

I Inhaltsverzeichnis

I Inhaltsverzeichnis

I

II Verzeichnis der Symbole und Einheiten

IV

1	Einleitung	1
2	Methoden zur Berechnung des realen Verhaltens von Mischungen	5
2.1	Grundlagen der Phasengleichgewichtsberechnung	5
2.2	g^E -Modelle	6
2.3	Gruppenbeitragsmethoden	7
2.3.1	UNIFAC (<i>UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient</i>)	9
2.3.2	Modified UNIFAC (Dortmund)	11
2.4	kubische Zustandsgleichungen	12
2.5	Gruppenbeitragszustandsgleichungen	14
2.5.1	Die Gruppenbeitragszustandsgleichung PSRK	15
2.5.2	Schwächen des PSRK-Modells	17
3	Die α -Funktion	19
3.1	Anforderungen an die α -Funktion	19
3.2	Generalisierung der Twu-Bluck-Cunningham-Coon- α -Funktion	22
4	Vorhersage des PvT-Verhaltens und kalorischer Größen reiner Stoffe mit kubischen Zustandsgleichungen	27
4.1	Flüssigkeitsdichten reiner Stoffe	27
4.1.1	Das Prinzip der Volumentranslation	28
4.1.2	Die VTPR-Zustandsgleichung	29
4.1.3	Die temperaturabhängige Volumentranslation – Das T-VTPR-Modell	35
4.2	Beschreibung des PvT-Verhaltens reiner Stoffe bei hohen Drücken	39
4.3	Beschreibung von Gemischdichten mit Zustandsgleichungen	42
4.4	Verdampfungsenthalpien reiner Stoffe	45

4.5 Wärmekapazitäten	47
5 Die Mischungsregeln	49
5.1 Die a-Mischungsregel	49
5.1.1 Der Vorteil der g^E -Mischungsregeln gegenüber klassischen Mischungsregeln	49
5.1.2 Die Ableitung der Huron-Vidal- g^E -Mischungsregel	51
5.1.3 Die g^E -Mischungsregeln MHV1 und PSRK	54
5.1.4 Weitere g^E -Mischungsregeln	57
5.1.5 Die Schwäche der PSRK- g^E -Mischungsregel	60
5.1.6 Die Li-Modifikation der PSRK- g^E -Mischungsregel	62
5.1.7 Die Ableitung einer verbesserten g^E -Mischungsregel	63
5.2 Die b-Mischungsregel	67
6 Test der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR	69
6.1 Alkan-Alkan-Systeme	69
6.2 Gas-Alkan-Systeme	72
6.3 Das System Kohlendioxid + Ethan	76
7 Berechnung thermodynamischer Gemischeigenschaften mit Zustandsgleichungen	81
7.1 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung	82
7.2 Exzessenthalpien	83
7.3 Exzessvolumina	84
7.4 Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme	85
8 Parameteranpassung für das VTPR-Modell	89
8.1 Datenbasis	92
8.2 Datenvorbereitung	92
8.2.1 Vorbereitung der VLE-Datenbasis	93
8.2.2 Vorbereitung der h^E - und γ^∞ -Datenbasis	94
8.3 Parameteroptimierung	95
8.4 Auswertung der Optimierung und Überprüfung der Parameter	96

9	Ergebnisse der Parameteranpassung für das VTPR-Modell	97
9.1	Alkane (CH ₂) mit nichtalkylierten Aromaten (ACH)	97
9.2	Alkane (CH ₂) mit Ketonen (CH ₂ CO)	101
9.3	Nichtalkylierte Aromaten (ACH) mit Ketonen (CH ₂ CO)	105
9.4	Weitere Anpassungsergebnisse	108
10	Berechnung chemischer Gleichgewichte am Beispiel der Ammoniak-Synthese	111
11	Erweiterung der Anwendungsbreite des VTPR-Modells auf Polymerlösungen	117
12	Zusammenfassung und Ausblick	123
13	Literatur	127
14	Anhang	131
Anhang A	kritische Daten und Twu- α -Funktionsparameter für die Peng-Robinson-Zustandsgleichung	131
Anhang B	Gruppenwechselwirkungsparameter für das VTPR-Modell	133
Anhang C	Erläuterungen zum Programm Paket VTPR	134
Anhang D	Lebenslauf	144