

# **I Inhaltsverzeichnis**

<b>I</b>	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>II</b>	<b>Verzeichnis der Symbole und Einheiten</b>	<b>IV</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Methoden zur Berechnung des realen Verhaltens von Mischungen</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen der Phasengleichgewichtsberechnung	5
2.2	$g^E$ -Modelle	6
2.3	Gruppenbeitragsmethoden	7
2.3.1	UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient)	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
<b>3</b>	<b>Die <math>\alpha</math>-Funktion</b>	<b>19</b>
3.1	Anforderungen an die $\alpha$ -Funktion	19
3.2	Generalisierung der Two-Block-Cunningham-Coon- $\alpha$ -Funktion	22
<b>4</b>	<b>Vorhersage des PvT-Verhaltens und kalorischer Größen reiner Stoffe mit kubischen Zustandsgleichungen</b>	<b>27</b>
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
<b>5</b>	<b>Die Mischungsregeln</b>	<b>49</b>
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
<b>6</b>	<b>Test der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR</b>	<b>69</b>
6.1	Alkan-Alkan-Systeme	69
6.2	Gas-Alkan-Systeme	72
6.3	Das System Kohlendioxid + Ethan	76
<b>7</b>	<b>Berechnung thermodynamischer Gemischeigenschaften mit Zustandsgleichungen</b>	<b>81</b>
7.1	Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung	82
7.2	Exzessenthalpien	83
7.3	Exzessvolumina	84
7.4	Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme	85
<b>8</b>	<b>Parameteranpassung für das VTPR-Modell</b>	<b>89</b>
8.1	Datenbasis	92
8.2	Datenvorbereitung	92
8.2.1	Vorbereitung der VLE-Datenbasis	93
8.2.2	Vorbereitung der $h^E$ - und $\gamma^\infty$ -Datenbasis	94
8.3	Parameteroptimierung	95
8.4	Auswertung der Optimierung und Überprüfung der Parameter	96

<b>9</b>	<b>Ergebnisse der Parameteranpassung für das VTPR-Modell</b>	<b>97</b>
9.1	Alkane ( $\text{CH}_2$ ) mit nichtalkylierten Aromaten (ACH)	97
9.2	Alkane ( $\text{CH}_2$ ) mit Ketonen ( $\text{CH}_2\text{CO}$ )	101
9.3	Nichtalkylierte Aromaten (ACH) mit Ketonen ( $\text{CH}_2\text{CO}$ )	105
9.4	Weitere Anpassungsergebnisse	108
<b>10</b>	<b>Berechnung chemischer Gleichgewichte am Beispiel der Ammoniak-Synthese</b>	<b>111</b>
<b>11</b>	<b>Erweiterung der Anwendungsbreite des VTPR-Modells auf Polymerlösungen</b>	<b>117</b>
<b>12</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>13</b>	<b>Literatur</b>	<b>127</b>
<b>14</b>	<b>Anhang</b>	<b>131</b>
Anhang A	kritische Daten und $\text{Twu-}\alpha$ -Funktionsparameter für die Peng-Robinson-Zustandsgleichung	131
Anhang B	Gruppenwechselwirkungsparameter für das VTPR-Modell	133
Anhang C	Erläuterungen zum Programmpaket VTPR	134
Anhang D	Lebenslauf	144