -\frac{V_{Behält}}{2 \cdot B_{ii}} \pm \sqrt{\left(\frac{V_{Behält}}{2 \cdot B_{ii}}\right)^2 + \left(\frac{P_{Gas} \cdot V_{Behält}^2}{B_{ii} \cdot R \cdot T}\right)} . \quad (4.4)$$

Der zweite Virialkoeffizient wurde durch Anpassung der Virialkoeffizienten mit der DIPPR-Gleichung 104 bestimmt. Diese Anpassung erfolgte mithilfe der „Fit“-Funktion-Routine des Programmpakets DDBSP (Menüpunkt: „Pure Component Properties“).

Die Berechnung der Phasenzusammensetzung erfolgt über die Bestimmung der genauen Volumen beider Phasen. Die Berechnung wird in einigen Schritten durchgeführt. Im ersten Schritt wird angenommen, dass die flüssige Phase ( $V^L$ ) nur aus Salzlösung als Lösungsmittel ( $x_{Solv} = 1$ ) und die Gasphase ( $V^V$ ) nur aus der Gaskomponente ( $y_{Gas} = 1$ ) besteht. Dabei werden die Verdampfung des Lösungsmittels und die Löslichkeit des Gases nicht berücksichtigt. Das heißt:

$$V^L [ml] = V_{Solv}^{Zelle} , \quad (4.5)$$

$$V^V [ml] = V_{Zelle} - V^L . \quad (4.6)$$

Bei der Auswertung der Salzsysteme wird angenommen, dass die Salzkomponente sich nur in der flüssigen Phase befindet. Das Volumen des flüssigen Lösungsmittels wird dabei mithilfe der gemessenen Dichten der Salzlösung bei entsprechender Temperatur berechnet.

Geschätzte Volumenwerte verändern sich in der Realität durch Verdampfung des Lösungsmittels und Lösung des Gases in der flüssigen Phase. Diese Veränderung drückt Gleichung (4.7) aus:

$$V^{L,neu} [ml] = V_{Solv}^{Zelle} - V_{Solv}^V + V_{Gas}^L . \quad (4.7)$$

Das neue Volumen der Dampfphase  $V^{V,neu}$  ergibt sich entsprechend der Bilanzgleichung (4.6).

Das Volumen der Lösungsmittel in der Dampfphase ( $V_{Solv}^V$ ) wird durch die Molmenge der verdampften Lösungsmittel ( $n_{Solv}^V$ ) und die molaren Volumina ( $v_{Solv}$ ) bei den Zellenbedingungen berechnet:

$$V_{Solv}^V [ml] = n_{Solv}^V \cdot v_{Solv} . \quad (4.8)$$

Das Volumen der in der flüssigen Phase gelösten Gaskomponente wird analog berechnet:

$$V_{Gas}^L [ml] = n_{Gas}^L \cdot v_{Gas} . \quad (4.9)$$

Die Menge des verdampften Lösungsmittels wird durch Anwendung des idealen Gasgesetzes berechnet. Die Anwendung der realen Zustandsgleichungen in diesem Schritt gibt keine bedeutende Verbesserung am Gesamtergebnis der Auswertung.

$$n_{Solv}^V [mol] = \frac{p_{Solv} \cdot V^V}{R \cdot T} \quad (4.10)$$

Der Partialdruck der Lösungsmittel und des Gases berechnet sich durch das Raoult'sche Gesetz:

$$p_{Solv} [bar] = x_{Solv} \cdot P_{Solv}^S , \quad (4.11)$$

$$p_{Gas} [bar] = P^{Zelle} - p_{Solv} . \quad (4.12)$$

Bei der Anwendung der Virialgleichung lässt sich die Menge des Gases in der Dampfphase wie folgt berechnen:

$$n_{Gas}^V [mol] = -\frac{V^V}{2 \cdot B_{ii}} \pm \sqrt{\left(\frac{V^V}{2 \cdot B_{ii}}\right)^2 + \left(\frac{p_{Gas} \cdot (V^V)^2}{B_{ii} \cdot R \cdot T}\right)}. \quad (4.13)$$

Durch Lösung der Massenbilanzen lassen sich die Menge des gelösten Gases und Menge des Lösungsmittels in der flüssigen Phase berechnen:

$$n_{Gas}^L [mol] = n_{Gas}^{in} - n_{Gas}^V, \quad (4.14)$$

$$n_{Solv}^L [mol] = n_{Gas}^{in} - n_{Solv}^V. \quad (4.15)$$

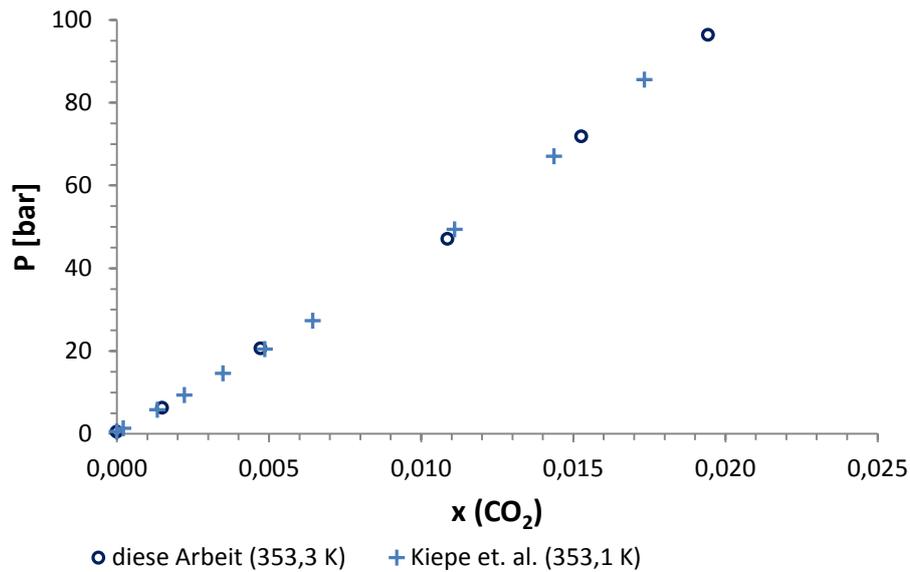
Anschließend ist es möglich den Molenbruch des gelösten Gases zu ermitteln:

$$x_{Gas} [-] = \frac{n_{Gas}^L}{\sum n_i}. \quad (4.16)$$

Da am Anfang der Auswertung der Molenbruch des Gases in flüssiger Phase als Eins angenommen wurde, soll noch die Volumenänderung ( $V_{gas}^L$ ) durch das in der flüssigen Phase gelöste Gas (der Gleichung (4.7) entsprechend) berücksichtigt werden. Dafür werden Iterationen der Gleichungen von (4.7) bis (4.16) mit Berechnung der Molenbrüche und der Phasenvolumen durchgeführt. Nach einigen Zyklen nehmen die berechneten Phasenvolumina, Molenbrüche und Partialdrücke der Komponenten einen konstanten Wert an. Normalerweise gewährleisten 3 – 4 Iterationszyklen eine ausreichende Genauigkeit.

#### 4.5 Auswahl der Systeme und Messergebnisse

Nach der kompletten Vorbereitung der Apparatur wurde zunächst eine Testmessung durchgeführt, um mögliche Fehlerquellen auszuschließen. Als Testsystem für die GLE-Messung wurde die Löslichkeit von CO<sub>2</sub> im reinen Wasser ausgewählt. Abbildung 4–9 zeigt, dass sich die Ergebnisse der Testmessung in guter Übereinstimmung mit in der Literatur vorhandenen Daten befinden.


 Abbildung 4–9 Testmessung: CO<sub>2</sub>-Löslichkeit in Wasser bei 353 K

In der Arbeit von Kiepe et al. [51] wurden die Messergebnisse bei anderen Isothermen mit verschiedenen Autoren verglichen.

Mit dem Ziel der Erweiterung der VTPR-LIFAC-Matrix und der Entfernung der Lücken in der Parametermatrix wurden für die Messung Gaskomponenten mit einer CH<sub>2</sub>-Gruppe ausgewählt: gasförmige Alkane, wie Ethan und Propan. Die Gaslöslichkeit wurde in der wässrigen KCl- und NaCl-Lösungen bei 80 °C untersucht. Als Lösungsmittel wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Trotz weiter Anwendung von Systemen mit diesen Komponenten fehlen noch zuverlässige experimentelle Daten für solche Systeme. Diese wurden in dieser Arbeit erstmals ermittelt. Die Reinheit anderer Komponenten ist in der Tabelle 4–1 dargestellt.

Tabelle 4–1 Liste und Reinheit der Komponenten der gemessenen Systeme

Komponente	Formel	Reinheit
Kohlenstoffdioxid	CO <sub>2</sub>	99,95 Vol.-%
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	99,95 Vol.-%
Propan	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	99,5 Vol.-%
Kaliumchlorid	KCl	99,5 Gew.-%
Natriumchlorid	NaCl	99,5 Gew.-%

Die untersuchten Systeme sind in Tabelle 4–2 aufgelistet.

Tabelle 4–2 Liste der untersuchten Systeme

Gas	Lösungsmittel	Salz	Salzkonzentration, m [mol/dm <sup>3</sup> ]	Temperatur, [K]	Druck, [bar]
CO <sub>2</sub>	Wasser	–	–	353	0 – 130
Ethan	Wasser	–	–	353	0 – 130
Ethan	Wasser	NaCl	1,0; 3,5	353	0 – 130
Ethan	Wasser	KCl	1,0; 3,5	353	0 – 130
Propan	Wasser	–	–	353	0 – 27
Propan	Wasser	NaCl	1,0; 3,5	353	0 – 27
Propan	Wasser	KCl	1,0; 3,5	353	0 – 27

In Abbildung 4–10 und Abbildung 4–11 sind die Messergebnisse für die Ethan- und Propanlöslichkeit in Wasser und Salzlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen dargestellt. Die dazugehörigen Messdaten sind im Anhang (Tabelle I–5 und Tabelle I–6) tabelliert.

Die durchgezogene Linie stellt die Beschreibung der Daten mit dem VTPR-LIFAC-Modell dar. Um die „Gas-Ion“-Parameter mit höherer Qualität anzupassen, sollen die VTPR-Parameter „Gas-Lösungsmittel“ eine präzise Beschreibung der Gaslöslichkeit in dem reinen Lösungsmittel gewährleisten. Die vorhandenen originalen VTPR „CH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O“-Parameter wurden für verschiedene Komponenten im breiten Druck- bzw. Temperaturbereich angepasst. Diese zeigten relativ starke Abweichung bei der Beschreibung von sehr kleinen Mengen der im Wasser gelösten Alkane. Aus diesem Grund wurden die Parameter neu anhand der Messdaten angepasst. Darauf folgend wurden gemeinsame „Gas-Ion“-Parameter angepasst. Die Parameter sind Tabelle I–1 und Tabelle I–2 zu entnehmen.

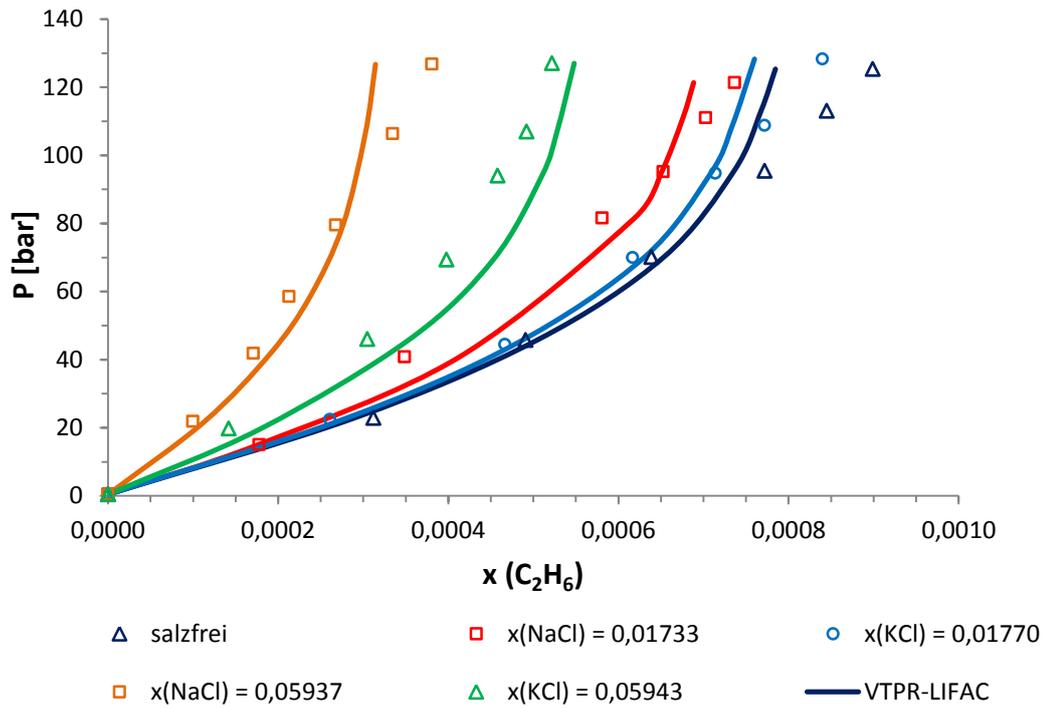


Abbildung 4–10 Gemessene und über VTPR-LIFAC berechnete Ethan-Löslichkeit in NaCl- und KCl-Lösungen bei 80 °C

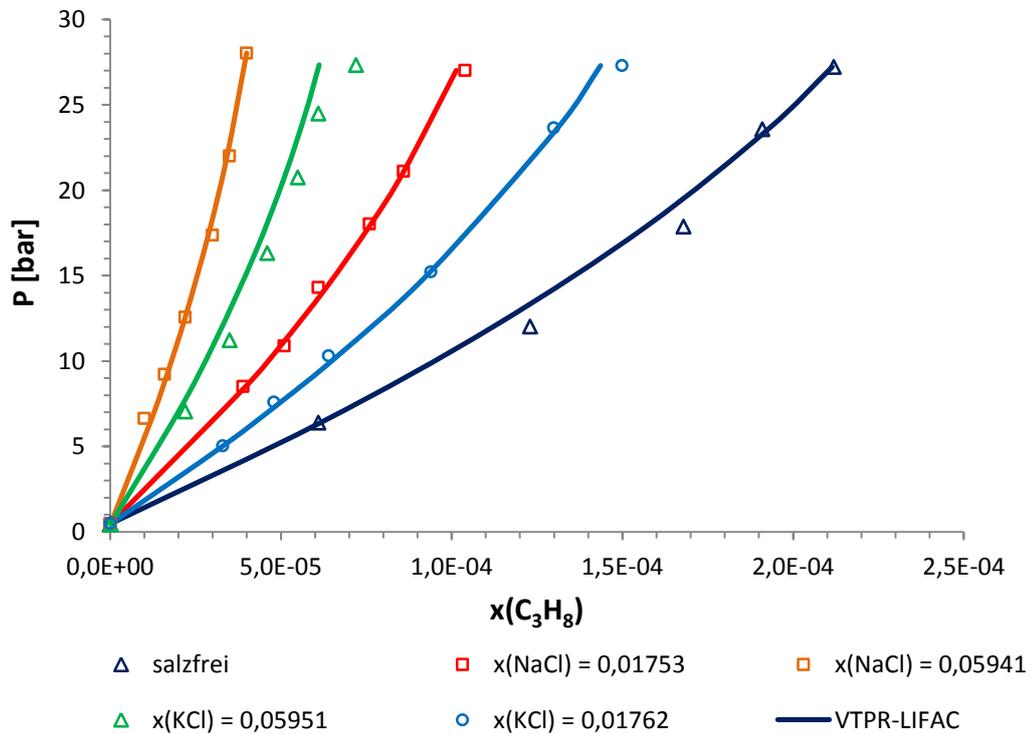


Abbildung 4–11 Gemessene und über VTPR-LIFAC berechnete Propan-Löslichkeit in NaCl- und KCl-Lösungen bei 80 °C

## 5 Beschreibung des Phasengleichgewichtes von Polymersystemen

Polymere haben sehr breite Anwendung im unseren Alltag. Diese finden in nahezu jedem Industriegebiet, im Alltagsleben und Alltagstechnik, in der Medizin, im Bauwesen und Landwirtschaft, sowie in der Raketen- und Raumfahrttechnik Anwendung. Die Anwendung erfolgt in verschiedenen Formen, zum Beispiel als Plastik, Gummi, Fasern, Folien, Laken und Emaille, Klebstoffen. In der chemischen Industrie haben die Membrantrennverfahren eine wichtige Bedeutung. Für die Entwicklung und Optimierung der Polymerprodukte, Polymer-technologien, Synthesen (Polymerisation), Stabilisationsmaßnahmen und Trennung der Polymere aus der Reaktionsmasse werden vollständige thermodynamische Daten über die reinen Polymere und polymerhaltigen Lösungen benötigt. Es werden oft die Daten über Schmelzpunkt, Löslichkeit, Phasengleichgewicht in den Systemen „Polymer-Monomer“ bzw. „Polymer-Lösungsmittel“ benötigt. Die experimentellen Untersuchungen der Polymersysteme werden sehr oft durch die hohe Viskosität der Polymerlösungen, schlechte Löslichkeit einiger Polymeren in Lösungsmitteln, sowie durch relativ niedrige thermische Stabilität erschwert. Die thermische Zersetzung der Polymere fängt sehr oft schon unterhalb des Schmelzpunktes an, sodass die Auswahl möglicher Untersuchungen begrenzt ist. Eine weitere Schwierigkeit bei der Untersuchung und Sammlung experimenteller Daten über Polymere liegt in der Beeinflussung des Polymerisationsgrades und der Polydispersität auf das thermodynamische Verhalten der Polymere und Polymerlösungen. Obwohl das Interesse an Polymeren in letzten Jahrzehnten ständig zunimmt, fehlt es an einer ausreichenden experimentellen Basis, sowie universellen mathematischen Methoden zur Beschreibung dieser Daten. Diese Problematik wurde zum Beispiel in der Arbeiten von Walas [28] und Bondi [52], sowie von anderen Autoren erwähnt. Aus diesen Gründen hat die Entwicklung – gestützt auf einer guten theoretischen Basis – von universellen Beschreibungs- und Voraussagemodellen für die thermodynamischen Eigenschaften der Polymersysteme eine große Bedeutung.

## 5.1 Modelle zur Beschreibung des Phasengleichgewichtes in Polymersystemen

Die bis zum heutigen Tag entwickelten und oft angewandten Berechnungsmethoden können folgendermaßen unterteilt werden:

- auf der Flory-Zustandsgleichung basierte Methoden;
- Gruppenbeitrags-Aktivitätskoeffizientmethoden;
- auf der Lattice-Fluid Theorie basierte Methoden;
- auf der Wertheim-Störungstheorie basierte Methoden.

### 5.1.1 Auf der Flory-Zustandsgleichung basierte Methode

Auf der kanonischen Zustandssumme für reine Flüssigkeit von van der Waals und dem Zellenmodell von Prigogine [53], [54] basierend haben 1964 Flory et al. [55] die Zustandssummenfunktion für langkettige Moleküle entwickelt. Dabei werden die Moleküle als aus einzelnen Segmenten bestehende Substanzen betrachtet:

$$Z = (nv^*)^n (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3Cn} \exp\left(-\frac{nq\epsilon}{RT\tilde{v}}\right), \quad (5.1)$$

dabei ist  $\tilde{v} = v/v^*$ ,  $v^*$  – das „reduzierte“ molare Volumen,  $n$  – Anzahl der Moleküle im System;  $\epsilon$  – potenzielle Energie pro Segmentoberfläche  $q$ . Der Exponent  $3Cn$  mit dem einstellbaren Parameter  $C$  drückt den Freiheitsgrad des Molekülsegments multipliziert mit der Anzahl der Moleküle  $n$  aus.

Die Flory-Zustandsgleichung (Flory-EOS) kann in reduzierter Form wie folgt geschrieben werden:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}}. \quad (5.2)$$

Flory-EOS ist speziell zur Beschreibung flüssiger Polymerlösungen entwickelt worden, dabei wurde die Beschreibungsqualität der Dampfphase vernachlässigt. Auf der Basis der Flory-Gleichung wurde 1986 die Gruppenbeitragsmethode (GC-Flory EOS) von Holten-Andersen et al. [56] und Chen et al. [57] entwickelt:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{nRT}{V} \left( \tilde{v}^{1/3} + C \right) - \frac{E^{attr}}{\tilde{v}\tilde{T}}. \quad (5.3)$$

Die GC-Flory EOS unterscheidet sich von der Flory EOS durch: genaueren Ausdruck des freien Volumens; den Beitrag der attraktiven Energie  $E^{attr}$ ; einen dreiparametrischen Ausdruck für den externen Freiheitsgrad  $C$ . Der Beitrag der attraktiven Energie ist eine Funktion der Wechselwirkungsenergie, der Oberfläche und dem Volumen der Moleküle. Diese Parameter werden über das Gruppenbeitragsprinzip berechnet.

Die GC-Flory EOS ist weniger genau als UNIFAC-FV-Methode [58]. Sie hat aber den Vorteil, dass keine experimentellen Dichten der reinen Komponenten zur Berechnung benötigt werden.

### 5.1.2 Gruppenbeitrags-Aktivitätskoeffizientenmethode

Besonders interessant sind die Methoden, deren Berechnung auf Reinstoffeigenschaften bzw. Strukturgruppen der Monomere basieren. Mithilfe von diesen Modellen kann der Zusammenhang der Eigenschaften zwischen den gut untersuchten niedermolekularen Stoffen (Monomeren) und entsprechenden Polymeren erhalten werden. Die erste Gruppenbeitragsmethode zur Beschreibung der Polymersysteme wurde 1978 von Oishi und Prausnitz [59] vorgestellt. Bei der Entwicklung des auf der UNIFAC-Methode basierten Modells sind sie zum Entschluss gekommen, dass das UNIFAC-Modell nicht direkt zur Beschreibung von Polymersystemen angewendet werden kann. Bei der Berechnung von Aktivitätskoeffizienten der Lösungsmittel berechnete das UNIFAC-Modell in der Original-Form zu niedrige Werte. Es stimmt mit der Hypothese von Flory [60] und Patterson [61] überein, dass beim Mischen eines Lösungsmittels und eines Polymers die Änderung des freien Volumens einen positiven Beitrag zur Aktivität der Lösungsmittelkomponenten beiträgt. Die Änderung des freien Volumens ist wegen der höheren molekularen Masse der Polymere und höherer Asymmetrie des Systems im Vergleich mit niedermolekularen Lösungsmittelgemischen viel bedeutsamer. In konventionellen niedermolekularen Lösungsmittelgemischen, bei weit vom kritischen Punkt entfernten Bedingungen, sind alle Moleküle der Komponenten im System relativ gleich verteilt. In der Polymerlösung sind die größeren Polymermoleküle viel dichter gepackt als die Lösungsmittelmoleküle – der Effekt des freien Volumens darf nicht außer Betracht gelassen werden. Auf der two-liquid lattice theory basierend, wird im UNIFAC- bzw. UNIQUAC-Modell der Effekt des freien Volumens nicht ausreichend berücksichtigt. Zur Berücksichtigung dieses

Beitrags zur Aktivität, modifizierten Oishi und Prausnitz das UNIFAC-Modell für die Beschreibung von Polymersystemen – UNIFAC-FV-Modell („FV“ – von engl. „free volume“) [59]. Die Berücksichtigung des freien Volumens folgt im Modell mithilfe der Einführung eines zusätzlichen Terms  $\gamma_i^{fv}$  in die Gleichung (2.30) des UNIFAC-Modells:

$$\gamma_i = \gamma_i^{comb} + \gamma_i^{res} + \gamma_i^{fv} . \quad (5.4)$$

Der Term  $\gamma_i^{fv}$  wurde aus der Flory-Huggins-Gleichung [62]–[64] abgeleitet. Die UNIFAC-FV ist eine von den ersten Gruppenbeitragsmethoden, die eine gute Beschreibung der verschiedenen Polymersysteme ermöglichte, obwohl es noch bei der Berechnung mancher Systeme mit Kohlenwasserstoffen und aromatischen Verbindungen mit einigen Polymeren Probleme gab [65].

Eine weitere und bedeutsame Verbesserung zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Polymersystemen ist die Entwicklung des ELBRO-FV-Modells, die von Kontogeorgis, Tassios et al. 1993 [66] erreicht wurde. Auf dem UNIFAC-Modell basierend, wurde ein weiteres Modell mit unverändertem Restanteil-Term und der Anwendung der im UNIFAC-Modell vorhandenen Parameter entwickelt. Der kombinatorische Term wurde durch einen neuen Term zur Berücksichtigung des Einflusses des freien Volumens ersetzt. Die modifizierte Gleichung zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten nimmt folgende Form an:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{fv} + \ln \gamma_i^{res} . \quad (5.5)$$

Der Beitrag der Exzessentropie zum Aktivitätskoeffizient wird durch die  $\ln \gamma_i^{fv}$  repräsentiert. Der Term des freien Volumens wird mithilfe der von Elbro et al. in 1990 [67] vorgeschlagenen Gleichung berechnet:

$$\ln \gamma_i^{fv} = \ln \frac{\varphi_i^{fv}}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i^{fv}}{x_i} , \quad (5.6)$$

mit

$$\varphi_i^{fv} = \frac{x_i v_i^{fv}}{\sum_j x_j v_j^{fv}} . \quad (5.7)$$

Der Term des freien Volumens  $v_i^{fv}$  wird als Differenz zwischen dem molaren Volumen  $v_i$  und Eigenvolumen  $v_i^*$  berechnet:

$$v_i^{fv} = v_i - v_i^* . \quad (5.8)$$

Es wurde vermutet, dass das Eigenvolumen mit dem van der Waals-Volumen identisch ist. Das van der Waals-Volumen wurde nach Bondi [16] berechnet. Das ELBRO-FV-Modell, oft auch als entropic-FV genannt, zeigt bessere Ergebnisse bei der Beschreibung stark polarer Lösungsmittel und hohen Temperaturen (über 100 °C).

Für Systeme, die keinen Beitrag zur Mischungsenthalpie aufweisen (so genannte athermale Systeme; zum Beispiel Systeme aus PE, PIB und Kohlenwasserstoffe), haben Kontogeorgis et al. einen zusätzlichen empirischen Staverman-Guggenheim- (SG-) Korrekturterm aus dem kombinatorischen Anteil des UNIFAC-Modells in die Gleichung (5.6) eingefügt [66]. Das erweiterte Modell wurde als GK-FV-Modell bezeichnet. Da der SG-Korrekturterm nur einen positiven Wert beitragen kann, wird das GK-FV-Modell für athermale Systeme verwendet, wenn die mit dem ELBRO-FV-Modell berechneten Aktivitätskoeffizienten kleiner als die experimentellen Werte sind.

### 5.1.3 Auf der Lattice-Fluid Theorie basierte Methode

Von anderen Autoren wurden Modelle zur Beschreibung der Polymersysteme, die auf der Basis von Panayiotou und Vera [68] 1982 publizierten Lattice-Fluid Modell basieren, vorgeschlagen, wie zum Beispiel 1990 von High und Danner [69]. Die zur Beschreibung von Polymersystemen Panayiotou-Vera modifizierte Gleichung wurde als GCLF (engl.: Group Contribution Lattice-Fluid) Zustandsgleichung bezeichnet und hat folgende Form:

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = \ln\left(\frac{\tilde{v}}{\tilde{v}-1}\right) + \frac{z}{2} \ln\left(\frac{\tilde{v} + (q/r) - 1}{\tilde{v}}\right) - \frac{\theta^2}{\tilde{T}} . \quad (5.9)$$

Die Systemparameter ( $P$ ,  $T$  und  $v$ ) werden in „reduzierter“ Form dargestellt und können mithilfe der einstellbaren Parameter in absolute Werte umgerechnet werden. Diese Parameter sind die Wechselwirkungsenergie  $\epsilon_{ii}$  und das Referenzvolumen  $v^*$ . Die Wechselwirkungsenergie wird über gruppenspezifische Wechselwirkungsparameter bestimmt, die mit Hilfe von Gleichung 2.38

der UNIFAC-Methode berechnet wird. Das Referenzvolumen wird analog zur UNIFAC-Methode über die anpassbaren Volumenparameter berechnet.

Da dieses Modell zur Beschreibung der niedermolekularen Systeme entwickelt wurde und somit das Gruppenbeitragsprinzip nutzt, weist es die Vorteile der Gruppenbeitragsmethoden auf. Zur Berechnung wird nur die Information über die Molekülstruktur des Monomers, auf Basis der niedermolekularen Komponenten angepasst, der Wechselwirkungsenergie- und Referenzvolumenparameter benötigt. Das GCLF-Modell zeigt gute Ergebnisse bei der Beschreibung von Polymersystemen mit unpolaren Komponenten. Die Beschreibungsqualität ist jedoch für manche Polymersysteme nicht ausreichend. Für viele Systeme mit polaren Komponenten und Systemen mit quaternären C-Atom in der Polymerkomponente wurde schlechte Beschreibungsqualität nachgewiesen [66], [70]. Das auf dem UNIFAC-Modell basierte Berechnungsmodell zeigt bei diesen Systemen bessere Ergebnisse.

Im Jahr 1996 wurde das GCLF-Modell von Lee und Danner [70] durch die Modifikation der Mischungsregel und Einführung von binären Wechselwirkungsparametern, sowie durch die über quadratische Gleichung optimierte Temperaturabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie und dem Referenzvolumen verbessert. Zusätzlich wurde im mod. GCLF-Modell ein binärer Wechselwirkungsparameter zur Berechnung der Wechselwirkungsenergie eingeführt. Über deren Anpassung an experimentelle Daten wird eine hohe Beschreibungsqualität auch für die schwer voraussagbaren Systeme erreicht. Mit den vorhandenen Modifikationen wurden die Berechnungsergebnisse des Modells deutlich verbessert, sind aber mit höherem Aufwand in der Vorbereitung der anpassbaren Parameter und teilweise mit verllorener Voraussagefähigkeit des Modells verbunden. Die Beschreibungsqualität der experimentellen Daten mit dem mod. GCLF-Modell ist der revidierten GC-Flory- und den ELBRO-FV-Modellen ähnlich. Ein Vergleich der Resultate wurde für einige Systemen mit der modifizierten und original GCLF, der revidierten GC-Flory, der UNIFAC-FV und der ELBRO-FV in der Arbeit von Lee und Danner [70] durchgeführt.

#### **5.1.4 Auf der thermodynamischen Störungstheorie basierte Methode**

Diese Methoden basieren auf der Wertheim-Störungstheorie erster Ordnung [71]–[73] für Kettenmoleküle, die nicht zur Beschreibung von Polymersystemen speziell entwickelt wurden. Diese Methode eignet sich jedoch sehr gut zur Beschreibung von Polymersystemen, da die

Komponentensysteme als eine Kettenstruktur mit einer beliebigen Anzahl der Kettensegmente betrachtet werden. Eine der bekanntesten Methoden ist die „Statistical associating fluid theory“ (SAFT) Methode. Diese wurde 1988 von Chapman et al. [74]–[76] durch Anwendung der Wertheim-Theorie und Erweiterung dieser für Gemische entwickelt. Die SAFT-Zustandsgleichung nutzt folgenden Ausdruck für die freie Helmholtzenergie:

$$a^{res} = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc}, \quad (5.10)$$

dabei berücksichtigt  $a^{seg}$ -Term die „Segment-Segment“-Wechselwirkungen („hard-sphere“ repulsive Kräfte), wie zum Beispiel Lennard-Jones-Wechselwirkungen; der Term  $a^{chain}$  berücksichtigt kovalente kettenförmige Verbindungen zwischen den Segmenten (Kettenformation für nichtsphärische Moleküle); der Term  $a^{assoc}$  berücksichtigt die spezifische „site-site“-Wechselwirkungen zwischen den Segmenten (Assoziation).

Folgende Gleichung zeigt die Abhängigkeit der Terme von den systemspezifischen Variablen:

$$a^{res} = a^{seg}(m \cdot \rho, T; \sigma, \epsilon) + a^{chain}(\rho; d, m) + a^{assoc}(\rho, T; d, \epsilon^{AB}, k^{AB}), \quad (5.11)$$

mit  $m$  – Anzahl der Segmente in der Molekülkette,  $\rho$  – molare Dichte des Segments,  $\sigma$  – Segmentdurchmesser,  $\epsilon$  – Lennard-Jones-Wechselwirkungsenergie,  $d$  – „hard-sphere“-Durchmesser; die Assoziierungsparameter für jede „site-site“-Wechselwirkung:  $\epsilon^{AB}$  – Parameter der Assoziationsenergie,  $k^{AB}$  – Assoziierungsvolumenparameter. Die Reinstoffparameter werden aus dem Dampfdruck und der Dichte der Reinstoffe berechnet, die Assoziierungsparameter werden mithilfe der Daten über das Phasengleichgewicht berechnet.

Da das SAFT-Modell sehr gute Ergebnisse bei der Beschreibung der Reinstoffeigenschaften und der Phasengleichgewichte binärer Systeme liefert und ein gutes Entwicklungspotenzial aufweist, werden verschiedene Modifikationen von anderen Autoren entwickelt. Eine von diesen Modifikationen wurde 2001 von Gross und Sadowski [77] als PC-SAFT-Modell entwickelt. Diese wurde über Anwendung der Störungstheorie von Barker und Henderson [78], [79] zur Berechnung des Kettenterms im SAFT-Modell entwickelt. Das PC-SAFT-Modell wurde zur Beschreibung und zur Voraussage nicht-assoziierender Systeme ausgebaut und eignet sich sehr gut für niedermolekulare Systeme, sowie für Polymersysteme. Im Folgenden werden die wichtigsten Gleichungen des PC-SAFT-Modells dargestellt.

Das PC-SAFT Modell besitzt folgenden Ausdruck für die freie Helmholtzenergie:

$$\tilde{a}^{res} = \tilde{a}^{hc} + \tilde{a}^{disp} . \quad (5.12)$$

Der Term  $\tilde{a}^{hc}$  ist dem Term  $\tilde{a}^{chain}$  des SAFT-Modells ähnlich und stellt radiale „site-site“ Verteilung in der „hard-chain“-Fluid („hard-sphere“-Referenzbeitrag) dar;  $\tilde{a}^{disp}$  stellt den Beitrag der Dispersionskräfte dar.

$$\tilde{a}^{hc} = \bar{m} \tilde{a}^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \ln g_{ii}^{hs}(\sigma_i) , \quad (5.13)$$

mit der mittleren Segmentanzahl  $\bar{m}$ :

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i . \quad (5.14)$$

Der Term  $\tilde{a}^{hs}$  stellt die freie Helmholtzenergie für das „hard-sphere“-Fluid dar:

$$\tilde{a}^{hs} = \frac{A^{hs}}{N_s kT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[ \frac{3\zeta_1 \zeta_2}{(1 - \zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3 (1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1 - \zeta_3) \right] . \quad (5.15)$$

Der Term  $g_{ij}^{hs}$  ist die radiale Dispersionsfunktion für das „hard-sphere“-Fluid:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{(1 - \zeta_3)} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1 - \zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1 - \zeta_3)^3} , \quad (5.16)$$

mit

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i x_i m_i d_i^n \quad n \in \{0, 1, 2, 3\} . \quad (5.17)$$

Der temperaturabhängige Segmentdurchmesser ist folgendermaßen definiert:

$$d_i = \sigma_i \left[ 1 - 0,12 \exp\left(-3 \frac{\epsilon_i}{kT}\right) \right] . \quad (5.18)$$

Der Dispersionsbeitrag zur freien Helmholtzenergie wird mit folgender Gleichung berechnet:

$$\tilde{\alpha}^{disp} = -2\pi\rho I_1(\eta\bar{m})m^2\epsilon\sigma^3 - \pi\rho\bar{m}C_1I_2(\eta, \bar{m})m^2\epsilon^2\sigma^3, \quad (5.19)$$

mit der Packungsdichte  $\eta = \zeta_3$ , folgendem Ausdruck für die Kompressibilität  $C_1$ :

$$\begin{aligned} C_1 &= \left(1 + Z^{hc} + \rho \frac{\partial Z^{hc}}{\partial \rho}\right)^{-1} = \\ &= \left(1 + \bar{m} \frac{8\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^4} + (1-\bar{m}) \frac{20\eta - 27\eta^2 + 12\eta^3 - 2\eta^4}{[(1-\eta)(2-\eta)]^2}\right) \end{aligned} \quad (5.20)$$

und

$$\overline{m^2\epsilon\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right) \sigma_{ij}^3, \quad (5.21)$$

$$\overline{m^2\epsilon^2\sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\epsilon_{ij}}{kT}\right)^2 \sigma_{ij}^3. \quad (5.22)$$

Die Kombinationsregel zur Bestimmung der Segmentdurchmesser ( $\sigma_{ij}$ ) und Lennard-Jones-Wechselwirkungsenergie ( $\epsilon_{ij}$ ) der unterschiedlichen Segmente:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j), \quad (5.23)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} (1 - k_{ij}). \quad (5.24)$$

Die Integrale der Störungstheorie:

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 a_i(\bar{m})\eta^i, \quad (5.25)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{i=0}^6 b_i(\bar{m})\eta^i. \quad (5.26)$$

Die Koeffizienten  $a_i$  und  $b_i$  sind von der Kettenlänge abhängig:

$$a_i(\bar{m})\eta^i = a_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2i}, \quad (5.27)$$

$$b_i(\bar{m})\eta^i = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i}, \quad (5.28)$$

$$b_i(\bar{m})\eta^i = b_{0i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2i}. \quad (5.29)$$

Die genaue Herleitung dieser Gleichungen, sowie Beziehungen für verschiedene thermodynamische Größen sind bei Gross und Sadowski in [77] zu finden.

Zusammenfassend verfügt das PC-SAFT-Modell über folgenden Parameter:

- $a_{0i}, a_{1i}, a_{2i}$  und  $b_{0i}, b_{1i}, b_{2i}$  – universelle Modellkonstanten;
- $m_i$  – Segmentanzahl, abhängig von der Molekülstruktur;
- $\sigma_i$  – Segmentdurchmesser und  $\epsilon_i$  – Segmentenergieparameter, die an experimentelle Daten der Reinstoffe angepasst werden;
- $k_{ij}$  – binärer Wechselwirkungsparameter, der an experimentelle Daten der Gemische angepasst wird.

Die relativ geringe Anzahl der Parameter macht das PC-SAFT-Modell attraktiv für technische Berechnungen und zur Voraussage der Gemischeigenschaften. Zur Beschreibung von binären und multikomponentigen Systemen wird nur ein binärer Parameter ( $k_{ij}$ ) benötigt. Zunächst wird dieser Parameter auf null eingestellt. Wenn die Beschreibung mit diesem Wert keine ausreichende Qualität erreicht, kann dieser an experimentelle Daten angepasst werden; dieses senkt jedoch die prädiktive Fähigkeit des Modells. Meistens zeigt das PC-SAFT-Modell eine gute Beschreibungsqualität auch ohne die angepassten binären Parameter. Das Modell zeigt universelles Verhalten und ist zur Beschreibung von Systemen aus Gasen, Lösungsmitteln oder Polymeren anwendbar. In Rahmen dieser Arbeit wird ein Vergleich der Beschreibungsergebnisse mit dem universellen VTPR-Modell durchgeführt und im Abschnitt 5.3.2 dargestellt.

Zusätzliche Information und nähere Erläuterungen zur Beschreibung der Polymersysteme mit dem PC-SAFT-Modell sind in den Artikeln [80]–[82] wiederzufinden.

## 5.2 VTPR-Modell zur Beschreibung von Polymersystemen

Da im VTPR-Modell das Gruppenbeitragsprinzip verwendet wird, kann das Modell ohne signifikante Änderungen zur Beschreibung der Systeme mit langkettigen Molekülen verwendet werden. Das modifizierte VTPR-Modell zur Beschreibung von Polymersystemen wird als VTPR-Poly bezeichnet (obwohl es sich nicht grundlegend vom Original-VTPR-Modell unterscheidet). Um die Anzahl der wiederholenden Strukturgruppen in langkettigen Molekülen zu berücksichtigen, muss der Polymerisationsgrad betrachtet werden. Der Polymerisationsgrad ist im VTPR-Modell leicht durch Änderung der Gleichung 2.39 zu berücksichtigen. Unter Berücksichtigung des Polymergrades:

$$d = \frac{M_{\text{Polymer}}}{M_{\text{Monomer}}} \quad (5.30)$$

ergibt sich folgende modifizierte Gleichung 2.39:

$$X_m = \frac{\sum_j d_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (5.31)$$

Weitere Unterschiede bei der Berechnung von Polymersystemen im Vergleich zu niedermolekularen Systemen sind:

- a) fehlende experimentelle kritische Daten für Polymere, da die Messung durch die niedrige thermische Stabilität der Polymeren erschwert wird bzw. unmöglich ist;
- b) der Beitrag des freien Volumens, Erklärung dem Kapitel 5.1.2 zu entnehmen, soll bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten in Polymersystemen berücksichtigt werden.

Um diese Besonderheiten der Polymersysteme zu berücksichtigen, werden die folgenden Maßnahmen angewendet:

### a) Ermittlung der $a$ - und $b$ -Parameter ohne Verwendung der kritischen Daten

Zur Berechnung der  $a$ - und  $b$ -Parameter in kubischen Zustandsgleichungen werden kritische Daten benötigt. Da dieser Weg für Polymere nicht verfolgt werden kann, wurde von Louli und Tassios [83] ein anderer Weg vorgeschlagen, bei dem die  $a$ - und  $b$ -Parameter anhand der  $PvT$ -Daten angepasst wurden. Wobei die Verhältnisse  $a/Mw$  und  $b/Mw$  von der molaren Masse

des Polymers unabhängig sind. Die  $PvT$ -Daten wurden mithilfe der Tait-Korrelation (Gleichungen (5.32) – (5.34)) und den von Rodgers [84] vorgeschlagenen Parameter ermittelt.

$$v(P, T) = v(0, T) \left\{ 1 - C \cdot \ln \left[ 1 + \frac{P}{B(T)} \right] \right\}, \quad (5.32)$$

mit folgenden Polynom-Funktionen:

$$v(0, T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2, \quad (5.33)$$

$$B(T) = b_0 + b_1 T + b_2 T^2. \quad (5.34)$$

Die von Louli und Tassios angepassten und in dieser Arbeit verwendeten  $a$ - und  $b$ -Parameter werden im Anhang, Tabelle I–7 dargestellt. Dieser Weg wurde 2004 zur Berechnung der  $a$ - und  $b$ -Parameter in der Gruppenbeitragszustandsgleichungen PSRK von Li et al. [85] und VTPR von Wang et al. [86] erfolgreich verwendet.

#### **b) Berücksichtigung des Beitrags des freien Volumens**

In kubischen Zustandsgleichungen bzw. Gruppenbeitragszustandsgleichungen drückt der  $b$ -Parameter den Volumenbeitrag aus (siehe Abschnitt 2.3.2.2). Dementsprechend ist der einfachste Weg, den Betrag des freien Volumens in Polymersystemen mithilfe der Modifikation des  $b$ -Mischungsparameters bzw. der modifizierten Kombinationsregel zu berücksichtigen. Die Mischungsregel für den  $b$ -Parameter (Gleichung 2.51), kann in der generalisierten Form geschrieben werden:

$$b_{ij}^E = \frac{b_{ii}^E + b_{jj}^E}{2}. \quad (5.35)$$

Der Exponent E hat einen direkten Einfluss auf den Wert des binären Parameters  $b_{ij}$  und kann als eine einfache Steuergröße angewendet werden. Außerdem gilt: je größer die Differenz zwischen den  $b$ -Parametern für individuelle Komponenten (zum Beispiel stark asymmetrische Systeme, wie Polymerlösungen) ist, desto stärker ist der Einfluss des Exponenten auf den ermittelten Wert des binären  $b_{ij}$ -Parameters. Das bedeutet, dass bei stark asymmetrischen Systemen der Exponent eine größere Bedeutung hat. Die niedrigeren Werte des  $b_{ij}$ -Mischungsparameters

führen zur Erhöhung der berechneten Dampfdrücke, so dass es für Polymersysteme einem charakteristischem positiven Beitrag des freien Volumens entspricht. Im VTPR-Modell für die konventionellen Systeme wird ein Exponent von 0,75 verwendet. Um den ermittelten Wert des  $b_{ij}$ -Parameters zu erniedrigen, soll der Exponentenwert kleiner sein. Deshalb wurde von Wang et al. [86] für das VTPR-Poly-Modell ein Exponentenwert von 0,5 verwendet.

Der Vorteil dieser Lösung liegt darin, dass keine zusätzlichen Terme bzw. Ausdrücke für die Berechnung des freien Volumens benötigt werden. Der Nachteil ist, dass die Änderung des freien Volumens nicht komponenten- bzw. gruppenspezifisch ist, sondern mithilfe des konstanten Exponentenwertes nur als eine Durchschnittgröße betrachtet wird. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der Exponentenwerte auf die Beschreibungsqualität der Polymersysteme untersucht, um durch entsprechende Anpassung eine möglichst genaue Vorhersagequalität der experimentellen Daten zu erreichen. Der spezifisch angepasste Exponentenwert kann im Folgenden für unbekannte Druck bzw. Temperatur angewendet werden. Damit wird das Einsatzgebiet des anpassbaren Exponentenwertes mit dem  $k_{ij}$ -Parameter im PC-SAFT-Modell vergleichbar.

### 5.3 Optimierung des Exponentenwertes und Resultate

In Rahmen dieser Arbeit wurden 80 Polymersysteme mit gängigen Polymeren und unterschiedlichem Polymerisationsgrad bzw. Molekülmasse bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Für die Berechnung der Polymersysteme wurden die entsprechenden Monomereinheiten in der Datenbank als Komponente definiert. Als Standardexponent für die Beschreibung der Polymersysteme wurde der oben genannten Arbeiten entsprechend der Exponentenwert  $E$  von 0,5 ausgewählt. Für die Fälle mit einer größeren Abweichung der berechneten Werte wurde anhand der experimentellen Daten eine Optimierung des Exponentenwertes vorgenommen. Dabei ist entscheidend, dass durch den angepassten Exponenten eine verbesserte Beschreibungsqualität im ausgeprägten binären Bereich erreicht wird und nicht im Bereich der reinen Komponenten. Aus diesem Grund wurden die Abweichungen im Konzentrationsbereich von ca. (30 – 90) mol-% des Polymers im Gemisch besonders kritisch betrachtet. Die Beschreibungsqualität soll sich im verdünnten Bereich den Ergebnisse des konventionellen VTPR-Modells annähern und für die Reinstoffe identisch sein. Abbildung 5–1 stellt ein typisches Beispiel für den Einfluss des Exponenten auf die Aktivität dar.

In diesem Beispiel weist der Exponentenwert von 0,75 für das System „Polypropylen-3-Pentanon“ bessere Resultate als andere Exponentenwerte auf. Die Unterschiede sind in diesem Fall deutlich im Konzentrationsbereich von ca. (30 – 98) mol-% des Polypropylens in der Mischung zu bemerken. Das Systemverhalten weist etwa einen niedrigen Beitrag des freien Volumens auf, der Exponentenwert von 0,5 zeigt in diesem Fall einen zu großen Korrekturbeitrag auf, der fälschlicherweise als negativer Beitrag des Raoult'schen Gesetzes interpretiert werden kann.

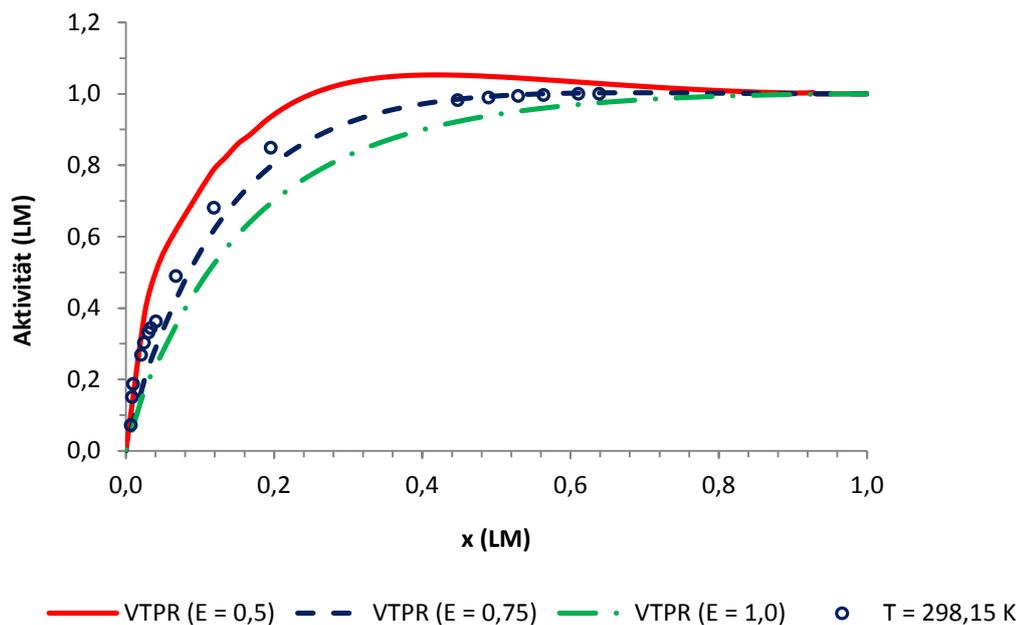


Abbildung 5–1 Aktivität von 3-Pentanone im System „Polypropylen (MW = 20 000)-3-Pentanon“ bei 298.15 K

Die untersuchten Systeme sind im Anhang Tabelle I–8 dargestellt. Es sind die mittleren relativen Abweichungen für die Beschreibung mit dem Standardexponent 0,75 und mit den angepassten alternativen Exponentenwerten (für Fälle, die über eine hohe Abweichung beim Standardexponent verfügen) zusammengefasst. Bei der Anpassung der Exponentenwerte wurde die Beschreibungsqualität der „Lösungsmittel-Monomer“ Systeme entsprechend mit dem konventionellen VTPR-Modell kontrolliert, um den Einfluss der nicht-optimalen Wechselwirkungsparameter auszuschließen. Der Exponentenwert wurde auf der Basis der Minimierung der mittleren relativen Abweichung und der Analyse der graphischen Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Werte durchgeführt.

Die Verteilung des optimalen Exponentenwertes für die untersuchten Systeme zeigt die einfache statistische Analyse. Die Analyseergebnisse sind in Tabelle 5–1 und im Kreisdiagramm

(Abbildung 5–2) dargestellt. Die gleichen Systeme bei unterschiedlichen Temperaturen und molekularen Massen des Polymers wurden aus der Analyse ausgeschlossen. Die Analyse zeigt, dass der Exponentenwert von 0,5 für ca. die Hälfte der Systeme optimal ist. Der Systemanteil mit einem optimalen Exponentenwert von 0,75 aus dem Original-VTPR-Modell ist für 27 % optimal. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass diese Systeme einen sehr schwachen Einfluss des freien Volumens auf die Aktivität der Komponenten haben. Es ist anzumerken, dass der größte Anteil solcher Systeme als Lösungsmittel aromatische Verbindungen mit Substituenten oder verzweigte Kohlenwasserstoffe beinhalten. In ca. 24 % der Fälle nimmt der Exponent einen anderen optimalen Wert an. Diese abweichenden Fälle setzen sich wie folgt zusammen:

- für 14 % ist der optimale Exponentenwert 0,625, der auf einen mittelstarken Einfluss des freien Volumens hinweist;
- 4 % verfügen einen optimale Exponentenwert von 0,45, der auf einen stärkeren Beitrag des freien Volumens hinweist;
- in 6 % der Systeme zeigt der Exponentenwert 1,0 bessere Ergebnisse, der auf einen positiven Beitrag des freien Volumens auf die Aktivität der Lösungsmittel hindeutet.

Tabelle 5–1 Verteilung der optimalen Exponentenwerte für die untersuchten Systeme

Bessere Exponent	Anzahl der Systemen	Anteil der Systemen
E = 0,45	2	4 %
E = 0,5	28	55 %
E = 0,625	7	14 %
E = 0,75	14	27 %
E = 1,0	3	6 %

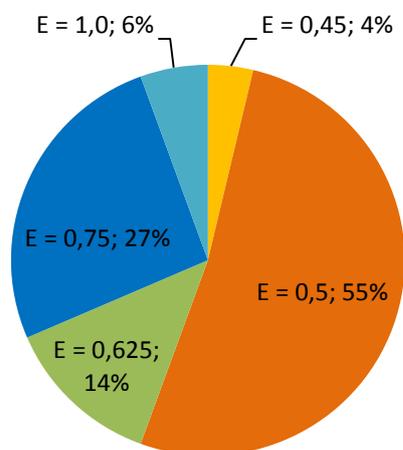


Abbildung 5–2 Verteilung der optimalen Exponentenwerte für die untersuchten Systeme

Aus den Untersuchungsergebnissen lässt sich schließen, dass es keinen konstanten Exponentenwert gibt, der für alle Polymersysteme hohe Beschreibungsqualität gewährleistet. Der Exponentenwert weist einen sensitiven Einfluss auf die  $b$ -Mischungsparameter und Berechnungsergebnisse des Modells auf. Die Art und Struktur der Moleküle im Polymersystem hat einen Einfluss auf das Mischungsverhalten. Die Systeme mit verzweigten Lösungsmittelmolekülen oder verzweigten Monomeren weichen von anderen Systemen öfter ab und weisen meistens einen schwächeren Beitrag der freien Volumens auf, sodass es einem größeren Exponentenwert entspricht. Es wurde kein Temperatureinfluss auf die Beschreibungsergebnisse mit einem optimierten Exponentenwert festgestellt. Das bedeutet, dass der für ein System bei bestimmter Isotherme angepasste Exponentenwert für andere Temperaturen ebenfalls anwendbar ist.

Um eine hohe Beschreibungsqualität des Modell zu gewährleisten, bleibt der Exponentenwert als ein einstellbarer Parameter, der bei hohem Genauigkeitsanspruch an mindestens einem experimentellen Datensatz (eine Isotherme) überprüft bzw. angepasst werden sollte. Dies ist eine weit verbreitete Lösung bei den Polymer-Modellen, wie im Abschnitt 5.1 gezeigt wurde. Als Startwert wird der Exponentenwert 0,5 gewählt, da dieser bei einem größeren Anteil der Systeme das beste Ergebnis liefert.

### 5.3.1 Resultate für Polymersysteme mit dem VTPR-Poly-Modell

In diesem Abschnitt sind Resultate für einige Systeme mit dem VTPR-Poly-Modell dargestellt. Abbildung 5–3 und Abbildung 5–4 zeigen die hohe Beschreibungsqualität der experimentellen Daten mit dem VTPR-Poly-Modell beim Standardexponenten von 0,5.

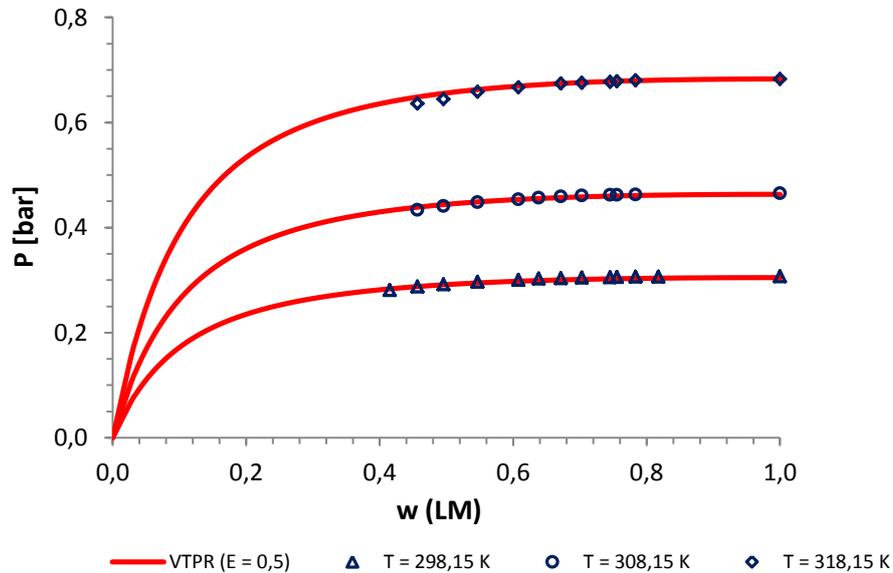


Abbildung 5–3 Beschreibung des Systemdrucks „PVAc (MN = 45 000)-Aceton“ mit dem VTPR-Poly-Modell für einen Exponenten von 0,5

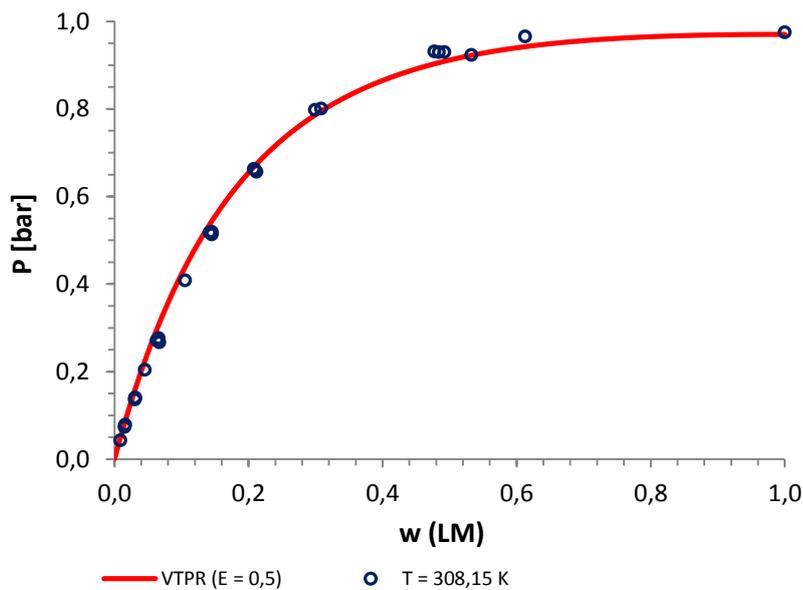


Abbildung 5–4 Beschreibung des Systemdrucks „PIB (MW = 1 000 000)-n-Pentan“ mit dem VTPR-Poly-Modell für einen Exponenten von 0,5

Die Berechnung erfolgt mit den Original-VTPR-Parametern ohne Anpassung des Exponentenwertes. Als zusätzliche Information werden nur die molare Masse des Polymers und die aus den  $PvT$ -Daten berechneten  $a$ - und  $b$ -Parameter verwendet.

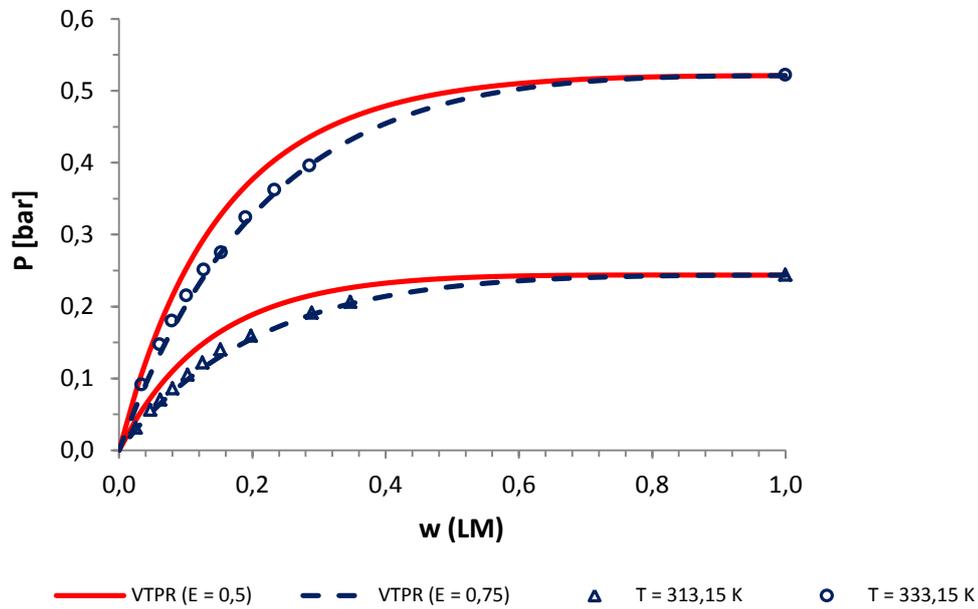


Abbildung 5–5 Beschreibung des Systemdrucks „PVAc (MW = 45 000)-Benzol“ mit dem VTPR-Poly-Modell für die Exponenten von 0,5 und 0,75

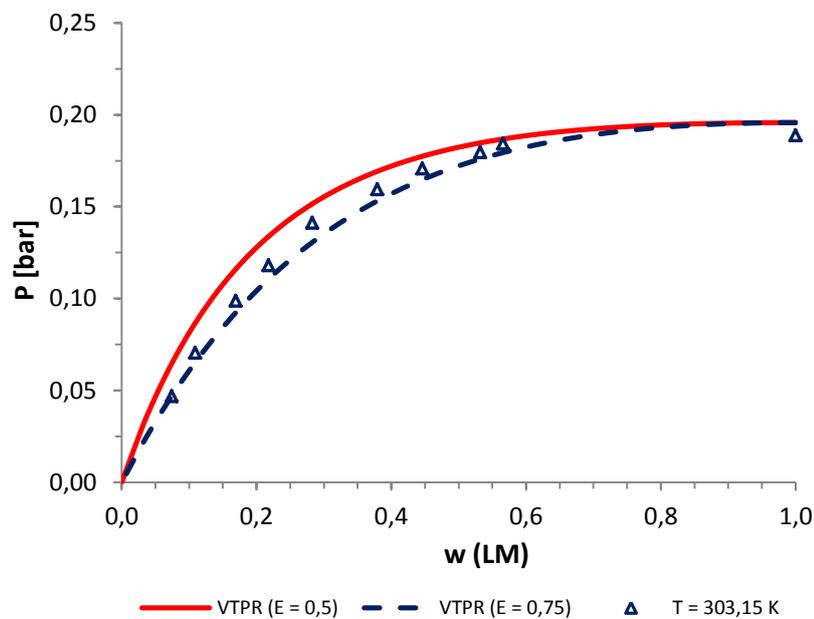


Abbildung 5–6 Beschreibung des Systemdrucks „PVAc (MW = 150 000)-Vinylacetat“ mit dem VTPR-Poly-Modell und Exponenten von 0,5 und 0,75

Die Abbildungen 5–7 – 5–11 stellen die Beispiele der Systeme, bei denen für die Erreichung einer besseren Beschreibungsqualität eine Anpassung des Exponentenwertes benötigt wird.

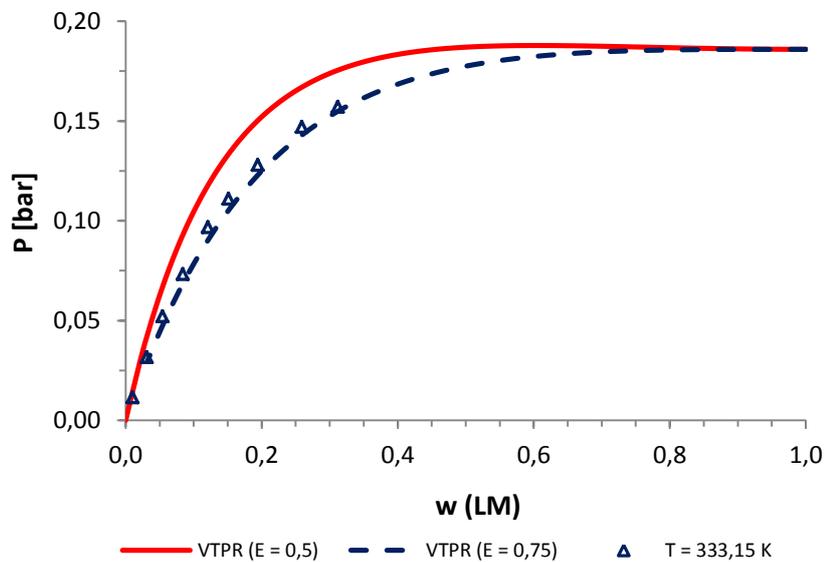


Abbildung 5–7 Beschreibung des Systemdrucks „PVAc (MW = 158 000)-Toluol“ mit dem VTPR-Poly-Modell und Exponenten von 0,5 und 0,75

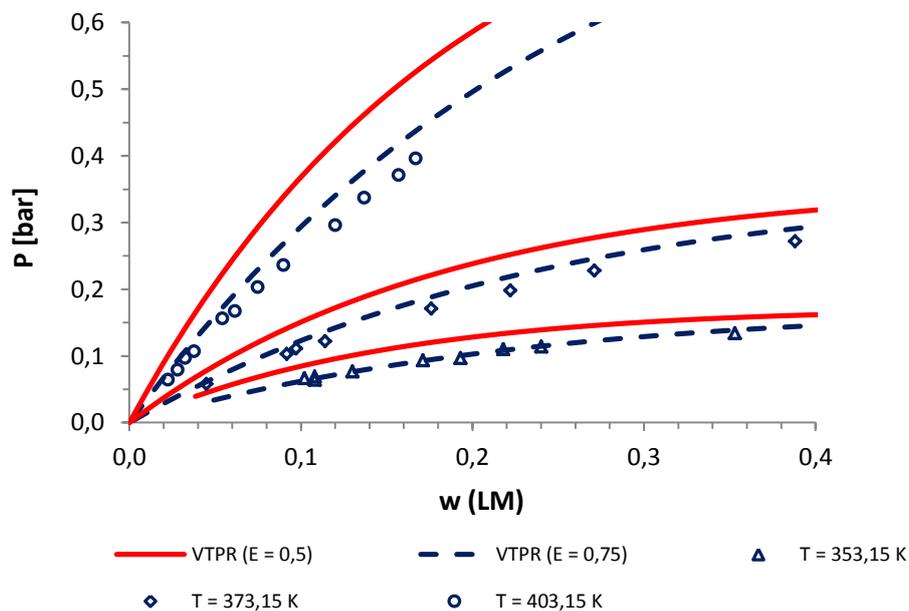


Abbildung 5–8 Beschreibung des Systemdrucks „PBD (MW = 200 000)-Ethylbenzol“ mit dem VTPR-Poly-Modell und Exponenten von 0,5 und 0,75

Bei der Beschreibung der Systeme „PVAc-Toluol“ (Abbildung 5–7) und „PBD-Ethylbenzol“ (Abbildung 5–8) zeigt der Exponentenwert von 0,75 (Standardwert aus dem Original-VTPR-Modell) bessere Ergebnisse. Für die Anpassung des Exponentenwertes für jedes System ist nur ein experimenteller Datensatz bei einer Temperatur erforderlich.

Beim System „LDPE-Pentan“ (Abbildung 5–9) zeigt sich ein stärkerer Einfluss des freien Volumens auf die Komponentenaktivität, daher wird ein kleinerer Exponentenwert von 0,45 zur Verbesserung der Beschreibung angewendet.

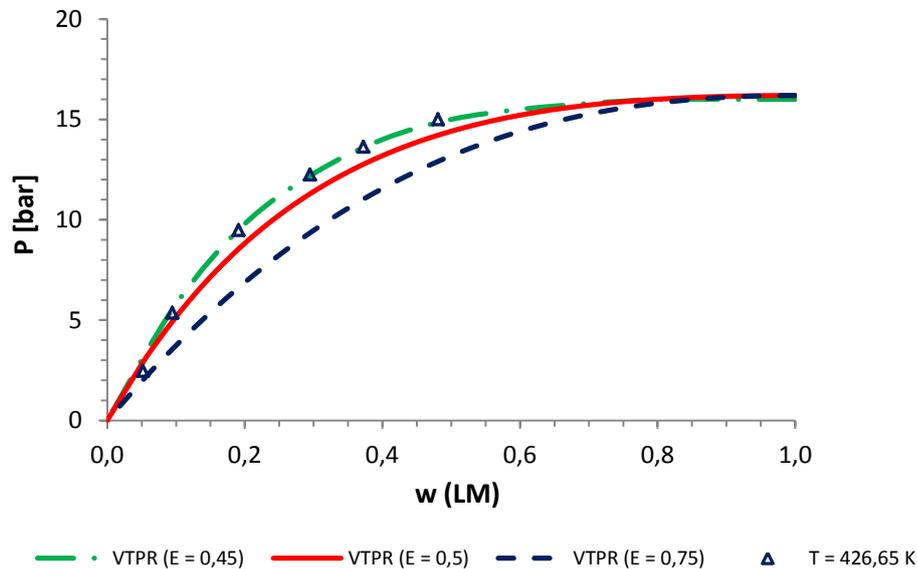


Abbildung 5–9 Beschreibung des Systemdrucks „LDPE (MW = 76 000)-n-Pentan“ mit dem VTPR-Poly-Modell und Exponenten von 0,45, 0,5 und 0,75

Folgende Systeme sind Beispiele für Ausnahmefälle von der Hypothese von Flory [60] und Patterson [61] über den Einfluss des freien Volumens auf die Komponentenaktivitäten. In diesen Fällen zeigen die Polymersysteme eine positive Abweichung von den entsprechenden „Lösungsmittel-Monomer“-Systemen, deren Exponentenwert 0,75 entspricht. Eine bessere Beschreibung wird mit einem Exponentenwert von 1,0 erreicht.

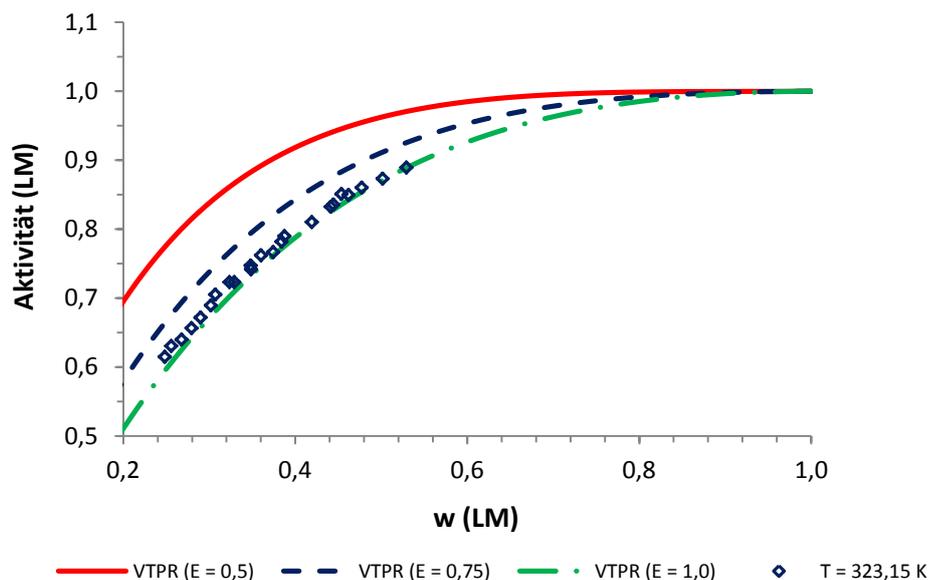


Abbildung 5–10 Beschreibung des Systemdrucks „PVME (MW = 14 600)-Toluol“ mit dem VTPR-Poly-Modell und Exponenten von 0,5, 0,75 und 1,0

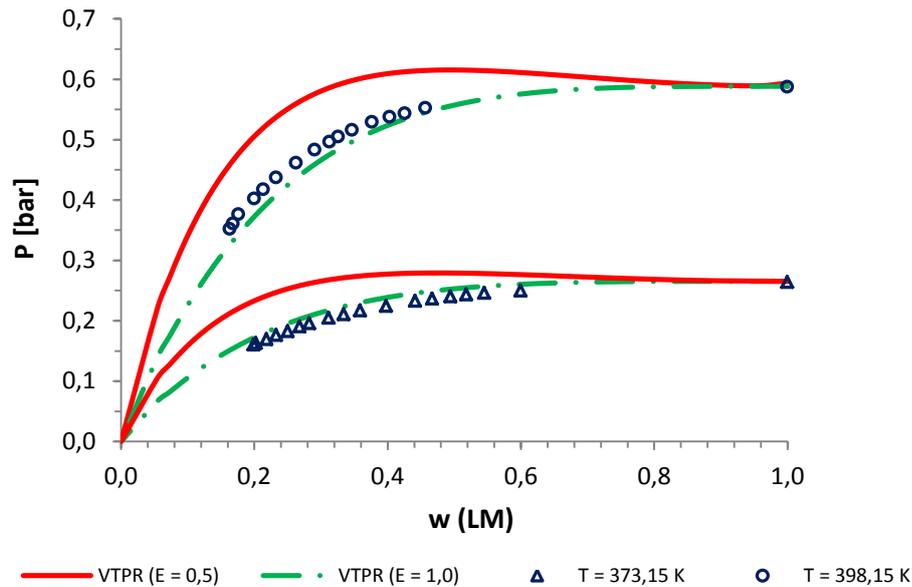


Abbildung 5–11 Beschreibung des Systemdrucks „PVME (MW = 14 600)-o-Xylo!“ mit dem VTPR-Poly-Modell und Exponenten von 0,5 und 1,0

### 5.3.2 Vergleich der VTPR-Poly-Resultate mit dem PC-SAFT-Modell

Um die Qualität des VTPR-Modells im Bereich der modernen und universellen Modelle zur Beschreibung der Polymersysteme zu ermitteln, ist ein Vergleich mit den anderen Modellen nötig. Das im Abschnitt 5.1 beschriebene PC-SAFT-Modell zeigt gute Resultate für Systeme mit unterschiedlichen Komponentenklassen, die keine aufwendige Parameteranpassung benötigen. Aus diesem Grund wird der Vergleich der Resultate beider Modelle interessant und stellt eine relative Qualitätsbewertung dar. In diesem Abschnitt wird deshalb ein Vergleich der Resultate für Polymersysteme mit dem VTPR-Poly- und dem PC-SAFT-Modell dargestellt.

Abbildung 5–12 zeigt die Beschreibung des Systems „PS-Cyclohexan“. Das VTPR-Poly-Modell ergibt gute Resultate mit dem Standardexponent für Polymersysteme von 0,5 – es wird keine Anpassung des Exponentenwertes benötigt. Das PC-SAFT-Modell mit  $k_{ij}$  von 0 zeigt ähnliche Resultate mit geringfügigen Abweichungen von den experimentellen Daten.

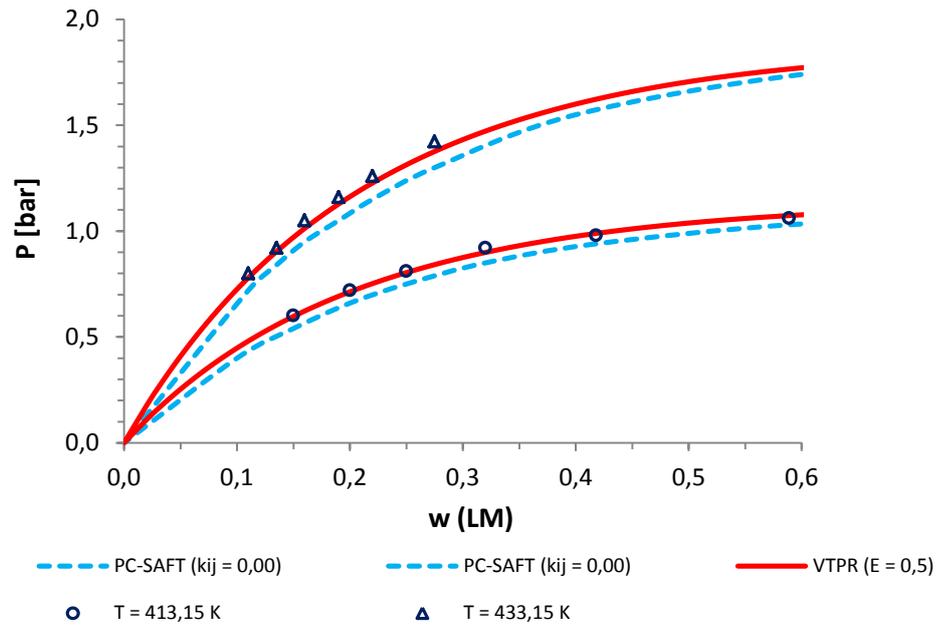


Abbildung 5–12 Beschreibung des Systemdrucks „PS (MW = 93 000)-Ethylbenzol“ mit dem VTPR-Poly- (E = 0,5) und dem PC-SAFT- [80] Modell ( $k_{ij} = 0$ )

In Abbildung 5–13 zeigt das VTPR-Poly-Modell mit einem Exponentenwert von 0,5 eine gute Beschreibungsqualität des Systems „PS-Cyclohexan“. Das PC-SAFT-Modell ohne angepasste Parameter  $k_{ij}$  zeigt starke Abweichungen von den experimentellen Daten. Die Anpassung des Parameters  $k_{ij}$  an die experimentellen Daten lässt die Abweichungen minimieren, sodass beide Modelle dann fast identische Beschreibungsqualität aufweisen.

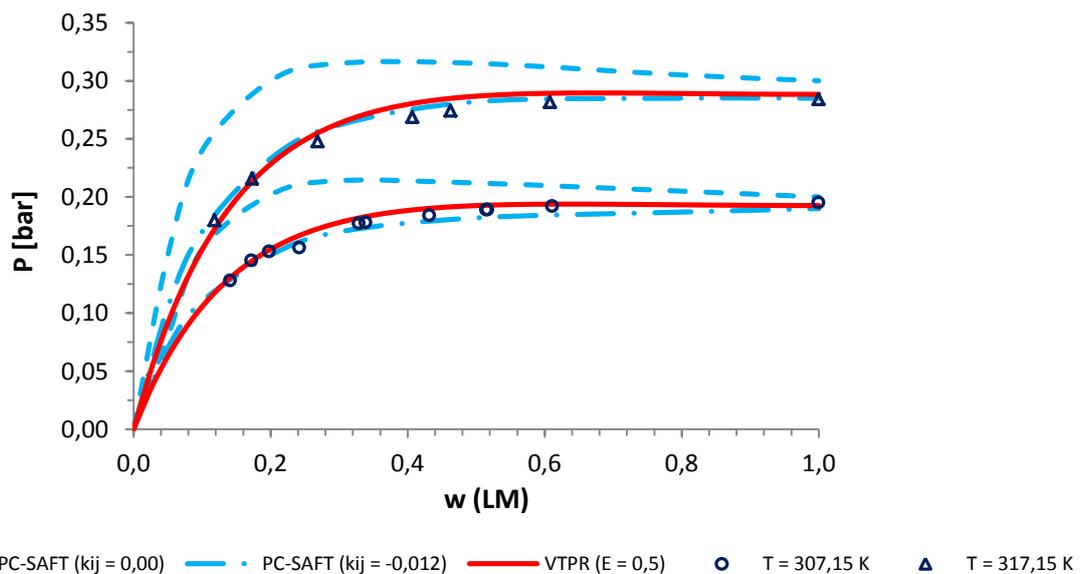


Abbildung 5–13 Beschreibung des Systemdrucks „PS (MW = 440 000)-Cyclohexan“ mit dem VTPR-Poly- (E = 0,5) und dem PC-SAFT- [81] Modell ( $k_{ij} = 0$  und  $-0,012$ )

Um die hohe Beschreibungsqualität des Systems „PVAc-i-Butanol“ (Abbildung 5–14) mit dem PC-SAFT-Modell zu erreichen, wird der Parameter  $k_{ij}$  für jede Isotherme separat angepasst. Dementsprechend wird für eine qualitative und sichere Beschreibung eine große Anzahl an experimentellen Daten benötigt. Die angepassten Parameter werden nicht universell. Für das VTPR-Poly-Modell zeigt der Exponentenwert von 0,5 bessere Beschreibungsergebnisse für alle drei Isothermen.

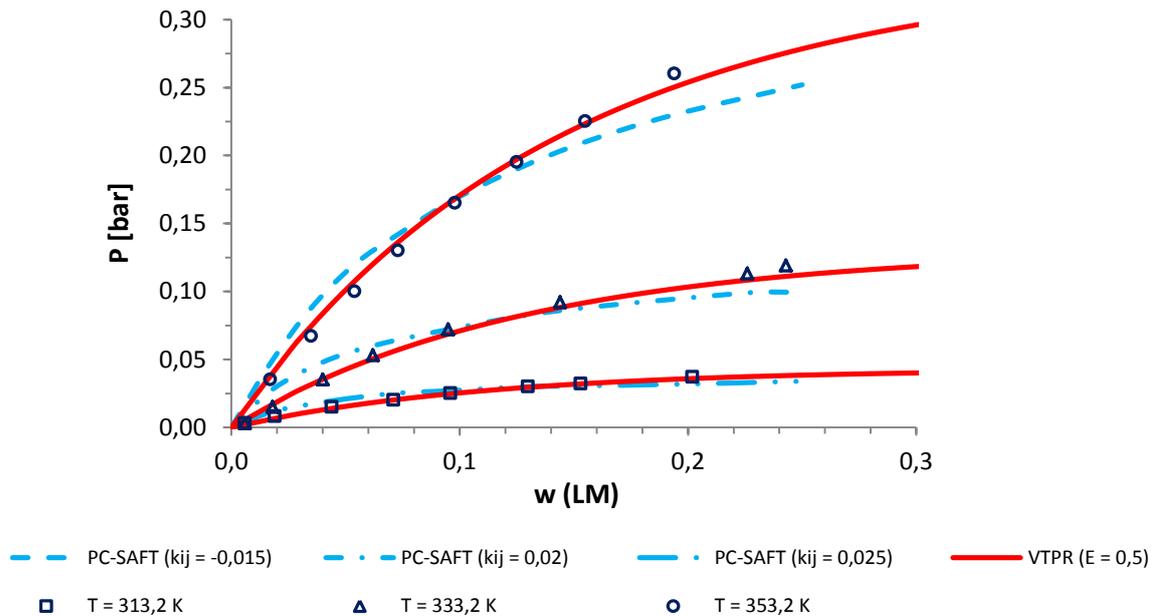


Abbildung 5–14 Beschreibung des Systemdrucks „PVAc (MW = 110 000)-i-Butanol“ mit dem VTPR-Poly- ( $E = 0,5$ ) und dem PC-SAFT- [81] Modell (mit unterschiedlichen  $k_{ij}$ -Parametern)

Für die Verbesserung der Resultate des Systems „PS-Aceton“ (Abbildung 5–15) wurden Anpassungen für beide Modelle durchgeführt. Das System zeigt einen schwächeren Einfluss des freien Volumens auf die Komponentenaktivitäten auf, somit beträgt der optimale Wert des Exponenten für das VTPR-Poly-Modell 0,625. Für das PC-SAFT-Modell wird der Parameter  $k_{ij}$  auf 0,03 angepasst, wobei die Resultate noch deutliche Abweichungen von den experimentellen Daten aufzeigen.

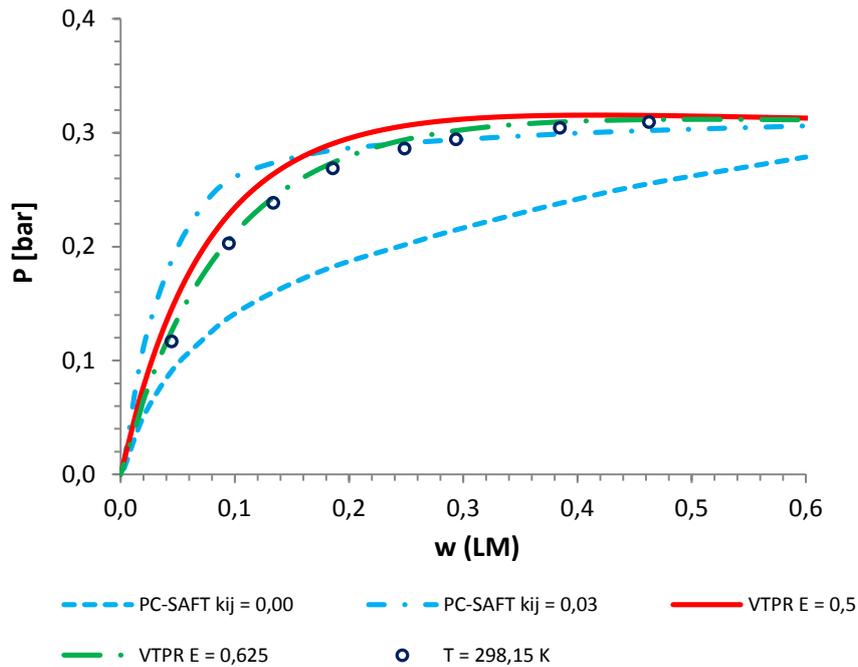


Abbildung 5–15 Beschreibung des Systemdrucks „PS (MW = 15 700)-Aceton“ mit dem VTPR-Poly- ( $E = 0,5$  und  $0,625$ ) und dem PC-SAFT- [82] Modell ( $k_{ij} = 0$  und  $0,03$ )

Für das System „PS-1-Propanol“ (Abbildung 5–16) zeigt das VTPR-Poly-Modell eine perfekte Beschreibung beim Exponentenwert von  $0,5$ . Das PC-SAFT-Modell zeigt starke Abweichungen und eine inkorrekte Neigung der Beschreibungskurve auch nach der Anpassung des Parameters  $k_{ij}$ .

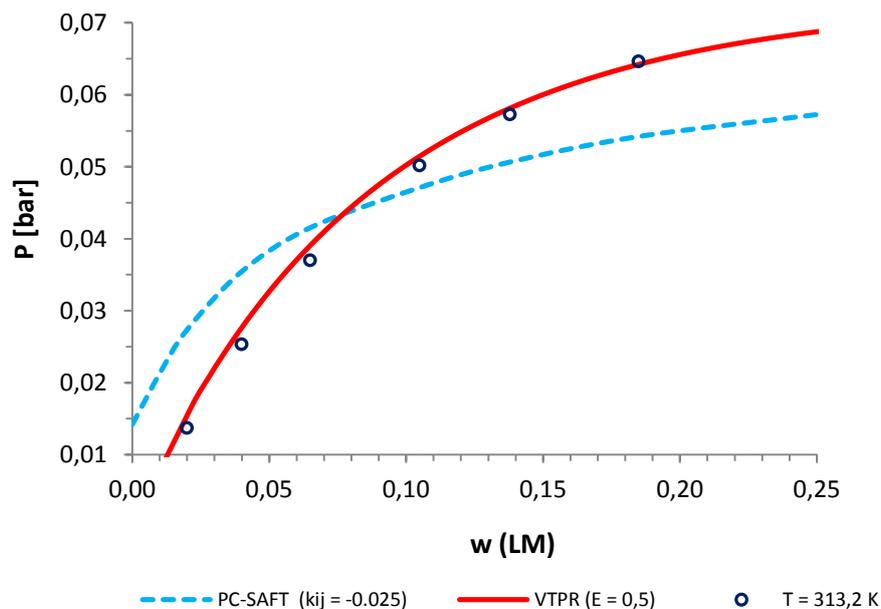


Abbildung 5–16 Beschreibung des Systemdrucks „PS (MW = 167 000)-1-Propanol“ mit dem VTPR-Poly- ( $E = 0,5$ ) und dem PC-SAFT- [82] Modell ( $k_{ij} = -0,025$ )

Zur besseren Beschreibung des Systems „PMMA-2-Butanon“ (Abbildung 5–17) wird für das VTPR-Poly-Modell der Exponentenwert von 0,625 benötigt. Nach der Anpassung nähern sich die Resultate beider Modelle an und zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für das PC-SAFT-Modell wird in diesem Fall keine Anpassung des Parameters  $k_{ij}$  benötigt.

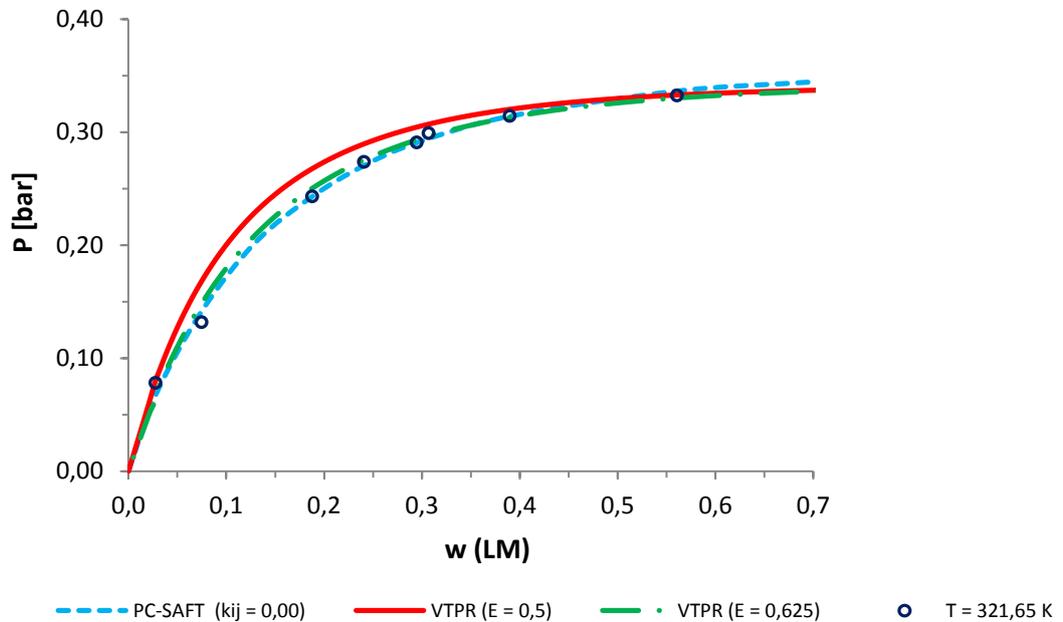


Abbildung 5–17 Beschreibung des Systemdrucks „PMMA (MW = 19 700)-2-Butanon“ mit dem VTPR-Poly- ( $E = 0,5$  und  $0,625$ ) und dem PC-SAFT- [82] Modell (bei  $k_{ij} = 0$ )

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der modernen chemischen Technologie werden hohe Anforderungen an die Sicherheit, Nachhaltigkeit und Wirtschaftlichkeit gestellt. Für die Optimierung von Anlagen sind diverse thermodynamische Reinstoff- und Gemischdaten notwendig. Dafür sind die Methoden zur Voraussage der Stoff- und Gemischeigenschaften von großer Bedeutung. Steigende Rechenleistung der Computer hat die Entwicklung solcher Methoden deutlich beschleunigt und die Entwicklung von Modellen mit einer komplexen Gleichungsstruktur ermöglicht. Besonders interessant sind die Methoden, die auf Basis der untersuchten binären Stoffgemische, eine zuverlässige Voraussage von Eigenschaften binärer und multikomponentiger Systeme ermöglichen. Ein solches modernes Modell ist das VTPR-Modell, das das Gruppenbeitragskonzept mit einer Zustandsgleichung kombiniert. Da das VTPR-Modell bei vielen Systemen sehr gute Ergebnisse gezeigt hat, ist die Weiterentwicklung auf weitere Komponentenklassen interessant. Dabei ist es wichtig, dass weitere Modifikationen des Modells die gleiche Parameterbasis nutzen, um aufwendige Überarbeitung der Parametermatrix zu vermeiden. So darf die Grundstruktur des Modells nicht verändert werden. In dieser Arbeit wurde die Entwicklung des VTPR-Modells für Elektrolyt- und Polymersysteme vorangetrieben.

Die Kombination des VTPR- und des LIFAC-Modells ermöglicht eine zuverlässige Beschreibung der Elektrolytsysteme. Da das VTPR-LIFAC-Modell erfolgreiche Ergebnisse bei den ersten einfachen Systemen gezeigt hat, wurde in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf die Beschreibung der Gaslöslichkeit in elektrolythaltigen Systemen (EGLE) gelegt. Diese Daten sind schwer zugänglich und es existiert keine Methode zur zuverlässigen Voraussage solcher Systeme. Zunächst wurde das Fortran-Programm „VTPR-LIFAC“ entwickelt, das das kombinierte VTPR-LIFAC-Modell mit allen angewendeten Gleichungen abbildet und die iterative Lösung der kubischen Gleichung ermöglicht. Die Beschreibung der in der Regel geringen Gaslöslichkeiten hängt stark von der Qualität der Wechselwirkungsparameter ab. Für die Ermittlung zuverlässiger Parameter wurde das „VTPR-LIFAC“-Programm für den Daten- und Parameteraustausch mit der DDB, die statistische Bearbeitung der experimentellen Daten und simultane Parameteranpassung erweitert. Da die Berechnungsqualität der GLE-Systeme einen direkten Einfluss auf die Beschreibung der EGLE-Systeme hat, wurden GLE-Parameter an eine große Anzahl experimenteller Daten mit hoher Qualität angepasst. Da die durch Henry-Koeffizienten ausgedrückten Gaslöslichkeitsdaten nicht immer eindeutige Gleichgewichtskurven ergaben, war eine statistische Bearbeitung der GLE-Daten mit einem in dieser Arbeit speziell für diesen Zweck

entwickelten Fortran-Programm und eine Gegenüberstellung mit den HPV-Daten notwendig. Basierend auf der vorbereiteten experimentellen Datenbasis wurde die VTPR-Parametermatrix mit den erstmals im Rahmen dieser Arbeit für das VTPR-Modell angepassten „Gas-Lösungsmittelgruppe“-Parametern erweitert.

Zudem werden für die Beschreibung der Gaslöslichkeit in den Elektrolytsystemen „Gas-Ion“-Wechselwirkungen benötigt. Für die Beschreibung dieser werden sowohl VTPR- als auch LIFAC-Parametersätze benötigt, sodass sich in der Summe für jede Wechselwirkung 2 bis 4 binäre Parameter ergeben. Diese Parameter wurden in dieser Arbeit simultan für die unterschiedlichen Systeme mit den ausgewählten Gruppenkombinationen „Gas-Ion“ in einem weiten Temperatur- und Salzkonzentrationsbereich angepasst. In diesem Schritt wurde eine Vereinheitlichung der zahlreichen in der Literatur getroffenen Einheiten der Gas- und Salzkonzentrationen notwendig. Die simultan angepassten „Gas-Ion“-Parameter sind temperatur- und konzentrationsunabhängig, sodass eine sichere Voraussage der EGLE-Systeme bei unterschiedlichen Temperaturen und Salzkonzentrationen gewährleistet wird. Die für die Parameteranpassung vorhandenen experimentellen Daten wurden mithilfe umfangreicher selbständig durchgeführter Messungen der Löslichkeit gasförmiger Alkane in Elektrolytlösungen bei verschiedenen Salzkonzentrationen in einer statischen Apparatur vervollständigt. Mithilfe der angepassten Parametersätzen könnte die Modellparametermatrix entscheidend vergrößert werden. Insgesamt wurden in dieser Arbeit 7 GLE- und 26 EGLE-Parametersätze für gängige Gase (wie gasförmige Alkane,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ) und Ionen (wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) erstmals angepasst, die eine zuverlässige Voraussage von zahlreichen Systemen mit beliebigen Kombinationen dieser Gruppen ermöglichen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Beschreibung von Polymersystemen. Trotz des breiten Anwendungsgebietes und der hohen Bedeutung der Polymere gibt es wenig Voraussagemethoden zur zuverlässigen Beschreibung von Polymersystemen, sodass sich hier eine Lücke ergibt, die es zu schließen gilt. Dies ist besonders kritisch, da Polymersysteme relativ schwer zu untersuchen sind und im Vergleich zu konventionellen Systemen weniger experimentelle Daten vorliegen. Das im VTPR-Modell verwendete Gruppenbeitragsprinzip bietet eine gute Möglichkeit mithilfe der gleichen Parameter Polymersysteme zu beschreiben. Der Unterschied der Polymersysteme zu den niedermolekularen Gemischen liegt laut der Hypothese von Flory und Patterson im stärkeren Einfluss des freien Mischungsvolumens, der zu höheren Lösungsmittelaktivitäten führt. Um diesen Einfluss zu berücksichtigen wurde der

Exponentenwert in der Kombinationsregel modifiziert. Bei den ersten Berechnungen wurde ein Exponentenwert von 0,5 (im Gegensatz zum originalen Wert von 0,75) angenommen. Mit weiteren leichten Modifikationen: Berechnung der  $a$ - und  $b$ -Parameter aus den  $PvT$ -Daten und Berücksichtigung des Polymerisationsgrades können Polymersysteme mithilfe des VTPR-Modells berechnet werden. Mit dem Exponentenwert von 0,5 zeigte das VTPR-Modell eine gute Beschreibungsqualität für viele Systeme. Weitere Berechnungen zeigten jedoch, dass dieser Exponent nicht für alle Systeme optimal ist. Deswegen wurde der Exponentenwert in dieser Arbeit für zahlreiche verschiedene Polymersysteme angepasst. Auf Basis durchgeführter Berechnungen wurde bestätigt, dass der Exponentenwert von 0,5 für ca. 55 % der Systeme optimal ist und damit als Standardwert für das VTPR-Poly-Modell angenommen werden kann. Der Exponentenwert von 0,75 wurde ebenfalls für viele Systeme angepasst und ist für ca. 27 % der untersuchten Systeme optimal. Für andere Systeme (insgesamt ca. 24 %) wurden Exponentenwerte von 0,4, 0,45, 0,6, 0,625 und 1,0 verwendet. Mithilfe des in dieser Arbeit eingeführten variierbaren Exponentenwertes wurde eine zuverlässige Beschreibung für alle untersuchten Polymersysteme erreicht, auch für diejenigen, bei der andere Modelle eine mangelhafte Beschreibung aufweisen. Auf diese Weise konnte ein wichtiger Beitrag geleistet werden, die zuvor beschriebene Lücke zu schließen, die die zuverlässige Beschreibung von Polymersystemen erschwert.

Um die Qualität des VTPR-Poly-Modells im Vergleich zu anderen erfolgreich eingesetzten Modellen zu bewerten, wurde anschließend ein Ergebnisvergleich mit dem PC-SAFT-Modell durchgeführt. Bei vielen Systemen zeigten beide Modelle zuverlässige und annähernd identische Beschreibungen. Um eine hohe Beschreibungsqualität zu erreichen, mussten für das PC-SAFT-Modell häufiger die system- und temperaturspezifischen Parameter angepasst werden als beim VTPR-Poly-Modell. Es ist anzumerken, dass für das VTPR-Poly-Modell bei einzelnen Systemen nur ein Exponentenwert angepasst wurde, der für alle Temperaturen eine hohe Beschreibungsqualität solcher Systeme gewährleistet. Mit diesem Unterschied zeigt das VTPR-Poly-Modell einen ausgeprägten voraussagefähigen Charakter. Es kann herausgestellt werden, dass sich hierdurch in der ingenieurwissenschaftlichen Praxis ein deutlicher Vorteil ergibt, da das VTPR-Poly-Modell mit vergleichsweise geringem Aufwand zur Optimierung auch neuartiger Prozesse einsetzbar ist.

Mithilfe dieser Arbeit wurde das Einsatzgebiet des VTPR-Modells erweitert. Es wurde gezeigt, dass das Modell erfolgreich für verschiedene Stoff- und Systemklassen ohne Änderung der

Grundstruktur und Parameterbasis angewendet werden kann. Die in dieser Arbeit gestellten und erfüllten Anforderungen an die Qualität der Parameter und die Beschreibung der experimentellen Daten ermöglichen eine zuverlässige Voraussage der zahlreichen Elektrolyt- und Polymersysteme. Die dabei gezeigten Ergebnisse weisen die Universalität und breite zuverlässige Voraussagevermögen des VTPR-Modells nach, die das Modell für die Anwendung in Prozesssimulatoren, thermodynamischen wissenschaftlichen und technischen Berechnungen in verschiedenen Einsatzgebieten sehr attraktiv machen. Durch eine beständige Weiterentwicklung des VTPR-Modells, kann auch in Zukunft das Einsatzgebiet kontinuierlich ausgeweitet werden.

---

## Summary and Conclusions

In modern chemical process technology high demands are placed on safety, sustainability and profitability. For the optimization of chemical and petrochemical plants various thermodynamic properties of pure components and mixtures are necessary. Therefore, methods for the prediction of pure component and mixture properties are of great importance. Increasing computing powers have significantly accelerated the development of such methods and allow the development of models with a complex equation structure. Particularly interesting are methods that allow an accurate prediction of properties of binary and multicomponent systems on the basis of the studied binary mixtures. One of such models is the modern VTPR model, which combines the group contribution concept with a cubic equation of state. Since the VTPR model has shown very good results for many systems in the past, the continued development for different component classes is of interest. In order to avoid complicated revisions of the parameter matrix, it is important that further modifications of the model are based on the same structure. The basic structure of the model shall not be changed. In this work the further development of the VTPR model for electrolyte and polymer systems has been promoted.

The combination of VTPR and the LIFAC model allows an accurate description of electrolyte systems. Because of the successful results of the VTPR-LIFAC model the focus of this work was placed on the description of gas solubility in electrolyte solutions (EGLE). This data is problematic to measure and there is no method for an accurate prediction of such systems. First, the Fortran program "VTPR-LIFAC" was developed that reflects the combined VTPR-LIFAC model with all applied equations. Additionally, the iterative solution of the cubic equation was made possible. A description of the generally low gaseous solubility is highly dependent on the quality of the interaction parameters. For the determination of reliable parameters the "VTPR-LIFAC" program for the data and parameter exchange with the DDB, the statistical processing of the experimental data and a simultaneous parameter adjustment was extended. Since the prediction quality of the GLE systems has a direct influence on the prediction of the EGLE systems, the GLE parameters have been fitted with a large number of experimental data with a high quality. Gas solubility data in the form of Henry coefficient does not always yielded unique equilibrium curves. Therefore a statistical treatment of the GLE data using a Fortran program developed in the scope of this work and a comparison with the HPV data was necessary. Based on the prepared experimental database the VTPR parameter matrix was expanded with "gas-solvent group" parameters, which were fitted in this work.

In addition, to predict the gas solubility in electrolyte systems “gas-ion” interaction parameters are required. For this purpose as well VTPR as LIFAC parameter sets are required, so that in total there are 2 - 4 binary parameters for each interaction. These parameters for the selected group combinations “gas-ion” have been simultaneously fitted in this work for different systems within a wide temperature and salt concentration range. In this step, a “standardization” of the numerous units of gas and salt concentrations found in the literature was necessary. The simultaneously fitted “gas-ion” parameters are temperature and concentration independent, so that a reliable prediction of the EGLE systems is ensured at different temperatures and salt concentrations. The existing experimental data for the parameter adjustment was completed by own measurements, using the static indirect method for the determination of the solubility of gaseous alkanes in electrolyte solutions at various salt concentrations. The model parameter matrix was significantly extended by fitted parameters. Overall, 7 GLE and 26 EGLE parameter sets for common gases (such as gaseous alkanes, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) and ions (such as Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) have been fitted in this work. These parameters allow an accurate prediction of many systems with arbitrary combinations of these groups.

The second part of this work focused on the prediction of polymer systems. In spite of the wide field of application and the importance of polymers, there are few prediction methods for the accurate prediction of polymer systems. This is especially critical since polymer systems are relatively problematic to measure and less experimental data is available than for conventional systems. The group contribution principle used in the VTPR model provides a good path using the same parameters to describe polymer systems. The difference of polymer systems compared to low molecular weight mixtures is based according to the hypothesis of Flory and Patterson on the stronger influence of the free mixing volume, which leads to higher solvent activities. To account for this influence the exponent value of the combination rule was modified. The first calculations were based on exponent value of 0.5, the original value was 0.75. With further slight modifications – calculation of the *a* and *b* parameters from the *PvT* data and taking into account the degree of polymerization – polymer systems can be described using the VTPR model. The VTPR model using an exponent value of 0.5 showed a good description quality for many systems. However, other calculations have shown that the exponent is not optimal for all systems. Therefore, the exponent value was fitted in this work for many different polymer systems. On the basis of numerous calculations it was confirmed that the exponent value of 0.5 is optimal for about 55 % of the systems and can thus be adopted as the default value for the VTPR-Poly model. The exponent value of 0.75 has also been fitted for many systems and is ideal for

approximately 27 % of the investigated systems. For other systems (approx. 24 %) the used exponent values were in the range of 0.4 – 1.0. Using the variable exponent values introduced in this work an accurate description for all investigated polymer systems was achieved, even for those for which other models showed a poor description. In this way, an important contribution to high accuracy prediction methods for polymer systems was made.

To compare the quality of the VTPR-Poly model to other successfully employed models, a comparison of results was subsequently carried out using the PC-SAFT model. In many systems, both models showed accurate and nearly identical descriptions of polymer systems. To achieve an accurate description the temperature and system dependent parameters of the PC-SAFT model had to be adjusted more often than for the VTPR-Poly model. It should be noted that only one exponent value was adjusted for the VTPR-Poly model for each system, which ensures an accurate description of such systems at different temperatures. Thereby, the VTPR-Poly model shows a strong predictive character. It should be pointed out that this results in a significant advantage for the everyday engineering practice, since the VTPR-Poly model can be used with little effort for the development and optimization of new processes.

In the course of this work the application area of the VTPR model has been significantly extended. It has been shown that the model can be successfully applied to various components and system classes without changing of the basic structure and basic parameters of the model. The high quality of parameters established in this work allows an accurate prediction of numerous electrolyte and polymer systems. The results demonstrate the universality and wide accurate prediction capability of the VTPR model, which makes the model especially suited for the use in process simulators and very attractive for as well scientific as technical thermodynamic calculations in various application areas.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] VCI, Branchenportät der deutschen chemisch-pharmazeutischen Industrie, (2013).
- [2] A. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, and A. Renken, Technische Chemie, *Weinheim, Wiley VCH* (2006).
- [3] T. Holderbaum and J. Gmehling, PSRK: Eine Zustandsgleichung zur Vorhersage von Dampf/Flüssig-Gleichgewichten bei mittleren und hohen Drücken, *Chemie Ing. Tech.* 63 (1991) 57–59.
- [4] T. Holderbaum and J. Gmehling, PSRK: A Group Contribution Equation of State Based on UNIFAC, *Fluid Phase Equilib.* 70 (1991) 251–265.
- [5] J. Ahlers and J. Gmehling, Development of an universal group contribution equation of state: I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng–Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 191 (2001) 177–188.
- [6] J. D. van der Waals, Over de continuïteit van den gas- en vloeistofoestand, Leiden, (1873).
- [7] O. Redlich and J. N. S. Kwong, On the Thermodynamics of Solutions. V. An Equation of State. Fugacities of Gaseous Solutions., *Chem. Rev.* 44 (1949) 233–244.
- [8] G. Soave, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state, *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203.
- [9] D.-Y. Peng and D. B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64.
- [10] M. Margules, Über die Zusammensetzung der gesättigten Dämpfe von Mischungen, *Akad. Wiss. Wien Math. Nat. Kl. Ila* 104 (1895) 1243.
- [11] G. M. Wilson, Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127–130.
- [12] R. L. Scott, Corresponding States Treatment of Nonelectrolyte Solutions, *J. Chem. Phys.* 25 (1956) 193.
- [13] H. Renon and J. M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [14] Aa. Fredenslund, R. L. Jones, and J. M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–1099.
- [15] A. Bondi, van der Waals Volumes and Radii, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441–451.

- 
- [16] A. Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids, and Glasses*, New York, J. Wiley & Sons (1968).
- [17] B. Schmid, Einsatz einer modernen Gruppenbeitragszustandsgleichung für die Synthese thermischer Trennprozesse, *Oldenburg* (2011).
- [18] U. Weidlich and J. Gmehling, A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE,  $h^E$ , and  $\gamma^\infty$ , *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1372–1381.
- [19] S. Horstmann, K. Fischer, and J. Gmehling, PSRK group contribution equation of state: revision and extension III, *Fluid Phase Equilib.* 167 (2000) 173–186.
- [20] A. Péneloux, E. Rauzy, and R. Fréze, A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes, *Fluid Phase Equilib.* 8 (1982) 7–23.
- [21] H. G. Rackett, Equation of state for saturated liquids, *J. Chem. Eng. Data* 15 (1970) 514–517.
- [22] J. Ahlers, Entwicklung einer universellen Gruppenbeitragszustandsgleichung, *Oldenburg* (2003).
- [23] N. Voros, S. Stamatakis, and D. Tassios, Effect of translation on the prediction of saturated densities of binary mixtures with a Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 96 (1994) 51–63.
- [24] K. Magoulas and D. Tassios, Thermophysical properties of n-Alkanes from C<sub>1</sub> to C<sub>20</sub> and their prediction for higher ones, *Fluid Phase Equilib.* 56 (1990) 119–140.
- [25] J. M. Nitsche, New applications of Kahl's VLE analysis to engineering phase behavior calculations, *Fluid Phase Equilib.* 78 (1992) 157–190.
- [26] L.-S. Wang and J. Gmehling, Improvement of the SRK equation of state for representing volumetric properties of petroleum fluids using Dortmund Data Bank, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3885–3892.
- [27] J. Ahlers and J. Gmehling, Development of an universal group contribution equation of state: I. Prediction of liquid densities for pure compounds with a volume translated Peng-Robinson equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 191 (2001) 177–188.
- [28] S. M. Walas, *Phase equilibria in chemical engineering*, London, Butterworth (1985).
- [29] J. Chen, K. Fischer, and J. Gmehling, Modification of PSRK mixing rules and results for vapor-liquid equilibria, enthalpy of mixing and activity coefficients at infinite dilution, *Fluid Phase Equilib.* 200 (2002) 411–429.
- [30] P. M. Mathias and T. W. Copeman, Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept, *Fluid Phase Equilib.* 13 (1983) 91–108.

- 
- [31] C. H. Twu, J. E. Coon, and J. R. Cunningham, A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation, *Fluid Phase Equilib.* 105 (1995) 49–59.
- [32] O. Noll, Analyse der Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von Reinstoffen und Mischungen unter Verwendung kubischer Zustandsgleichungen, *Oldenburg* (1998).
- [33] C. H. Twu, D. Bluck, J. R. Cunningham, and J. E. Coon, A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule, *Fluid Phase Equilib.* 69 (1991) 33–50.
- [34] C. H. Twu, J. E. Coon, and J. R. Cunningham, A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation, *Fluid Phase Equilib.* 105 (1995) 61–69.
- [35] K. Fischer and J. Gmehling, Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities, *Fluid Phase Equilib.* 121 (1996) 185–206.
- [36] J. Ahlers and J. Gmehling, Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 2. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Asymmetric Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 3489–3498.
- [37] A. Namiot, Rastvorimost gasov v vode, *Moskau, Nedra* (1991).
- [38] N. M. Rice, H. M. N. H. Irving, and M. A. Leonard, Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction) (IUPAC Recommendations 1993), *Pure Appl. Chem.* 65 (1993) 2373–2396.
- [39] J. Sechenov, *Nouv. Mem. Soc. Imp. Nat. Moscow*, 15 (1889) 203–274.
- [40] W. Yan, M. Topphoff, C. Rose, and J. Gmehling, Prediction of vapor-liquid equilibria in mixed-solvent electrolyte systems using the group contribution concept, *Fluid Phase Equilib.* 162 (1999) 97–113.
- [41] J. Li, M. Topphoff, K. Fischer, and J. Gmehling, Prediction of Gas Solubilities in Aqueous Electrolyte Systems Using the Predictive Soave-Redlich-Kwong Model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3703–3710.
- [42] E. Collinet and J. Gmehling, Prediction of phase equilibria with strong electrolytes with the help of the volume translated Peng-Robinson group contribution equation of state (VTPR), *Fluid Phase Equilib.* 246 (2006) 111–118.
- [43] DIPPR, Tables of Physical Thermodynamic Properties of Pure Compounds, *AIChE, New York* (1984).
- [44] A. Maryott and E. Smith, Table of dielectric constants of pure liquids, *United States Department of Commerce* (1951).
- [45] F. (Editor) Franks, in *Water: A Comprehensive Treatise, Plenum, New York 2* (1973).
- [46] J. Kiepe, S. Horstmann, K. Fischer, and J. Gmehling, Application of the PSRK Model for Systems Containing Strong Electrolytes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 6607–6615.

- 
- [47] R. Sander, Modeling atmospheric chemistry: interactions between gas-phase species and liquid cloud / aerosol particles, *Surv. Geophys.* 20 (1999) 1–31.
- [48] J. Nelder and R. Mead, A simplex method for function minimization, *Comput. J.* 7 (1965) 308–313.
- [49] A. Morachevskij, Termodinamika ravnovesiya zhidkost-par, *Leningrad* (1989).
- [50] E. Hala, J. Pick, V. Fried, and O. Vilim, Vapour-Liquid Equilibrium, 14, *Pergamon* (1968).
- [51] J. Kiepe, S. Horstmann, K. Fischer, and J. Gmehling, Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4393–4398.
- [52] A. Bondi, Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry, 60, *Washington, D. C., American Chemical Society* (1977) 118–149.
- [53] I. Prigogine and V. Mathot, Application of the Cell Method to the Statistical Thermodynamics of Solutions, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 49.
- [54] I. Prigogine, A. Bellemans, and V. Mathot, The Molecular Theory of Solutions, *Amsterdam* (1957).
- [55] P. J. Flory, R. A. Orwoll, and A. Vrij, Statistical Thermodynamics of Chain Molecule Liquids. I. An Equation of State for Normal Paraffin Hydrocarbons, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 3507–3514.
- [56] J. Holten-Andersen, P. Rasmussen, and Aa. Fredenslund, Phase equilibria of polymer solutions by group contribution. 1. Vapor-liquid equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1382–1390.
- [57] F. Chen, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen, Group-contribution Flory equation of state for vapor-liquid equilibria in mixtures with polymers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 875–882.
- [58] R. P. Danner and M. S. High, Handbook of Polymer Solution Thermodynamics, *Hoboken, NJ, USA, John Wiley & Sons, Inc.* (1993).
- [59] T. Oishi and J. M. Prausnitz, Estimation of Solvent Activities in Polymer Solutions Using a Group-Contribution Method, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17 (1978) 333–339.
- [60] P. J. Flory, Fifteenth Spiers Memorial Lecture. Thermodynamics of polymer solutions, *Discuss. Faraday Soc.* 49 (1970) 7.
- [61] D. Patterson, Free Volume and Polymer Solubility. A Qualitative View, *Macromolecules* 2 (1969) 672–677.
- [62] P. J. Flory, Thermodynamics of High Polymer Solutions, *J. Chem. Phys.* 10 (1942) 51.

- 
- [63] P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, (1953).
- [64] M. L. Huggins, Solutions of Long Chain Compounds, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 440.
- [65] E. L. Sørensen, W. Hao, and P. Alessi, Infinite dilution activity coefficients in poly(ethylene glycol), *Fluid Phase Equilib.* 56 (1990) 249–256.
- [66] G. M. Kontogeorgis, Aa. Fredenslund, and D. P. Tassios, Simple activity coefficient model for the prediction of solvent activities in polymer solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 362–372.
- [67] H. S. Elbro, Aa. Fredenslund, and P. Rasmussen, A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions, *Macromolecules* 23 (1990) 4707–4714.
- [68] C. Panayiotou and J. H. Vera, Statistical Thermodynamics of r-Mer Fluids and Their Mixtures, *Polym. J.* 14 (1982) 681–694.
- [69] M. S. High and R. P. Danner, Application of the group contribution lattice-fluid EOS to polymer solutions, *AIChE J.* 36 (1990) 1625–1632.
- [70] B.-C. Lee and R. P. Danner, Prediction of polymer-solvent phase equilibria by a modified group-contribution EOS, *AIChE J.* 42 (1996) 837–849.
- [71] M. S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 19–34.
- [72] M. S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations, *J. Stat. Phys.* 35 (1984) 35–47.
- [73] M. S. Wertheim, Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites, *J. Stat. Phys.* 42 (1986) 459–476.
- [74] G. Jackson, W. G. Chapman, and K. E. Gubbins, Phase equilibria of associating fluids of spherical and chain molecules, *Int. J. Thermophys.* 9 (1988) 769–779.
- [75] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids, *Fluid Phase Equilib.* 52 (1989) 31–38.
- [76] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, New Reference Equation of State for Associating Liquids, (1990) 1709–1721.
- [77] J. Gross and G. Sadowski, Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244–1260.
- [78] J. A. Barker and D. Henderson, Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2856.
- [79] J. A. Barker and D. Henderson, Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4714.

- 
- [80] J. Gross and G. Sadowski, Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 1084–1093.
- [81] I. A. Kouskoumvekaki, N. von Solms, T. Lindvig, M. L. Michelsen, and G. M. Kontogeorgis, Novel Method for Estimating Pure-Component Parameters for Polymers: Application to the PC-SAFT Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2830–2838.
- [82] A. Tihic, G. M. Kontogeorgis, N. von Solms, M. L. Michelsen, and L. Constantinou, A Predictive Group-Contribution Simplified PC-SAFT Equation of State: Application to Polymer Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 5092–5101.
- [83] V. Louli and D. Tassios, Vapor–liquid equilibrium in polymer–solvent systems with a cubic equation of state, *Fluid Phase Equilib.* 168 (2000) 165–182.
- [84] P. A. Rodgers, Pressure–volume–temperature relationships for polymeric liquids: A review of equations of state and their characteristic parameters for 56 polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 48 (1993) 1061–1080.
- [85] M. Li, L. Wang, and J. Gmehling, A Modified Mixing Rule for PSRK Model and Application for the Prediction of Vapor-Liquid Equilibria of Polymer Solutions, *Chin.J.Chem.Eng.* 12 (2004) 454–457.
- [86] L.-S. Wang, J. Ahlers, and J. Gmehling, Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 4. Prediction of Vapor–Liquid Equilibria of Polymer Solutions with the Volume Translated Group Contribution Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 6205–6211.
- [87] DDBST GmbH, DDBSP,  $g^E$ -Model-Parameter, 2011. .

## I. Anhang

Tabelle I-1 Angepasste und angewandte GLE („Gas-Lösungsmittel“) VTPR-Wechselwirkungsparameter für das VTPR-LIFAC-Modell

Gruppen		Gruppennummer		Wechselwirkungsparameter			Systeme zur Anpassung	Temperatur [K]	Anzahl der Daten	Rel. Abw. in $x_{\text{Gas}}$ [%]
				a [K]	b	c [1/K]				
<sup>1)</sup> CH <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	1	7	2975,0	90,672	-2,7988E-01	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> O	353,4	13	6,23
		7	1	1704,9	143,52	-4,1363E-01	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O			
CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	57	7	10201	-38,292	3,8460E-02	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O	Parameter wurden nach der Überprüfung aus [42] übernommen		
		7	57	-1848,2	12,270	-1,1590E-02				
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	56	7	1852,9	2,2201	1,1100E-03	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	273,15 – 534,15	827	15,11
		7	56	-1643,4	10,588	-1,0830E-02				
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	58	7	-503,96	-1,0566	6,0600E-03	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	273,15 – 477,59	78	2,47
		7	58	1488,4	0,3965	7,9000E-04				
N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	60	7	2210,7	-7,0804	7,3700E-03	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	Parameter wurden nach der Überprüfung aus [87] übernommen		
		7	60	-1877,1	12,930	-1,0980E-02				
H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	61	7	-228,81	-0,6266	1,8280E-02	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O	273,15 – 574,15	951	8,18
		7	61	-504,51	5,2818	-6,8600E-03				
SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	65	7	721,63	11,199	0	SO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	273,15 – 393,33	214	9,73
		7	65	-91,076	1,2411	0				

<sup>1)</sup> GLE-Parameter CH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O wurden nur für die untersuchten Systeme und Bedingungen angepasst und somit nicht universell auf andere Bedingungen anwendbar sind. Sehe Erläuterungen im Kapitel 4.5.

Tabelle I-2 Angepasste EGLE („Gas-Ion“) VTPR-LIFAC-Wechselwirkungsparameter

Gruppen		Gruppennummer		Wechselwirkungsparameter					Systeme zur Anpassung	Salzkonz. ( $x_{\text{Salz}}$ )	Temperatur [K]	Anzahl der Daten	Rel. Abw. in $x_{\text{Gas}}$ [%]	
				SR			MR							
				a [K]	b	c [1/K]	a	b						
CO <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	56	130	95,909	0,58051	0	0,81778	2,4694	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,009 - 0,068	313,1 - 433,05	758	6,2	
		130	56	114,41	-0,66223	0			CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub>	0,018 - 0,111	298,15 - 423,15			
								CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,018 - 0,097	298,15 - 473,15				
								CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NH <sub>4</sub> Cl	0,066 - 0,097	313,15 - 433,07				
CO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	56	137	480,19	-5,7061	0	0,79044	3,3814	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,018 - 0,035	313,11 - 433,15	193	5,6	
		137	56	4013,4	21,704	0			CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,035 - 0,067	313,14 - 433,15			
CO <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	56	139	252,62	-4,2697	0	-1,9329	-3,8327	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub>	0,000 - 0,111	298,15 - 423,15	172	6,0	
		139	56	534,05	4,2778	0								
CO <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	56	147	190,97	0,35470	0	-0,83828	-1,6957	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,018 - 0,035	313,15 - 433,15	443	5,8	
		147	56	141,78	-0,020460	0			CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,018 - 0,097	298,15 - 473,15			
CO <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	56	149	28,232	0,45453	0	-0,23701	-1,3656	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,009 - 0,068	313,1 - 433,05	186	4,8	
		149	56	-231,38	0,17503	0								
CO <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	56	153	510,52	-0,005430	0	-1,4041	-1,2357	CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NH <sub>4</sub> Cl	0,066 - 0,097	313,15 - 433,07	150	5,0	
		153	56	-856,39	3,0639	0			CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,035 - 0,067	313,14 - 433,15			

Fortsetzung Tabelle I–2 Angepasste EGLE („Gas-Ion“) VTPR-LIFAC-Wechselwirkungsparameter

Gruppen		Gruppennummer		Wechselwirkungsparameter					Systeme zur Anpassung	Salzkonz. ( $x_{\text{Salz}}$ )	Temperatur [K]	Anzahl der Daten	Rel. Abw. in $x_{\text{Gas}}$ [%]	
				SR			MR							
				a [K]	b	c [1/K]	a	b						
CH <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	1	130	-55,735	0	0	0,11580	0,66655	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,017 - 0,059	353,35	48	9,1	
		130	1	254,45	0	0			C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,017 - 0,059	353,35			
								C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,017 - 0,059	353,35				
								C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,017 - 0,059	353,35				
CH <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	1	147	1650,8	0	0	-0,14808	-0,26811	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,017 - 0,059	353,35	24	7,8	
		147	1	4702,9	0	0			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,017 - 0,059	353,35			
CH <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	1	149	-214,23	0	0	0,15861	-0,59605	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,017 - 0,059	353,35	24	10,4	
		149	1	899,92	0	0			C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,017 - 0,059	353,35			
CH <sub>4</sub>	Cl <sup>-</sup>	57	130	501,20	-3,0249	0	0,25722	3,8144	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,018 - 0,067	313,09 - 373,21	177	3,6	
		130	57	-457,17	-1,0507	0			CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-LiCl	0,043 - 0,126	313,09 - 353,28			
								CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,018 - 0,075	324,65 - 398,15				
CH <sub>4</sub>	Br <sup>-</sup>	57	136	-319,65	0	0	0,26586	1,0657	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-LiBr	0,018 - 0,083	313,17 - 353,22	77	2,2	
		136	57	-190,82	0	0			CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-KBr	0,043 - 0,083	313,15 - 353,22			
CH <sub>4</sub>	Na <sup>+</sup>	57	147	-303,43	-0,72919	0	0,01892	1,2168	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,018 - 0,075	324,65 - 398,15	51	3,5	
		147	57	235,00	-1,0660	0								
CH <sub>4</sub>	K <sup>+</sup>	57	149	26,310	-1,0404	0	0,08940	0,33910	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-KBr	0,043 - 0,083	313,15 - 353,22	117	2,0	
		149	57	-363,84	1,9745	0			CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,018 - 0,067	313,09 - 373,21			
CH <sub>4</sub>	Li <sup>+</sup>	57	151	-9,9544	0	0	0,22141	0,54892	CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-LiBr	0,018 - 0,083	313,17 - 353,22	86	2,9	
		151	57	-204,67	0	0			CH <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-LiCl	0,043 - 0,126	313,09 - 353,28			

Fortsetzung Tabelle I-2 Angepasste EGLE („Gas-Ion“) VTPR-LIFAC-Wechselwirkungsparameter

Gruppen	Gruppennummer	Wechselwirkungsparameter						Systeme zur Anpassung	Salzkonz. ( $x_{\text{Salz}}$ )	Temperatur [K]	Anzahl der Daten	Rel. Abw. in $x_{\text{Gas}}$ [%]	
		SR			MR								
		a [K]	b	c [1/K]	a	b							
O <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	58	147	222,83	1,6232	0	-2,9330	2,9568	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,002 - 0,101	273,19 - 318,54	252	3,0
		147	58	557,14	3,7083	0			O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,001 - 0,044	278,28 - 353,00		
O <sub>2</sub>	Mg <sup>2+</sup>	58	148	-325,39	-0,53091	0	-50,121	7,7996	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-MgSO <sub>4</sub>	0,002 - 0,050	278,08 - 318,19	146	8,7
		148	58	659,26	-0,53758	0			O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-MgCl <sub>2</sub>	0,002 - 0,090	278,00 - 318,19		
O <sub>2</sub>	K <sup>+</sup>	58	149	57,190	-1,1093	0	-2,5248	3,0809	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,001 - 0,014	278,15 - 318,16	115	3,6
		149	58	477,27	4,9486	0			O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,001 - 0,183	278,14 - 318,15		
O <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	58	130	210,85	3,9912	0	2,9104	-2,9314	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl	0,001 - 0,183	278,14 - 318,15	351	5,9
		130	58	1542,7	7,1690	0			O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,002 - 0,101	273,19 - 318,54		
O <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	58	137	-791,79	2772,3	0	5,2919	-5,9496	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,001 - 0,014	278,15 - 318,16	214	3,5
		137	58	2,4039	-8,5369	0			O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-MgSO <sub>4</sub>	0,002 - 0,050	278,08 - 318,19		
O <sub>2</sub>	Ca <sup>2+</sup>	58	139	-1555,0	10,070	0	-6,6563	8,0415	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,001 - 0,044	278,28 - 353,00	51	6,5
		139	58	2640,5	-4,0915	0			O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub>	0,002 - 0,071	278,15 - 318,15		
O <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	58	153	668,59	-0,72605	0	-3,2937	7,0543	O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,004 - 0,065	298,15 - 348,15	47	3,8
		153	58	598,14	-1,0317	0							

Fortsetzung Tabelle I-2 Angepasste EGLE („Gas-Ion“) VTPR-LIFAC-Wechselwirkungsparameter

Gruppen		Gruppennummer		Wechselwirkungsparameter					Systeme zur Anpassung	Salzkonz. ( $x_{\text{Salz}}$ )	Temperatur [K]	Anzahl der Daten	Rel. Abw. in $x_{\text{Gas}}$ [%]
				SR			MR						
				a [K]	b	c [1/K]	a	b					
N <sub>2</sub>	Cl <sup>-</sup>	60	130	715,24	0	0	-1,2984	4,0956	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,018 - 0,075	324,65 - 398,15	33	2,3
		130	60	89,914	0	0							
N <sub>2</sub>	Na <sup>+</sup>	60	147	-120,23	0	0	1,1286	3,0424	N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl	0,018 - 0,075	324,65 - 398,15	33	2,3
		147	60	-611,33	0	0							
H <sub>2</sub> S	Cl <sup>-</sup>	61	130	-532,01	-0,21827	0	-0,65842	0,98334	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O-NaCl	0,018 - 0,075	324,65 - 398,15	238	6,6
		130	61	419,98	0,50781	0							
H <sub>2</sub> S	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	133	-326,30	0,11852	0	-0,75003	1,1774	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O-NaNO <sub>3</sub>	0,050 - 0,097	313,15 - 393,17	59	3,3
		133	61	404,57	0,51829	0							
H <sub>2</sub> S	Na <sup>+</sup>	61	147	1921,7	-2,5661	0	0,87315	-1,1799	H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O-NaCl	0,052 - 0,097	313,15 - 393,15	297	5,2
		147	61	956,03	-1,3061	0			H <sub>2</sub> S-H <sub>2</sub> O-NaNO <sub>3</sub>	0,018 - 0,083	297,15 - 369,15		

Tabelle I-3 Angewandte R- und Q-Gruppenparameter [87] für das VTPR-LIFAC-Modell

Gruppe	Gruppennummer	Parameter	
		R <sub>k</sub>	Q <sub>k</sub>
<b>Lösungsmittelgruppen</b>			
CH <sub>2</sub>	1	0,920	1,5576
H <sub>2</sub> O	7	0,9011	1,2958
CO <sub>2</sub>	56	1,1292	1,1240
CH <sub>4</sub>	57	1,3	0,9820
O <sub>2</sub>	58	0,7330	0,8490
N <sub>2</sub>	60	0,8560	0,9300
H <sub>2</sub> S	61	1,2350	1,2020
SO <sub>2</sub>	65	1,3430	1,1640
<b>Ionen</b>			
Cl <sup>-</sup>	130	0,9861	0,9917
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	133	1,640	1,60
Br <sup>-</sup>	136	1,2331	1,151
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	137	1,3062	0,2332
Ca <sup>2+</sup>	139	1	1
Na <sup>+</sup>	147	3	3
Mg <sup>2+</sup>	148	1	1
K <sup>+</sup>	149	3	3
Li <sup>+</sup>	151	1	1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	153	3	3

Tabelle I-4 Angewandte LIFAC-MR-Wechselwirkungsparameter [87] für das VTPR-LIFAC-Modell

Gruppen		Gruppennummer		MR-Parameter	
				a	b
Cl <sup>-</sup>	CH <sub>2</sub>	130	1	0,2971	0,3430
Cl <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	130	7	0,1284	0,0196
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	133	7	0,0424	0,0158
Br <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O	136	7	0,0425	0,0326
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O	137	7	-0,3016	0,0558
Ca <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	139	7	-0,7894	-0,0491
Na <sup>+</sup>	CH <sub>2</sub>	147	1	-0,2057	0,1798
Na <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	147	7	-0,2571	-0,0239
Mg <sup>2+</sup>	H <sub>2</sub> O	148	7	-25,410	0,0085
K <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	149	7	-0,0015	-0,0300
Li <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	151	7	0,1640	-0,0480
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O	153	7	-0,3886	-0,0129
Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	139	130	0,6405	-0,5258
Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	147	130	0,2111	-0,0910
Na <sup>+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	147	133	0,0679	-0,1874
Na <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	147	137	0,0648	0,1095
Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	148	130	0,4852	1,5020
Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	148	137	-0,2157	4,6280
K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	149	130	0,1642	-0,2964
K <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	149	136	0,1183	0,1488
K <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	149	137	0,1969	-0,5866
Li <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	151	130	0,4753	-1,0150
Li <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	151	136	0,5445	-0,8004
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	153	130	0,0706	0,2356
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	153	137	-0,4386	3,4783

Tabelle I-5 Messdaten der untersuchten GLE-Systeme

T [K]	P [bar]	x Gas [-]
<b>System: Ethan-Wasser</b>		
353,25	0,47	0,000000
353,25	22,83	0,000312
353,25	45,73	0,000491
353,25	70,07	0,000639
353,25	95,43	0,000772
353,25	113,09	0,000845
353,25	125,34	0,000899
<b>System: Propan-Wasser</b>		
353,45	0,47	0,000000
353,45	6,40	0,000061
353,45	12,02	0,000123
353,45	17,87	0,000168
353,45	23,58	0,000191
353,45	27,22	0,000212

Tabelle I-6 Messdaten der untersuchten EGLE-Systeme

T [K]	P [bar]	x Gas [-]	x Salz [-]
<b>System: Ethan-Wasser-NaCl</b>			
353,45	0,46	0,000000	0,01733
353,45	14,99	0,000178	0,01733
353,45	40,76	0,000349	0,01733
353,45	81,51	0,000581	0,01733
353,45	95,10	0,000653	0,01733
353,45	111,02	0,000703	0,01733
353,45	121,35	0,000737	0,01733
353,35	0,40	0,000000	0,05937
353,35	21,80	0,000100	0,05937
353,35	41,83	0,000171	0,05937
353,35	58,52	0,000213	0,05937
353,35	79,45	0,000268	0,05937
353,35	106,33	0,000335	0,05937
353,35	126,73	0,000381	0,05937
<b>System: Ethan-Wasser-KCl</b>			
353,35	0,45	0,000000	0,01770
353,35	22,40	0,000261	0,01770
353,35	44,43	0,000467	0,01770
353,35	69,88	0,000617	0,01770
353,35	94,65	0,000714	0,01770
353,35	108,75	0,000772	0,01770
353,35	128,28	0,000840	0,01770
353,45	0,42	0,000000	0,05943
353,45	19,73	0,000142	0,05943
353,45	46,01	0,000305	0,05943
353,45	69,35	0,000398	0,05943
353,45	94,00	0,000458	0,05943
353,45	107,00	0,000492	0,05943
353,45	127,02	0,000522	0,05943

Fortsetzung Tabelle I-6 Messdaten der untersuchten EGLE-Systeme

T [K]	P [bar]	x Gas [-]	x Salz [-]
<b>System: Propan-Wasser-NaCl</b>			
353,35	0,48	0,000000	0,01750
353,35	8,51	0,000039	0,01750
353,35	10,89	0,000051	0,01750
353,35	14,31	0,000061	0,01750
353,35	18,03	0,000076	0,01750
353,35	21,11	0,000086	0,01750
353,35	27,02	0,000104	0,01750
353,45	0,42	0,000000	0,05940
353,45	6,64	0,000010	0,05940
353,45	9,22	0,000016	0,05940
353,45	12,57	0,000022	0,05940
353,45	17,38	0,000030	0,05940
353,45	22,00	0,000035	0,05940
353,45	28,03	0,000040	0,05940
<b>System: Propan-Wasser-KCl</b>			
353,45	0,49	0,000000	0,01762
353,45	5,03	0,000033	0,01762
353,45	7,59	0,000048	0,01762
353,45	10,31	0,000064	0,01762
353,45	15,22	0,000094	0,01762
353,45	23,66	0,000130	0,01762
353,45	27,30	0,000150	0,01762
353,45	0,43	0,000000	0,05943
353,45	7,05	0,000022	0,05943
353,45	11,22	0,000035	0,05943
353,45	16,32	0,000046	0,05943
353,45	20,76	0,000055	0,05943
353,45	24,50	0,000061	0,05943
353,45	27,34	0,000072	0,05943

Tabelle I-7 In den Berechnungen angewandte Polymere mit entsprechenden a- und b-Parameter

Bezeichnung	Polymer	Monomereinheit	molare Masse der Monomereinheit [g/mol]	a/ M [83] [(cm <sup>6</sup> ·bar/mol <sup>2</sup> )/(g/mol)]	b/ M [83] [(cm <sup>3</sup> /mol)/(g/mol)]
PBD	Polybutadien	$\left[ -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \right]_n$	54,09	94 253	1,05
PDMS	Polydimethylsiloxan	$\left( \text{Si} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \text{O} \begin{array}{c} \left( \text{Si} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \text{O} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \text{Si} \begin{array}{c}   \\ \text{---} \\   \end{array} \right)_n$	74,15	1 021 986	0,9968
LDPE	„low density“ Polyethylen	$\left( \begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{---C} & \text{---C---} \\   &   \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right)_n$	28,05	1 373 984	1,20
PEO	Polyethylenoxid	$\text{H} \left[ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \right]_n \text{O} \text{---} \text{H}$	44,05	2 278 342	0,95
PIB	Polyisobutylen	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{---CH}_2\text{---} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	44,10	2 307 400	1,09

Fortsetzung Tabelle I-7 In den Berechnungen angewandte Polymere mit entsprechenden a- und b-Parameter

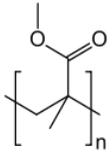
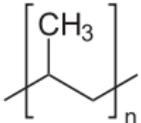
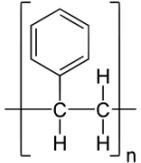
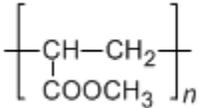
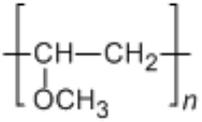
Bezeichnung	Polymer	Monomereinheit	molare Masse der Monomereinheit [g/mol]	a/M [(cm <sup>6</sup> ·bar/mol <sup>2</sup> )/(g/mol)]	b/M [(cm <sup>3</sup> /mol)/(g/mol)]
PMMA	Polymethylmethacrylat		100,12	1 277 496	0,84
PP	Polypropylen		42,08	1 292 409	1,24
PS	Polystyrol		105,15	1 315 409	0,95
PVAc	Polyvinylacetat		86,09	1 847 343	0,84
PVME	Polyvinylmethylether		57,07	1 219 650	0,98

Tabelle I-8 Mit dem VTPR-Poly-Modell beschriebene Polymersysteme und relative Abweichungen von experimentellen Daten bei unterschiedlichen Exponenten

System		molare Masse des Polymers [g/mol]	Temperatur [K]	altern. Exponent	mittlere relative Abweichung in P [%]	
Polymer	Lösungsmittel				altern. Exp.	Exp. E = 0,5
PBD	Benzol	200 000	296,65	0,75	15,2	34,1
PBD	Cyclohexan	250 000	333,15	0,75	1,1	27,6
PBD	Ethylbenzol	200 000	353,15	0,75	3,2	17,8
PBD	Ethylbenzol	200 000	373,15	0,75	4,6	23,9
PBD	Ethylbenzol	200 000	403,15	0,8	8,3	37,5
PBD	n-Butan	224 000	298,15	-	-	4,8
PBD	n-Butan	224 000	323,15	-	-	2,3
PBD	n-Butan	224 000	348,15	-	-	4,0
PBD	n-Pentan	250 000	333,15	-	-	4,7
PDMS	n-Octan	26 000	303,15	0,75	5,4	17,1
PDMS	n-Pentan	24 000	313,15	0,75	7,9	3,8
LDPE	1-Penten	76 000	423,65	-	-	3,8
LDPE	Cyclopentan	76 000	425,65	0,625	2,5	11,9
LDPE	n-Hexan	76 000	474,15	0,6	1,5	10,8
LDPE	i-Propylamin	76 000	427,15	0,4	2,8	10,9
LDPE	n-Octan	235 000	423,20	-	-	4,7
LDPE	n-Pentan	76 000	423,65	0,450	7,7	9,2
LDPE	p-Xylol	2 650	383,15	0,75	2,3	15,0
LDPE	Toluol	6 220	393,15	0,75	2,6	13,7

Fortsetzung Tabelle I-8 Mit dem VTPR-Poly-Modell beschriebene Polymersysteme und relative Abweichungen von experimentellen Daten bei unterschiedlichen Exponenten

System		molare Masse des Polymers [g/mol]	Temperatur [K]	altern. Exponent	mittlere relative Abweichung in P [%]	
Polymer	Lösungsmittel				altern. Exp.	Exp. E = 0,5
PEO	1-Propanol	300 000	393,20	0,625	7,2	17,1
PEO	2-Butanon	300 000	423,20	0,625	7,3	21,8
PEO	Aceton	170 000	321,35	-	-	46,4
PEO	Aceton	4 000 000	393,20	-	-	5,2
PEO	Benzol	5 700	318,85	-	-	1,1
PEO	Benzol	100 000	343,15	-	-	2,7
PEO	Chloroform	130 000	343,15	0,75	2,8	12,4
PEO	Chloroform	200 000	321,35	0,75	11,6	2,5
PEO	Ethylacetat	300 000	373,20	-	-	3,2
PEO	Toluol	5 200	372,98	-	-	3,2
PIB	Cyclohexan	50 000	311,15	-	-	3,1
PIB	i-Pentan	1 000 000	298,15	0,75	23,3	7,8
PIB	i-Pentan	1 000 000	308,15	0,75	10,9	3,1
PIB	n-Butan	1 000 000	298,15	-	-	5,9
PIB	n-Butan	1 000 000	308,15	-	-	2,8
PIB	n-Butan	1 000 000	319,65	-	-	6,2
PIB	n-Pentan	1 000 000	298,15	-	-	6,9
PIB	n-Pentan	1 000 000	308,15	-	-	6,1
PIB	n-Pentan	1 000 000	319,65	-	-	9,0

Fortsetzung Tabelle I-8 Mit dem VTPR-Poly-Modell beschriebene Polymersysteme und relative Abweichungen von experimentellen Daten bei unterschiedlichen Exponenten

System		molare Masse des Polymers [g/mol]	Temperatur [K]	altern. Exponent	mittlere relative Abweichung in P [%]	
Polymer	Lösungsmittel				altern. Exp.	Exp. E = 0,5
PMMA	1,2-Dichloroethan	10 900	323,15	-	-	5,2
PMMA	2-Butanon	19 700	321,65	0,625	2,9	9,7
PMMA	Benzol	200 000	383,20	-	-	4,8
PMMA	Ethylbenzol	10 000	398,15	-	-	2,9
PMMA	Methylacetat	125 000	323,15	-	-	6,0
PMMA	Toluol	19 770	321,65	-	-	4,9
PP	3-Pentanon	20 000	298,15	0,625	4,2	11,3
PP	3-Pentanon	20 000	318,15	0,625	4,9	14,8
PP	Tetrachlormethan	15 000	298,15	-	-	3,7
PS	1,4-Dioxan	10 920	323,15	-	-	2,1
PS	2-Butanon	290 000	298,15	-	-	2,6
PS	2-Butanon	290 000	321,65	-	-	3,2
PS	2-Butanon	290 000	343,15	-	-	2,6
PS	Aceton	18 000	321,35	0,625	4,8	17,6
PS	Benzol	63 000	288,15	-	-	4,2
PS	Benzol	63 000	318,15	-	-	2,7
PS	Benzol	63 000	333,15	-	-	0,9
PS	Cyclohexan	440 000	307,15	-	-	4,2
PS	Cyclohexan	440 000	317,15	-	-	3,5
PS	Ethylbenzol	19 200	398,15	-	-	1,8
PS	1-Propanol	167 000	313,20	-	-	4,5
PS	Toluol	290 000	298,15	-	-	2,6
PS	Toluol	290 000	333,15	-	-	1,9

Fortsetzung Tabelle I-8 Mit dem VTPR-Poly-Modell beschriebene Polymersysteme und relative Abweichungen von experimentellen Daten bei unterschiedlichen Exponenten

System		molare Masse des Polymers [g/mol]	Temperatur [K]	altern. Exponent	mittlere relative Abweichung in P [%]	
Polymer	Lösungsmittel				altern. Exp.	Exp. E = 0,5
PVAc	Aceton	45 000	298,15	0,75	1,6	3,1
PVAc	Aceton	45 000	308,15	0,75	1,7	3,4
PVAc	Aceton	45 000	318,15	0,75	2,4	3,6
PVAc	Benzol	158 000	313,15	0,75	3,5	8,2
PVAc	Benzol	158 000	333,15	0,75	5,7	13,3
PVAc	i-Butanol	110 000	313,2	-	-	2,7
PVAc	i-Butanol	110 000	333,2	-	-	2,2
PVAc	i-Butanol	110 000	353,2	-	-	3,3
PVAc	Ethylacetat	109 100	303,15	0,75	1,3	8,2
PVAc	Toluol	158 000	333,15	0,75	6,6	22,2
PVAc	Vinylacetat	150 000	303,15	0,75	2,6	17,3
PVME	Benzol	14 000	298,15	-	-	2,9
PVME	Ethylbenzol	115 000	398,15	0,75	2,2	14,6
PVME	m-Xylol	14 600	373,15	1,0	6,2	14,0
PVME	m-Xylol	14 600	398,15	1,0	2,0	12,6
PVME	o-Xylol	14 600	373,15	1,00	5,9	27,1
PVME	o-Xylol	14 600	398,15	1,00	5,1	20,2
PVME	Toluol	14 600	323,15	1,0	2,2	26,0
PVME	Toluol	14 600	343,15	1,0	4,8	24,5

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name Denis Krotov  
Geboren 20.04.1986 in Russland, Kurgan  
Staatsangehörigkeit Russische Föderation

---

### Beruflich-akademischer Werdegang

10/2008 – 12/2011 Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe  
„Computergestützte Entwicklung und Auslegung von Chemieanlagen“  
von Prof. Dr. J. Gmehling am Lehrstuhl für Technische Chemie

09/2005 – 08/2008 Staatliche Technische Universität Samara  
wissenschaftliche Hilfskraft  
am Lehrstuhl für Organische und petrochemische Technologie

---

### Akademische Ausbildung

seit 10/2008 Promotion an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
Arbeitsgruppe „Computergestützte Entwicklung und Auslegung von  
Chemieanlagen“ von Prof. Dr. J. Gmehling  
am Lehrstuhl für Technische Chemie

09/2003 – 06/2008 Studium an der Staatliche Technische Universität Samara, Russland  
Fachbereich: Chemische Verfahrenstechnik der organischen Stoffe  
Diplomarbeit zum Thema „Thermodynamik der Verdampfung der  
Phenylbenzolderivate“  
Abschluss: Diplom-Ingenieur

---

### Schulbildung

09/1993 – 06/2003 Allgemeinbildende Schule in Russland, Samara  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt,

- dass ich die vorliegende Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe,
- dass ich die vorliegende Dissertation weder in ihrer Gesamtheit noch in Teilen einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegt habe,
- dass ich die Leitlinien guter wissenschaftlicher Praxis an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg befolgt habe.

Oldenburg, 23.05.2014

---

Denis Krotov