



Erweiterung der Gruppenbeitragsmethode  
Modified UNIFAC (Dortmund)  
zur Beschreibung und Vorhersage von Systemen  
mit ionischen Flüssigkeiten

Vom Fachbereich Chemie  
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
angenommene Dissertation

von

**Dipl.-Chem. Silke Nebig**  
geb. 16.11.1975 in Hannover

Oldenburg Mai 2010

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg in der Zeit von November 2004 bis Mai 2010 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Jürgen Gmehling  
Zweitgutachter: apl. Prof. Dr. Axel Brehm  
Tag der Disputation: 2. August 2010

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Jürgen Gmehling für die Themenstellung, sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit, für die gewährten Freiheiten, für seine Anregungen und Hinweise und für die Anfertigung des Erstgutachtens danken.

Herrn Prof. Dr. Axel Brehm danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Gmehling und ganz besonders Herrn Dr. Ryo Kato, Frau Dr. Teresa Sanz-Diez, Herrn Lars Brandt, Herrn Rainer Bölts, Herrn Michael Döker, Frau Ewa Bozek, Frau Inga Hahnenkamp und Herrn Helmut Stojek danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Arbeitsatmosphäre.

Den Mitarbeitern der LTP danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und die Bereitstellung der Geräte zur Durchführung der HPLC-Analytik.

Den Mitarbeitern der DDBST danke ich für die Bereitstellung der Dortmunder Datenbank, für ihre Hilfsbereitschaft und die geduldige Beantwortung von Fragen.

Frau Marlies Rundshagen und Herrn Dieter Neemeyer danke ich für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Von ganzem Herzen danke ich meiner lieben Familie und meinen lieben Freunden für ihre Unterstützung, ihr Verständnis und ihre aufmunternden Worte während meines gesamten Studiums.



*Meinem lieben Vater*



*So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muss sie für fertig erklären, wenn man nach der Zeit und den Umständen das Möglichste getan hat.*

*J. W. von Goethe, Italienische Reise, 16. März 1787*



# Inhaltsverzeichnis

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1</b>   | <b>Einleitung und Zielsetzung</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b>   | <b>Experimentelle Arbeiten</b>   | <b>8</b>  |
| <b>2.1</b> | <b>Ionische Flüssigkeiten</b>  | <b>8</b>  |
| 2.1.1      | Allgemeines  | 8         |
| 2.1.2      | Verwendete ionische Flüssigkeiten und Handhabung   | 8         |
| 2.1.3      | Dichten der verwendeten ionischen Flüssigkeiten  | 10        |
| <b>2.2</b> | <b>Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung</b>  | <b>10</b> |
| 2.2.1      | Bedeutung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung   | 10        |
| 2.2.2      | Messmethoden zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung                               | 11        |
| 2.2.3      | Ergebnisse und Diskussion der Messungen  | 16        |
| <b>2.3</b> | <b>Exzessenthalpien</b>  | <b>25</b> |
| 2.3.1      | Bedeutung von Exzessenthalpien   | 25        |
| 2.3.2      | Messmethode zur Bestimmung von Exzessenthalpien  | 26        |
| 2.3.3      | Ergebnisse und Diskussion der Messungen  | 28        |
| <b>2.4</b> | <b>Dampf-Flüssig-Gleichgewichte</b>  | <b>32</b> |
| 2.4.1      | Bedeutung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten  | 32        |
| 2.4.2      | Messmethoden zur Bestimmung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten  | 32        |
| 2.4.3      | Ergebnisse und Diskussion der Messungen  | 35        |
| <b>2.5</b> | <b>Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte</b>  | <b>37</b> |
| 2.5.1      | Bedeutung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten  | 37        |
| 2.5.2      | Messmethoden zur Bestimmung der ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten | 38        |
| 2.5.3      | Ergebnisse und Diskussion der Messungen  | 43        |
| <b>3</b>   | <b>Modified UNIFAC (Dortmund)</b>  | <b>48</b> |
| <b>3.1</b> | <b>Berechnung von Phasengleichgewichten</b>  | <b>48</b> |
| <b>3.2</b> | <b>Gruppenbeitragsmethoden</b>   | <b>50</b> |
| 3.2.1      | UNIFAC   | 51        |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 3.2.2      | Modified UNIFAC (Dortmund)   | 53         |
| <b>3.3</b> | <b>Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) zur Berechnung von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten</b> | <b>55</b>  |
| 3.3.1      | Einführung neuer Hauptgruppen zur Erweiterung der Parametermatrix  | 55         |
| 3.3.2      | Parameteranpassung   | 57         |
| <b>3.4</b> | <b>Ergebnisse der Vorhersage mit dem Modified UNIFAC (Dortmund)-Modell</b>   | <b>62</b>  |
| 3.4.1      | Vergleich der Vorhersage mit experimentellen Daten   | 62         |
| 3.4.2      | Vergleich der Vorhersage mit anderen Modellen  | 69         |
| <b>4</b>   | <b>COSMO-RS (Oldenburg)</b>  | <b>73</b>  |
| <b>4.1</b> | <b>Quantenchemische Modelle</b>  | <b>73</b>  |
| 4.1.1      | COSMO (Conductor-like Screening Model)   | 73         |
| 4.1.2      | COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents)  | 74         |
| 4.1.3      | COSMO-RS (Oldenburg)   | 76         |
| <b>4.2</b> | <b>Erstellen der COSMO-Dateien</b>   | <b>79</b>  |
| <b>4.3</b> | <b>Ergebnisse der Vorhersage mit dem COSMO-RS (OI) Modell</b>  | <b>81</b>  |
| 4.3.1      | Vergleich der Vorhersage mit experimentellen Daten und dem Modified UNIFAC (Dortmund) Modell   | 81         |
| <b>5</b>   | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>  | <b>100</b> |
| <b>6</b>   | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>105</b> |
| <b>7</b>   | <b>Anhang</b>  | <b>111</b> |
| 7.1        | Experimentell ermittelte Dichten ionischer Flüssigkeiten   | 111        |
| 7.2        | Experimentell ermittelte Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  | 112        |
| 7.3        | Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten dieser Arbeit mit Literaturdaten  | 123        |
| 7.4        | Selektivitäten und Kapazitäten bei unendlicher Verdünnung  | 127        |

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>7.5</b> | <b>Experimentell ermittelte Exzessenthalpien</b>  | <b>130</b> |
| <b>7.6</b> | <b>Experimentell ermittelte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte</b>  | <b>141</b> |
| <b>7.7</b> | <b>Experimentell ermittelte Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte</b>  | <b>150</b> |
| <b>7.8</b> | <b>Zur Parameteranpassung verwendete Datenbasis</b>   | <b>152</b> |
| <b>7.9</b> | <b>Inkrementierungslisten und Gruppenwechselwirkungsparameter für Modified UNIFAC (Dortmund) und UNIFAC</b> | <b>153</b> |



# Symbole und Abkürzungen

## Lateinische Symbole

|               |   |  |
|---------------|---|--|
| $a$           | -   | Steigung   |
| $a_{eff}$     | $\text{\AA}^2$                              | Effektive Kontaktfläche eines Oberflächensegmentes im COSMO-RS-Ansatz                |
| $a_{nm}$      | K   | Wechselwirkungsparameter der UNIFAC- /Modified UNIFAC (Dortmund)-Gleichung           |
| $b_{nm}$      | -   | Wechselwirkungsparameter der Modified UNIFAC (Dortmund)-Gleichung                    |
| $c$           | $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ | molare Wärmekapazität  |
| $c_{nm}$      | $\text{K}^{-1}$                             | Wechselwirkungsparameter der Modified UNIFAC (Dortmund)-Gleichung                    |
| $f$           | kPa   | Fugazität  |
| $F$           | $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$           | Trägergasstrom   |
| $F$           | -   | Zielfunktion   |
| $F_i$         | -   | Oberflächenanteil/ Molanteil der Komponente $i$ (UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund)) |
| $g$           | -   | Gewichtungsfaktor  |
| $g$           | $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$              | molare Gibbsche Enthalpie  |
| $h$           | $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$              | molare Enthalpie   |
| $K_i$         | -   | Verteilungskoeffizient der Komponente $i$  |
| $k_i$         | -   | Kapazität der Komponente $i$   |
| $m$           | g   | Masse  |
| $M$           | $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$              | molare Masse   |
| $\dot{n}_i$   | $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$              | Molenstrom der Komponente $i$  |
| $n_i$         | mol   | Molmenge der Komponente $i$  |
| $P$           | Pa  | Gesamtdruck  |
| $P_{Heizung}$ | $\mu\text{W}$                               | Heizleistung   |
| $P_i^S$       | Pa  | Sättigungsdampfdruck der Komponente $i$  |
| $Poy_i$       | -   | Poynting-Faktor der Komponente $i$   |
| $q_i$         | -   | relative van der Waalsche Oberfläche einer Komponente $i$                            |
| $Q_k$         | -   | relative van der Waalsche Oberfläche einer Strukturgruppe $k$                        |
| $r_i$         | -   | relatives van der Waalsches Volumen einer Komponente $i$                             |
| $R_k$         | -   | relatives van der Waalsches Volumen einer Strukturgruppe $k$                         |
| $R$           | $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ | allgemeine Gaskonstante  |
| $S_{ij}$      | -   | Selektivität für die Komponenten $i$ und $j$   |
| $T$           | K   | absolute Temperatur  |

|             |                             |  |
|-------------|-----------------------------|--|
| $V_i$       | -                           | Volumenanteil/ Molanteil der Komponente $i$ (UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund)) |
| $\dot{V}_i$ | $\text{cm}^3 \text{h}^{-1}$ | Volumenstrom der Komponente $i$  |
| $V_N$       | $\text{cm}^3 / \text{g K}$  | Spezifisches Nettoretentionsvolumen  |
| $V_g$       | $\text{cm}^3$               | Dampfraum in der Messzelle   |
| $x_i$       | -                           | Molanteil der Komponente $i$ in der flüssigen Phase                              |
| $y_i$       | -                           | Molanteil der Komponente $i$ in der Dampf-/Gasphase                              |

## Griechische Symbole

|                  |  |  |
|------------------|--|--|
| $\alpha$         | -  | Trennfaktor  |
| $\alpha$         | -  | Konstante zur Berechnung der elektrostatischen Paarwechselwirkungsenergie im COSMO-RS-Ansatz |
| $\beta, \lambda$ | -  | Anpassbare Faktoren im kombinatorischen Term COSMO-RS (OI)                                   |
| $\varepsilon$    | $\text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$ | Dielektrizitätskonstante   |
| $\gamma_i$       | -  | Aktivitätskoeffizient der Komponente $i$   |
| $\Gamma$         | -  | Gruppenaktivitätskoeffizient   |
| $\Delta$         | -  | Differenzwert einer thermodynamischen Größe  |
| $\zeta$          |  | willkürliches Konzentrationsmaß  |
| $\nu$            | $\text{Hz [1/s]}$                        | Frequenz   |
| $\nu_k$          | -  | Anzahl der Strukturgruppen von Typ $k$   |
| $\rho$           | $\text{kg m}^{-3}$                       | Dichte   |
| $\sigma$         | $\text{e}/\text{\AA}^2$                  | Abschirmungsladungsdichte eines Cosmo-Segmentes  |
| $\sigma_{hb}$    | $\text{e}/\text{\AA}^2$                  | Wasserstoffbrückenbindungsparameter  |
| $\varphi_i$      | -  | Fugazitätskoeffizient der Komponente $i$   |
| $\Psi_{nm}$      | -  | UNIFAC-Parameter   |

## Indizes (tiefgestellt)

|                |  |
|----------------|--|
| 1,2            | Bezeichnung der Komponenten im System        |
| <i>acc</i>     | Akzeptor                                     |
| <i>don</i>     | Donor  |
| <i>hb</i>      | Wasserstoffbrückenbindung (hydrogen bonding) |
| <i>He</i>      | Helium                                       |
| <i>i, j, k</i> | Bezeichnung der Komponenten im System        |
| <i>in</i>      | eintretend                                   |
| <i>out</i>     | austretend                                   |

|              |                         |
|--------------|-------------------------|
| <i>S</i>     | Ensemble/ System        |
| <i>sol/v</i> | Solvent (Lösungsmittel) |

### Indizes (hochgestellt)

|          |                         |
|----------|-------------------------|
| <i>C</i> | kombinatorischer Anteil |
| <i>E</i> | Extraktphase            |
| <i>E</i> | Exzessanteil            |
| <i>0</i> | Standardzustand         |
| <i>L</i> | flüssige Phase          |
| <i>R</i> | Raffinatphase           |
| <i>R</i> | Restanteil              |
| <i>s</i> | Sättigungszustand       |
| <i>V</i> | Dampfphase              |

### Sonderzeichen

|          |                                 |
|----------|---------------------------------|
| –        | partielle Größe                 |
| $\infty$ | Wert bei unendlicher Verdünnung |

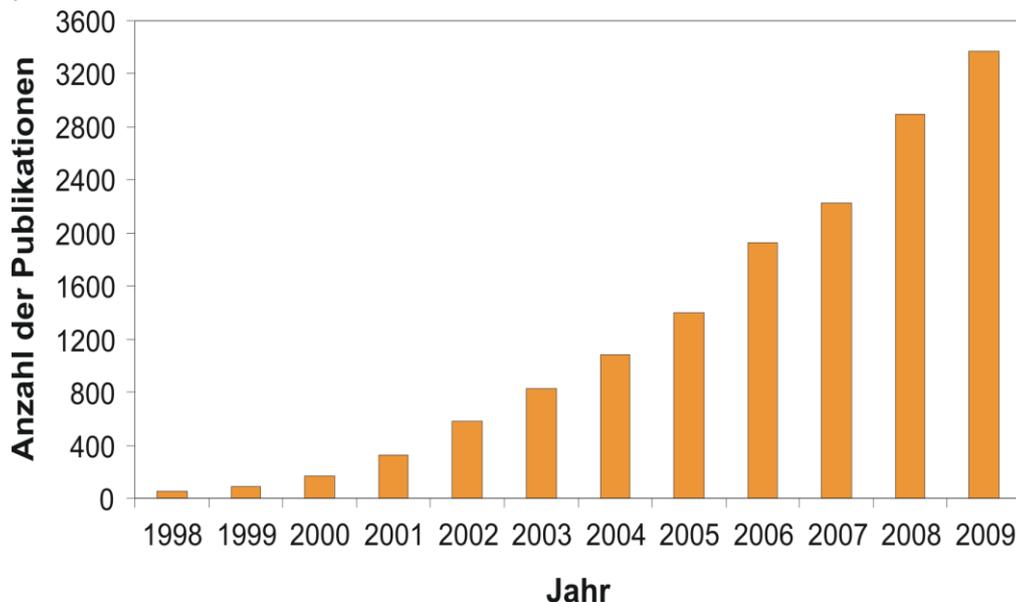
### Abkürzungen

|            |  |
|------------|--|
| <i>AZD</i> | Azeotrope Daten  |
| <i>DDB</i> | Dortmunder Datenbank                                     |
| <i>LLE</i> | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (Liquid-Liquid Equilibria) |
| <i>SLE</i> | Fest-Flüssig-Gleichgewicht (Solid-Liquid Equilibria)     |
| <i>VLE</i> | Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (Vapor-Liquid Equilibria)    |



# 1 Einleitung und Zielsetzung

In den letzten Jahren konnte ein deutlich wachsendes akademisches und industrielles Interesse an den thermodynamischen Eigenschaften von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten verzeichnet werden. Dieses lässt sich wohl nicht zuletzt auf den Wunsch nach einer nachhaltigen und grünen Chemie zurückführen, denn aufgrund des geringen Dampfdrucks ionischer Flüssigkeiten kommt es bei ihrer Handhabung als Lösungsmittel in der industriellen Anwendung zu keinerlei Emission. Sie bieten zudem den Vorteil, dass sich verdampfbare Substanzen relativ leicht und somit energiesparend von ihnen abtrennen lassen. Hinsichtlich ihrer einzigartigen Material- und Lösungsmitelegenschaften besitzen ionische Flüssigkeiten ein erhebliches Potenzial, herkömmliche organische Lösungsmittel in verschiedenen chemischen Prozessen zu ersetzen [1,2,3,4,5,6]. So zeichnen sie sich durch eine hohe Löslichkeit für anorganische, organische und metallorganische Substanzen aus und verfügen aufgrund ihres ionischen Charakters über eine gute elektrische Leitfähigkeit. Darüber hinaus sind ionische Flüssigkeiten über einen weiten Temperaturbereich flüssig, der für die verschiedenen ionischen Flüssigkeiten eine Spanne von 75 °C bis 300 °C umfassen kann, und besitzen zudem einen niedrigen Schmelzpunkt, der definitionsgemäß unter 100 °C liegt [7]. Alle diese Eigenschaften befürworten nicht nur einen Einsatz als Lösungsmittel in der organischen Synthese, wie beispielsweise für zweiphasige Reaktionen, sondern auch die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als selektiven Zusatzstoff in thermischen Trennprozessen.

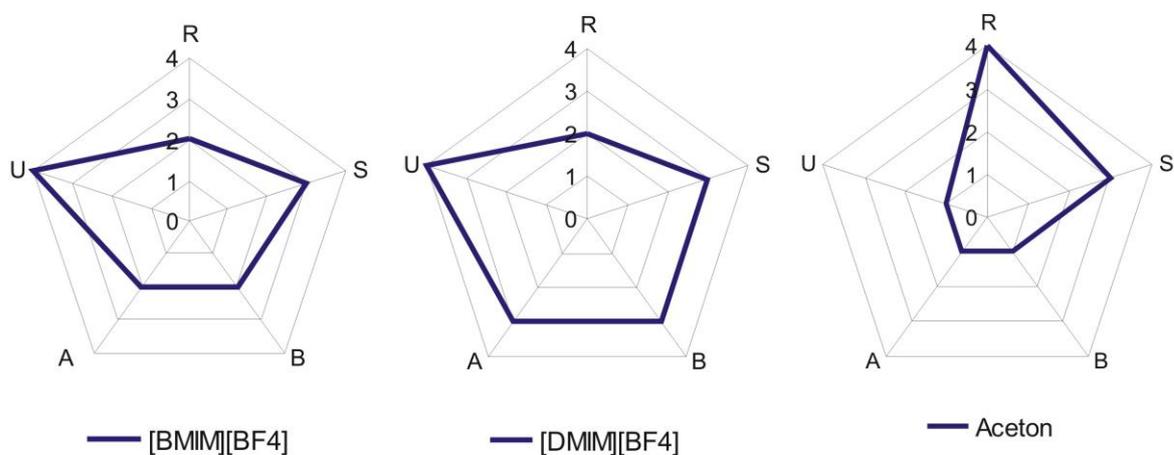


**Abbildung 1-1** Anzahl der Publikationen, die den Ausdruck „ionic liquid“ oder „ionic liquids“ im Titel, in der Zusammenfassung oder als Schlagwort beinhalten, ermittelt durch ISI web of science (25.02.2010) als Funktion der Zeit.

Das allgemein stark anwachsende Interesse an ionischen Flüssigkeiten, welche zu Anfang wohl doch eher als Laborkuriositäten angesehen wurden [8], wird besonders deutlich, wenn man die ansteigende Zahl an Publikationen zu diesem Thema in den vergangenen zwölf Jahren betrachtet (siehe Abbildung 1–1). Allein im letzten Jahr waren es über 3300 Veröffentlichungen, was mit durchschnittlich rund 60 Veröffentlichungen pro Woche etwas über der Anzahl an Publikationen im gesamten Jahr 1998 entspricht.

Es stellt sich die Frage, ob ionische Flüssigkeiten wirklich so „grün“ sind wie wir uns das von ihnen erhoffen. Ob sich ionische Flüssigkeiten wirklich dem Forschungsbereich der „green chemistry“ zuordnen lassen, lässt sich jedoch nicht so leicht beantworten, da es derzeit hinsichtlich ihrer Toxizität nur wenige Untersuchungsergebnisse gibt. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass ionische Flüssigkeiten aufgrund ihres geringen Dampfdrucks nur begrenzte Einwirkungen auf die Umwelt und die menschliche Gesundheit nehmen können [9]. Doch obwohl sich ionische Flüssigkeiten kaum verdampfen lassen und demnach nicht zur Luftverschmutzung beitragen, ist bei industriellem Einsatz zu bedenken, dass viele von ihnen wasserlöslich sind und sich somit auf diesem Weg in der Natur und in höheren Organismen anreichern können. Welchen Einfluss sie dann auf das wässrige Ökosystem sowie auf Pflanzen, Bakterien, Pilze, Tiere und den Menschen nehmen können, ist derzeit noch unklar [10].

Jastorff und Mitarbeiter führten am Beispiel zweier ausgewählter ionischer Flüssigkeiten (1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  und 1-Decyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat  $[\text{DMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ ) und einem herkömmlichen Lösungsmittel (Aceton) eine vergleichende Umweltrisikoprüfung durch [11].



**Abbildung 1-2** Fünf-dimensionales Risikoprofil (entnommen vom VCH: Multiphase Homogeneous Catalysis, 2005, Seite 597)

Sie untersuchten die verschiedenen chemischen Substanzen hinsichtlich fünf (öko-)toxikologischer Risikoindikatoren (Freisetzung (Release R), räumlich-zeitliche Reichweite (Spatiotemporal range S), Bioakkumulation (Bioaccumulation B), biologische Aktivität (Biological activity A) und Unsicherheit (Uncertainty U)). Jeder von ihnen ist in eine qualitative Skala von 1 bis 4 (1 = sehr niedriges Risiko, 4 = sehr hohes Risiko) eingeteilt (siehe Abbildung 1-2). Des Weiteren wurde an der University of Notre Dame am Department of Biological Sciences eine Auswahl von zehn ionischen Flüssigkeiten hinsichtlich ihrer Mutagenität mit Hilfe des Ames-Tests untersucht [12]. Keine der auf den Kationen Imidazolium, Pyridinium und quaternären Ammonium basierenden ionischen Flüssigkeiten verursachte einen Rasterschub oder eine Missense-Mutation. Nur einige der getesteten Imidazolium enthaltenden ionischen Flüssigkeiten (1-Butyl-3-methylimidazoliumbromid und 1-Octyl-3-methylimidazoliumbromid) zeigten bei hoher Dosierung mögliche Tendenzen zur Mutagenität, nach den von der USEPA (United States Environmental Protection Agency) aufgestellten Kriterien zur Klassifikation sind diese ionischen Flüssigkeiten jedoch nicht als mutagen anzusehen.

In anderen Arbeiten wurde der Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf das wässrige Ökosystem untersucht. Bei Untersuchungen der toxischen Wirkung von 15 ionischen Flüssigkeiten verschiedener Anionen und Kationen auf Zebrafische zeigte sich bei einigen der untersuchten Substanzen, dass sie eine höhere Toxizität als viele herkömmlich verwendete Lösungsmittel besitzen [13].

Das Forschungsgebiet ionischer Flüssigkeiten ist immer noch in der Entwicklungsphase und obwohl es vielfältige potenzielle Anwendungsmöglichkeiten gibt,

**Tabelle 1.1** Übersicht industrieller Anwendungen [9]

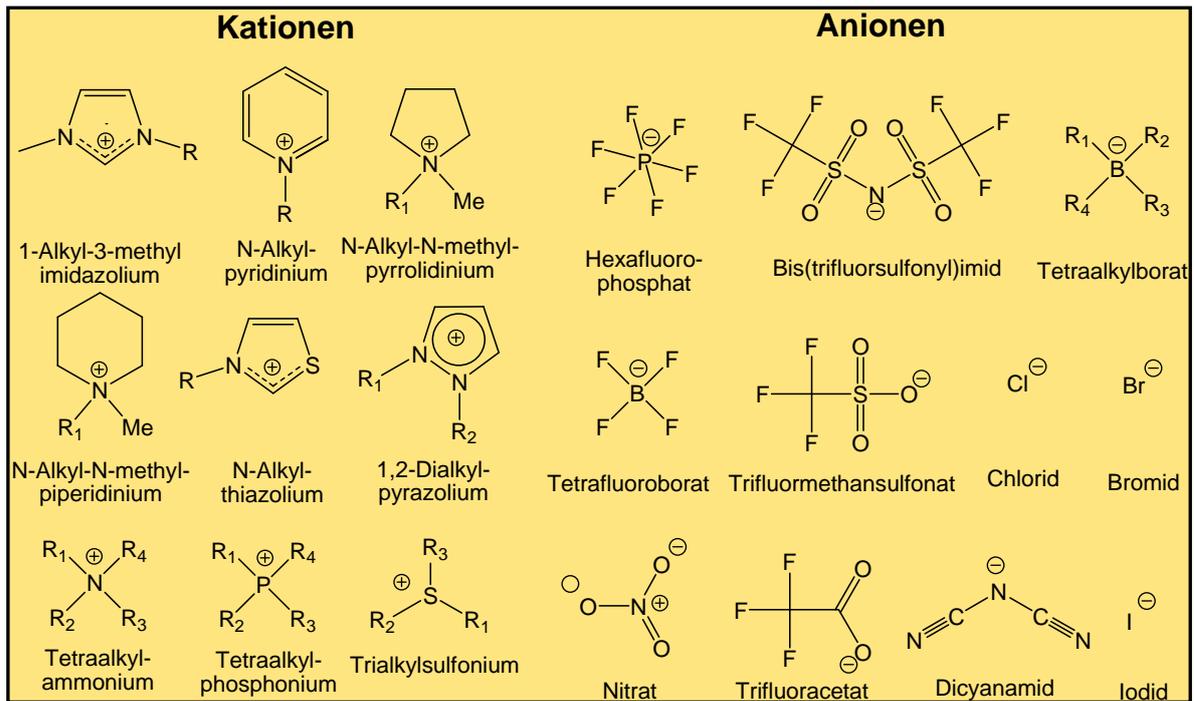
| <b>Unternehmen</b>   | <b>Verfahren</b>                | <b>IL fungiert als ...</b> | <b>Größenordnung</b> |
|----------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------|
| BASF                 | Säurefänger                     | Zusatzstoff                | kommerziell          |
| Eastman Chemical     | Produktion von 2,5-Dihydrofuran | Katalysator                | kommerziell bis 2004 |
| BASF                 | Chlorierung                     | Lösemittel                 | kommerziell          |
| Eli Lilly            | Etherspaltung                   | Katalysator/Reagens        | Pilotanlage          |
| Degussa              | Hydrosilylierung                | Lösemittel                 | Pilotanlage          |
| Arkema               | Fluorierung                     | Lösemittel                 | Pilotanlage          |
| IFP                  | Olefin-Dimerisierung            | Lösemittel                 | Pilotanlage          |
| Chevron Phillips     | Olefin-Oligomerisation          | Katalysator                | Pilotanlage          |
| BASF                 | Extraktivdestillation           | Extraktionsmittel          | Pilotanlage          |
| University of Twente | Extraktion                      | Extraktionsmittel          | Pilotanlage          |
| Scionix              | Galvanisierung                  | Elektrolyt                 | Pilotanlage          |
| Degussa              | Compatibilizer                  | Performance Additiv        | kommerziell          |
| Ioitec/Wandres       | Reinigungsfluid                 | Performance Additiv        | kommerziell          |
| Air Products         | Speicher für Gase               | Flüssigspeicher            | Pilotanlage          |
| Linde                | Gasverdichtung                  | „flüssiger Kolben“         | Pilotanlage          |

sind derzeit nur wenige industrielle Anwendungen bekannt. Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über Pilotanlagen und industrielle Anwendungen ionischer Flüssigkeiten [9]. Eine der populärsten kommerziellen industriellen Anwendungen ist der seit 2002 arbeitende BASIL™-Prozess der BASF [14]. BASIL™ steht dabei für „Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids“. Bei diesem neuen Produktionsverfahren zur Darstellung von Alkoxyphenylphosphinen wird 1-Methylimidazol, unter Bildung der ionischen Flüssigkeit 1-Methylimidazoliumchlorid, als Säurefänger für den freigesetzten Chlorwasserstoff eingesetzt. Dieses birgt gegenüber den herkömmlich verwendeten tertiären Aminen, wie z. B. Triethylamin, viele Vorteile. Triethylamin bildet zusammen mit einer Säure ein festes Salz, was dazu führt, dass das Reaktionsgemisch als Suspension vorliegt. Aufgrund der somit erhöhten Viskosität lässt sich das Gemisch nur schwer durchmischen und es kann zu punktuellen Überhitzungen im verwendeten Rührkessel kommen. Das 1-Methylimidazoliumchlorid hingegen besitzt einen Schmelzpunkt von 75 °C und bildet mit dem Produkt ein flüssiges zweiphasiges System. Neben der leichteren Abtrennung des Produkts bietet dieses Verfahren noch weitere Vorzüge. Sowohl die Ausbeute als auch der Raum-Zeit-Umsatz können durch den Einsatz von 1-Methylimidazol und durch die Umstellung von einem Rührkessel im Kubikmeter-Maßstab auf einen daumengroßen, kontinuierlich betriebenen Minireaktor wesentlich erhöht werden (Erhöhung der Ausbeute von 50% auf 98% und des Raum-Zeit-Umsatzes von  $8 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$  auf  $690000 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ ).

Im Jahre 1996 wurde von der Firma Eastman Chemical ein Isomerisierungsprozess zur Darstellung von 2,5-Dihydrofuran eingeführt. Katalysiert wurde diese Reaktion unter Verwendung eines Katalysatorsystems bestehend aus einem Trialkylzinniodid als Lewissäure und einem Tetraalkylphosphoniumiodid, bei dem es sich um eine Lewis-basische ionische Flüssigkeit handelt [15,16,17]. Die Anlage, bestehend aus drei kontinuierlich betriebenen Rührkesselreaktoren, einem Wischfilm-Verdampfer, einer Destillationsanlage und einem kontinuierlich im Gegenstrom betriebenen Flüssig-Flüssig-Extraktor zur Rückgewinnung des Katalysators, wurde von 1996 bis 2004 betrieben [18].

Ionische Flüssigkeiten eignen sich für eine große Bandbreite von azeotropen Systemen als Entrainer [19,20]. Speziell dann, wenn Wasser eine der Komponenten des Azeotrops ist, können durch sie hohe Trennfaktoren erreicht werden. Hierzu wurde von der BASF in einer Pilotanlage ein Extraktivdestillations-Prozess für drei Monate kontinuierlich betrieben [21].

An der University of Twente wurde in einer Pilotanlage die Extraktion von Toluol aus einem Gemisch von Toluol und Heptan mit Hilfe der ionischen Flüssigkeit Methylbutylpyridiniumtetrafluoroborat durchgeführt. Die verwendete Extraktionseinheit bestand aus einer Drehscheibenkolonne mit einem Innendurchmesser von 60 mm, 40 Rührscheiben und einer aktiven Gesamthöhe von 1800 mm [9].



**Abbildung 1-3** Häufig verwendete Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten

Für die Überführung von Prozessen und Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten aus dem Labor in den industriellen Maßstab ist das zuverlässige Wissen um das Phasengleichgewichtsverhalten von binären und höheren Systemen mit ionischen Flüssigkeiten unabdingbar. Diese Kenntnis wird ebenfalls benötigt, um die richtige Auswahl aus der Vielzahl der ionischen Flüssigkeiten, welche sich durch die große Anzahl verschiedenster Anionen, Kationen, Alkylreste und funktioneller Gruppen ergibt, für ein entsprechendes Problem zu treffen. Abbildung 1-3 zeigt die am häufigsten verwendeten Kationen und möglichen Anionen.

Für die problemorientierte Auswahl der am besten geeigneten ionischen Flüssigkeit wäre eine breit anwendbare und zuverlässige Vorausberechnungsmethode wünschenswert. Voraussetzung für die Entwicklung eines geeigneten und zuverlässigen prädiktiven Modells zur Beschreibung aller auftretenden Phasengleichgewichte ist eine umfangreiche experimentelle Datenbasis. Für Systeme mit ionischen Flüssigkeiten stehen derzeit nur wenige thermodynamische Daten zur Verfügung, so dass systematische experimentelle Arbeiten unumgänglich sind.

Verschiedene Arbeitsgruppen beschäftigen sich seit wenigen Jahren mit der Messung verschiedener Phasengleichgewichte, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und Exzessenthalpien und der Entwicklung von Modellen zur Beschreibung der experimentellen Daten von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten.

Ein Beispiel hierfür findet sich in den Arbeiten einer Forschungsgruppe der University of Notre Dame am Department of Chemical and Biomolecular Engineering, welche die QSPR-Methode (Quantitative structure-property relationship) zur Be-

schreibung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung verwendet [22]. Bei dieser Methode wird versucht, anhand einer geringen Anzahl von Komponenten eine quantitative Beziehung zwischen einer bestimmten Eigenschaft, in diesem Fall dem Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und der molekularen Struktur zu finden und mit dieser Kenntnis eine Vorhersage dieser Eigenschaft für andere Komponenten zu ermöglichen. In weiteren Arbeiten dieser Forschungsgruppe wurden das NRTL (non-random two liquid)-Modell, das UNIQUAC (universal quasi-chemical)-Modell und das eNRTL (Elektrolyt NRTL)-Modell bezüglich ihrer Vorhersagefähigkeit von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (*LLE*) von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten untersucht [23]. Zur Beschreibung von experimentellen Fest-Flüssig-Gleichgewichten ionischer Flüssigkeiten wurde neben UNIQUAC und NRTL-Modellen auch die Wilson-Gleichung angewandt [24,25,26]. Ein anderer Ansatz zur Korrelation von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten ionischer Flüssigkeiten wurde von Sousa und Rebelo vorgeschlagen. Sie verwenden aufgrund der Ähnlichkeit der *LLE*-Phasendiagramme von Polymerlösungen und Lösungen ionischer Flüssigkeiten ein „polymer-like“  $g^E$ -Modell, bei dem es sich um eine empirisch modifizierte Form der Flory-Huggins-Gittertheorie handelt [27,28,29]. In den Arbeiten von Liu et al. wird ebenfalls ein Gitter-Modell zur Beschreibung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten verwendet [29]. Eine weitere Möglichkeit zur Vorhersage der thermophysikalischen Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten stellt das quantenchemische Modell COSMO-RS [30] dar. Für die Vorhersage der Aktivitätskoeffizienten werden nur strukturelle Informationen des Moleküls benötigt. Obgleich die Resultate mit COSMO-RS in einigen Fällen sehr erfolgversprechend aussehen, können auch deutliche Abweichungen von den experimentellen Daten beobachtet werden [31].

In vorangegangenen Arbeiten im Arbeitskreis von Professor Gmehling konnte ebenfalls gezeigt werden, dass sich ternäre Systeme mit ionischen Flüssigkeiten bei Kenntnis der binären Randsysteme mit Hilfe von  $g^E$ -Modellen, wie dem UNIQUAC-Modell beschreiben lassen [32], und sich ferner auch die Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund) eignen, das thermodynamische Verhalten von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten zu beschreiben [33].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte der Anwendungsbereich der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) durch die Einführung von Hauptgruppen und Untergruppen für verschiedene Anionen und Kationen und der Anpassung von Gruppenwechselwirkungsparametern auf Systeme mit ionischen Flüssigkeiten erweitert werden. Die bereits vorhandenen Parameter, für die zur Anpassung nur wenige experimentelle Daten zur Verfügung standen, sollten überprüft und gegebenenfalls überarbeitet werden.

Im Hinblick auf die Erweiterung des Modified UNIFAC (Dortmund)-Modells und die bisher geringe Anzahl thermodynamischer Daten für Systeme mit ionischen Flüssigkeiten sollte im experimentellen Teil dieser Arbeit die Datenbasis für Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ( $\gamma^\infty$ ), Exzessenthalpien ( $h^E$ ), Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (*VLE*) und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (*LLE*) durch systematische Messungen von binären und ternären Systemen mit unterschiedlichen unpolaren und polaren Komponenten und verschiedenen ionischen Flüssigkeiten erweitert werden. Für die Untersuchungen der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte musste eine geeignete Analysemethode zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung gefunden werden, da sich die Anteile ionischer Flüssigkeit in den Phasen aufgrund ihres geringen Dampfdrucks nicht wie üblich mit Hilfe der Gaschromatographie ermitteln ließen.

Die für die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften erhaltenen Daten sollten anschließend zusammen mit literaturbekannten Daten zur Anpassung der benötigten Gruppenwechselwirkungsparameter und der erforderlichen van der Waalsschen Größen dienen.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit sollte die Vorhersagefähigkeit des quantenchemischen COSMO-RS (OI)-Modells für die thermodynamischen Eigenschaften von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Hierfür mussten die benötigten Sigmaprofile für die jeweiligen Anionen und Kationen erstellt werden. Abschließend waren die Resultate beider Modelle miteinander zu vergleichen und anhand der erweiterten experimentellen Datenbasis und mit Hilfe der Dortmunder Datenbank [34] auf ihre Leistungsfähigkeit und Zuverlässigkeit und somit auf ihre Anwendbarkeit hin zu untersuchen.

## 2 Experimentelle Arbeiten

### 2.1 Ionische Flüssigkeiten

#### 2.1.1 Allgemeines

Bei den meisten ionischen Flüssigkeiten handelt es sich eigentlich um farblose Flüssigkeiten. Sie neigen allerdings dazu sich, insbesondere bei längerer thermischer Behandlung, zu verfärben. So sind auch die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten farbig, wobei die farbliche Bandbreite von gelb über orange nach braun bis schwarz reicht. Diese Verfärbungen stellen generell kein Problem dar, da sie sich weder durch polare, noch durch unpolare organische Lösungsmittel extrahieren lassen, sondern hartnäckig in der ionischen Flüssigkeit verbleiben. Im Fall der Imidazolium-basierenden ionischen Flüssigkeiten geht man davon aus, dass Oligomere des Imidazoliums oder sogar freie Radikale dazu führen, dass eine Verfärbung auftritt. In einer Pilotanlage der BASF wurde ein Extraktivdestillations-Prozess für drei Monate kontinuierlich betrieben. Die dabei verwendete ionische Flüssigkeit verfärbte sich unter den Reaktionsbedingungen schwarz, ohne dass sich ihre Leistung veränderte oder es zu einer Verfärbung des Produktes kam [35].

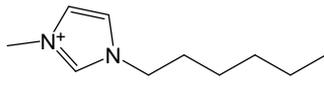
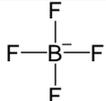
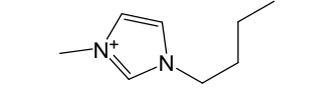
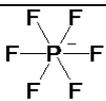
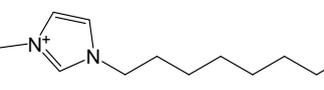
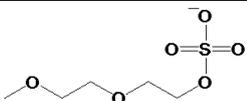
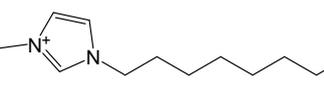
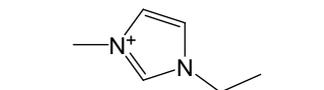
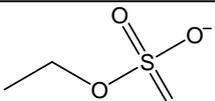
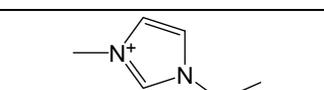
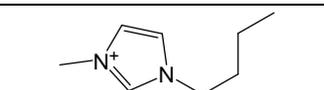
#### 2.1.2 Verwendete ionische Flüssigkeiten und Handhabung

Die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten setzen sich aus den Kationen Imidazolium, Pyridinium und Pyrrolidinium sowie den Anionen Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, Trifluormethansulfonat und Tetrafluoroborat zusammen. Um die letzten Reste von verdampfenden Komponenten aus den ionischen Flüssigkeiten zu entfernen, wurden diese vor jeder Verwendung mindestens 24 Stunden, bei Bedarf auch länger, unter Vakuum auf 50 °C erwärmt. Für die Messungen der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte wurden die ionischen Flüssigkeiten zusätzlich entgast. Der Wassergehalt der verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurde mittels Karl-Fischer-Titration bestimmt, dabei lagen die ermittelten Werte immer unter 100 ppm.

Tabelle 2.1.1 gibt eine Übersicht über die verschiedenen in dieser Arbeit untersuchten ionischen Flüssigkeiten, den zugehörigen Abkürzungen sowie den Strukturen von Anionen und Kationen.

**Tabelle 2.1.1** In der Arbeit vorkommende ionische Flüssigkeiten

| Ionische Flüssigkeit  | Abkürzung  | Kation | Anion |
|---|--|--------|-------|
| 1-Methyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid  | [MMIM] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>              |        |       |
| 1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid   | [EMIM] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>              |        |       |
| 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid   | [BMIM] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>              |        |       |
| 1-Hexyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid   | [HMIM] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>              |        |       |
| 1-Octyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid   | [OMIM] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>              |        |       |
| N-Ethylpyridinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid             | [EPY] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>               |        |       |
| N-Butylpyridinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid             | [BPY] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>               |        |       |
| N-Hexylpyridinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid             | [HPY] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>               |        |       |
| 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid | [BMPYR] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>             |        |       |
| 1-Hexyl-1-methylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid | [HMPYR] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>             |        |       |
| 1-Methyl-1-octylpyrrolidinium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid | [MOPYR] <sup>+</sup><br>[BTI] <sup>-</sup>             |        |       |
| 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium-trifluormethansulfonat          | [BMPYR] <sup>+</sup><br>[OTF] <sup>-</sup>             |        |       |
| 1-Butyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat            | [BMIM] <sup>+</sup><br>[OTF] <sup>-</sup>              |        |       |
| 1-Hexyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat            | [HMIM] <sup>+</sup><br>[OTF] <sup>-</sup>              |        |       |
| 1-Octyl-3-methylimidazolium-trifluormethansulfonat            | [OMIM] <sup>+</sup><br>[OTF] <sup>-</sup>              |        |       |
| 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat                  | [BMIM] <sup>+</sup><br>[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> |        |       |

|   |  |  |   |
|---|--|--|---|
| 1-Hexyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat                       | [HMIM] <sup>+</sup><br>[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>                               |  |  |
| 1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat                    | [BMIM] <sup>+</sup><br>[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>                               |  |  |
| 1-Octyl-3-methylimidazolium-diethylenglycolmonomethyl-ethersulfat | [OMIM] <sup>+</sup><br>[M-DEG<br>SO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>                      |  |  |
| 1-Octyl-3-methylimidazolium-chlorid                               | [OMIM] <sup>+</sup><br>[Cl] <sup>-</sup>   |  | Cl <sup>-</sup>   |
| 1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat                           | [EMIM] <sup>+</sup><br>[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> |  |  |
| 1-Ethyl-3-methylimidazolium-thiocyanat                            | [EMIM] <sup>+</sup><br>[SCN] <sup>-</sup>  |  | N≡C-S <sup>-</sup>  |
| 1-Butyl-3-methylimidazolium-thiocyanat                            | [BMIM] <sup>+</sup><br>[SCN] <sup>-</sup>  |  | N≡C-S <sup>-</sup>  |

### 2.1.3 Dichten der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Die für die Auswertung der experimentellen Arbeiten benötigten Dichtedaten lassen sich für die meisten der verwendeten ionischen Flüssigkeiten in der Literatur, beziehungsweise der Dortmund Datenbank [34] finden. Die fehlenden Werte für die ionischen Flüssigkeiten [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup>, [OMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup>, [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> wurden mit einem Biegeschwinger-Dichtemessgerät (DMA 4500) der Firma Anton Paar bestimmt. Die Ergebnisse der gemessenen Dichtedaten befinden sich in der Tabelle 7.1.1 im Anhang dieser Arbeit.

## 2.2 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

### 2.2.1 Bedeutung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung ( $\gamma_i^\infty$ ) ist von besonderer Bedeutung, zumal er den extremen Fall beschreibt, in dem nur die Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel (Solvent) und dem gelöstem Stoff (Solute) zur Nichtidealität beitragen. Zusätzlich zu seiner theoretischen Bedeutung besitzt der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung auch praktische Relevanz [22],

wobei er sowohl in der chemischen Verfahrenstechnik als auch in der Umwelttechnik in verschiedener Weise von großem Wert ist [36]. In der Umwelttechnik beschäftigt man sich üblicherweise mit einer Chemikalie, welche stark verdünnt in einer Phase vorliegt, so dass nur der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung dieser Komponente in dieser Phase von Interesse ist. So wird er beispielsweise zur Bestimmung des n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten verwendet, der ein Schlüsselparameter für die Vorhersage des Schicksals chemischer Schadstoffe in der Umwelt und zur Berechnung von Eigenschaften wie der biologischen Aktivität und Toxizität darstellt. In der chemischen Verfahrenstechnik dient die Kenntnis des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zur Entwicklung und Überprüfung prädiktiver thermodynamischer Modelle, sowie zur Anpassung von Wechselwirkungsparametern. Mit Hilfe des Grenzaktivitätskoeffizienten ist es zudem möglich, eine Aussage über die Einsatzmöglichkeit eines Lösungsmittels in Extraktions- und Extraktivdestillationsprozessen zu treffen und das Auftreten azeotroper Punkte vorherzusagen. Trennprozesse wie zum Beispiel Rektifikationsprozesse, bei denen die letzten Reste an Verunreinigungen entfernt werden, benötigen für eine zuverlässige Auslegung der Kolonne genaue Informationen über den Trennfaktor bei unendlicher Verdünnung ( $\alpha_{ij}^\infty$ ), der sich wiederum über den Grenzaktivitätskoeffizienten ermitteln lässt.

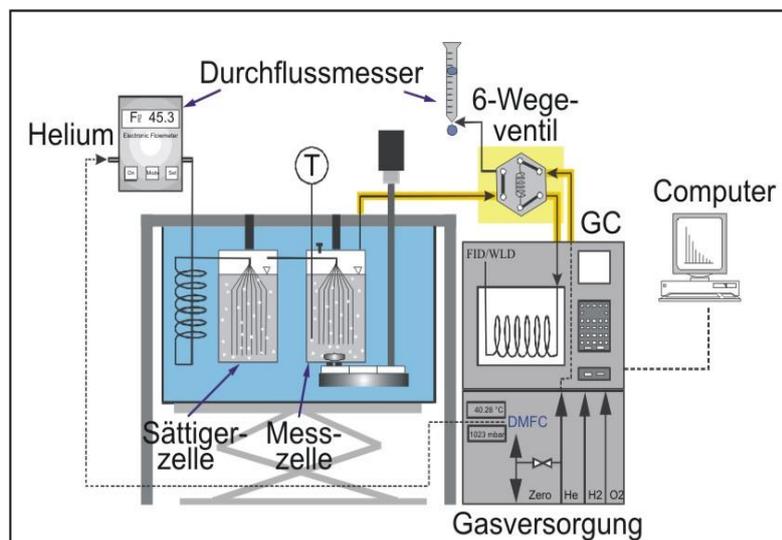
### **2.2.2 Messmethoden zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung**

Zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung lassen sich verschiedene Messmethoden heranziehen. Eine gute Übersicht und Beschreibung über sowohl indirekte als auch direkte Messmethoden liefert der Artikel von Kojima et al. [37]. Bei der indirekten Methode werden die Werte bei unendlicher Verdünnung beispielsweise durch Extrapolation von Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten erhalten, indem die experimentellen Daten direkt oder unter Verwendung thermodynamischer Modelle wie Margules, van Laar, Wilson, NRTL und UNIQUAC extrapoliert werden. Zur direkten Bestimmung stehen Methoden wie die Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC), die relative Gas-Flüssig-Chromatographie (RSGLC), die Non-Steady-State-Gas-Flüssig-Chromatographie (NSSGLC), die Headspace-Gas-Flüssig-Chromatographie (HGLC), die Dilutor-Technik, die Flüssig-Flüssig-Chromatographie, die differentielle Ebulliometrie, die differentielle statische Methode, die Taupunkt-Methode und die Rayleigh-Destillation zur Verfügung [37].

In dieser Arbeit wurden zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von unpolaren und polaren Komponenten in ionischen Flüssigkeiten zwei verschiedene Messtechniken, die Dilutor-Technik und die Gas-Flüssig-Chromatographie, verwendet.

### 2.2.2.1 Dilutor-Technik

Die ersten Messungen von Grenzaktivitätskoeffizienten an einer Dilutor-Apparatur wurden im Jahr 1977 in der Arbeitsgruppe von Leroi durchgeführt [38], dabei entstammte die ursprüngliche Idee zu dieser Messmethode jedoch den Arbeiten von Fowles und Scott aus dem Jahre 1963 [39]. Der große Vorteil dieser Methode liegt darin, dass auch Messungen mit Lösungsmittelgemischen und Elektrolytlösungen möglich sind. Das Messprinzip der Dilutor-Technik basiert darauf, dass eine hochverdünnte Komponente (Solute), dessen Molenbruch kleiner als 0.001 ist und welche direkt in die Messzelle injiziert wird, von einem inerten Trägergas (Helium) unter isothermen Bedingungen aus einem Lösungsmittel ausgetragen wird. Die Konzentration des sich im Trägergas befindlichen Solute, welches die Messzelle verlässt, wird periodisch mittels eines Gaschromatographen analysiert. Eine wichtige Voraussetzung für die Ermittlung des Grenzaktivitätskoeffizienten ist das Erreichen genau einer Gleichgewichtsstufe. Dies wird unter anderem dadurch realisiert, dass das Trägergas durch feine Kapillaren mit einem Innendurchmesser von ca 0.1 mm in die Messzelle eintritt. Die so erzeugten kleinen Gasblasen konstanter Größe ergeben eine große Phasengrenzfläche, welche einen guten Stofftransport ermöglicht. Zusätzlich wird durch das Rühren mit einem Magnetrührer sowie durch zwei in die Zellenwand eingelassene Wellenbrecher die Verweilzeit der Gasblasen in der Zelle erhöht.



**Abbildung 2-1** Anschaulicher Aufbau der Dilutor-Apparatur

Der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung lässt sich durch die Veränderung der Solutekonzentration mit der Zeit unter Verwendung der Gleichung 2-1 berechnen:

$$\gamma_i^\infty = \frac{n_{\text{solv}} RT}{\varphi_i^S P_i^S \left( \frac{F_{\text{He}} / (1 - P_{\text{solv}}^S / P)}{a} + V_g \right)} \quad (2-1)$$

wobei  $n_{\text{solv}}$  die Anzahl der Mole des Solvents,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $\varphi_i^S$  der Sättigungsfugazitätskoeffizient des Sutes  $i$ ,  $P_i^S$  der Sättigungsdampfdruck des Sutes  $i$ ,  $F_{\text{He}}$  die Trägergasgeschwindigkeit,  $P_{\text{solv}}^S$  der Sättigungsdampfdruck des Solvents,  $P$  der Druck in der Messzelle,  $V_g$  das Gasphasenvolumen in der Messzelle und  $a$  die Steigung des natürlichen Logarithmus der Peakflächen des Sutes  $i$  gegen die Zeit ist. Da der Dampfdruck der ionischen Flüssigkeit so gering ist, kann der Term  $P_{\text{solv}}^S / P$  bei der Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten vernachlässigt werden. In der Abbildung 2-1 ist die verwendete Apparatur schematisch dargestellt.

Eine ausführliche Herleitung zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit der Dilutor-Technik findet sich bei Krummen [40]. Abweichend hierzu sei jedoch erwähnt, dass sich der Lösungsmittelgasstrom  $F_{\text{solv}}$  dabei nicht wie angenommen aus dem Sättigungsdampfdruck des Solvents  $P_{\text{solv}}^S$ , der von der Temperatur  $T$  im Sättiger beeinflusst wird, und der Strömungsgeschwindigkeit des in den Sättiger eintretenden Helium-Trägergasstroms  $F_{\text{He}}$  zusammensetzt, sondern sich aus dem Produkt des in die Messzelle eintretenden Trägergasstroms und dem Molanteil des Lösungsmittels im Gasstrom  $y_{\text{solv}} = P_{\text{solv}}^S / P$  ergibt. Zum besseren Verständnis ist die Zusammensetzung des

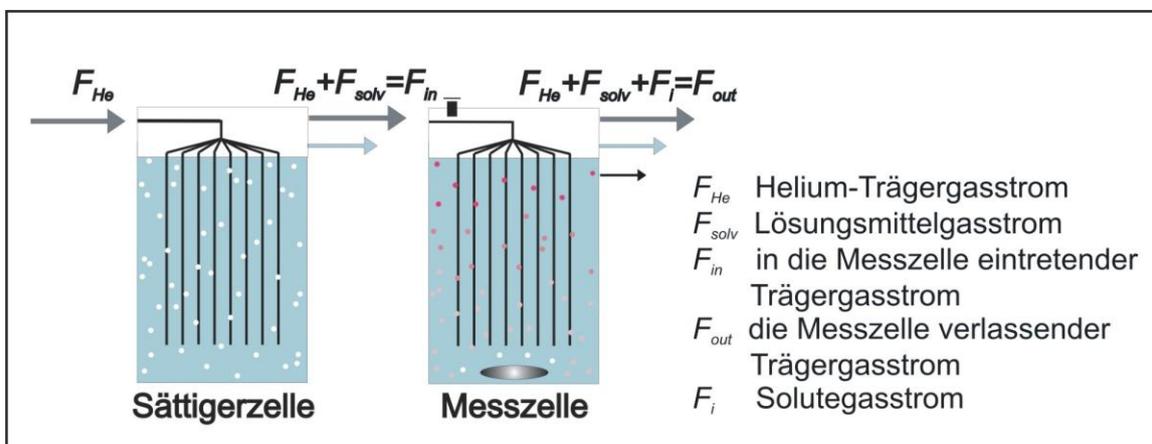
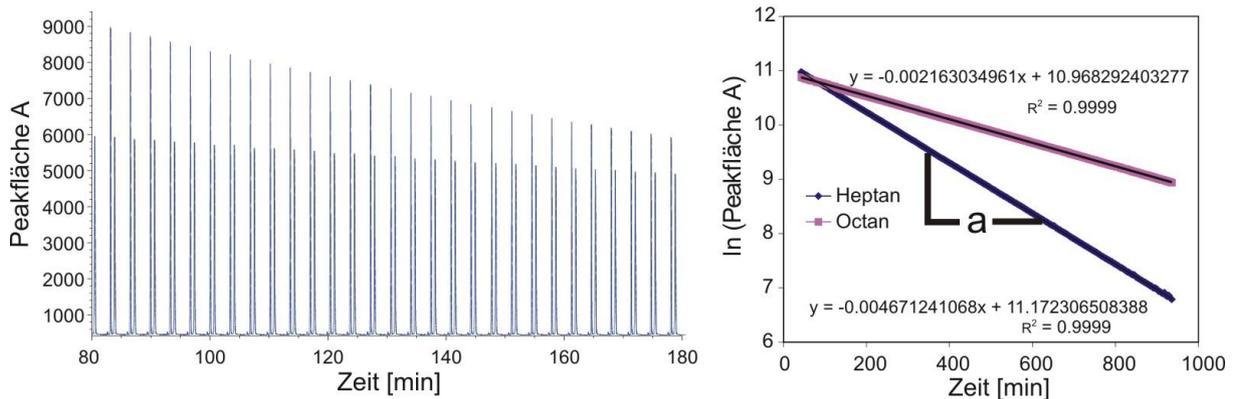


Abbildung 2-2 Schema des Trägergasflusses in der Messapparatur



**Abbildung 2-3** Ausschnitt des Chromatogramms von Heptan und Octan in  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (links) und Diagramm zur Ermittlung der Steigung  $a$  (rechts)

Trägergasstroms in der Sättigerzelle und der Messzelle in Abbildung 2-2 noch einmal schematisch dargestellt. Für die experimentelle Ermittlung der Grenzaktivitätskoeffizienten der verschiedenen Solute in den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{HMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{OMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  wurde die Messzelle mit einer Menge von ungefähr  $80\text{ cm}^3$  der zu untersuchenden ionischen Flüssigkeit befüllt. Die genaue Menge des verwendeten Lösungsmittels wird durch Wägung der leeren und befüllten Messzelle ermittelt. Anders als bei den Messungen mit herkömmlichen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen wird die Sättigerzelle bei diesen Messungen, aufgrund des geringen Dampfdrucks der ionischen Flüssigkeiten, nicht befüllt. Die zeitliche Veränderung des Soluteanteils im Trägergas wurde mit einem Flammenionisationsdetektor detektiert. Die erhaltenen Signale wurden daraufhin mit dem Programm HP Chemstation am Computer integriert und ausgewertet. In Abbildung 2-3 (links) ist ein typisches Diagramm der Peaksignale gegen die Zeit aufgetragen, in diesem Fall handelt es sich um die Messung von Heptan und Octan in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  bei  $40\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Peakfläche  $A$  gegen die Zeit, wie der Abbildung 2-3 (rechts) zu entnehmen, erhält man aus der Regressionsgraden die Steigung  $a$ , welche in Gleichung 2-1 eingesetzt wird. Weiterhin benötigte experimentelle Größen sind der Zellendruck  $P$  und die Messtemperatur  $T$  sowie die Trägergasgeschwindigkeit. Der Sättigungsfugazitätskoeffizient  $\varphi_i^s$  wird mit Hilfe des zweiten Virialkoeffizienten berechnet und der Sättigungsdampfdruck des Solute über die Antoine-Gleichung bestimmt. Die hierfür erforderlichen Daten werden der Dortmunder Datenbank entnommen [34]. Nach Krummen [40] ergibt sich für die Messungen der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit der Dilutor-Technik ein relativer Fehler von  $\pm 2\%$ .

### 2.2.2.2 Gas-Flüssig-Chromatographie (Gas-Liquid Chromatography, GLC)

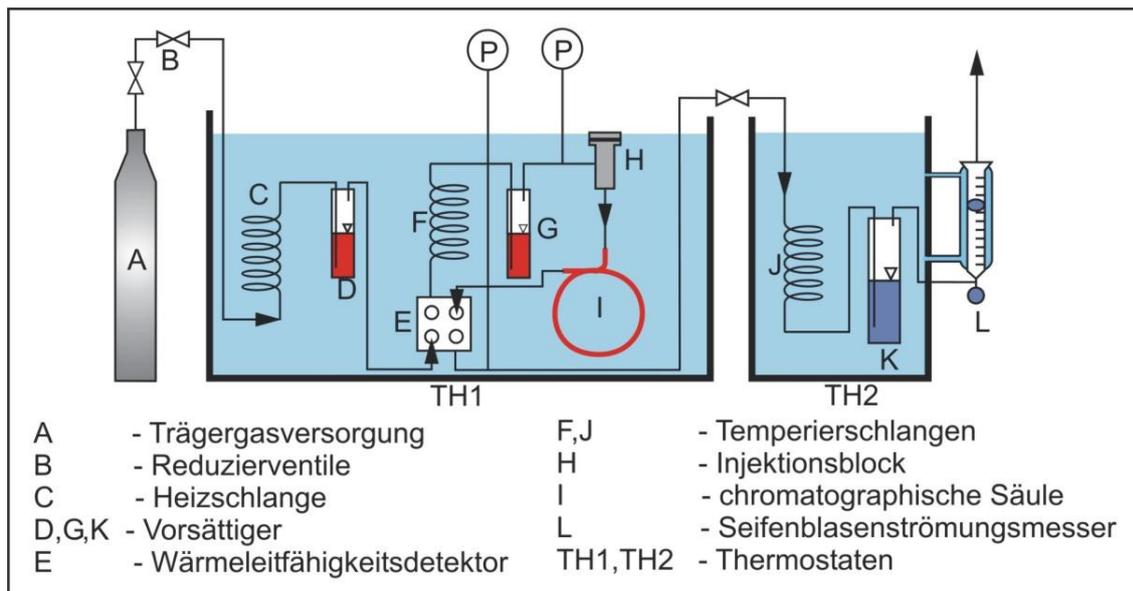
Die Gas-Flüssig-Chromatographie ist eine schnelle und zuverlässige Methode zur experimentellen Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, die man auch als einen vielstufigen Trennprozess betrachten kann. Bei dieser Messmethode wechselwirken die Moleküle einer hochverdünnten Komponente (Solute) beim Durchlaufen der Chromatographiesäule mittels eines inerten Trägergases mit den Molekülen der stationären Phase. Das pulsförmig in den Trägergasstrom injizierte Solute wird bei diesem Vorgang von dem auf einem inerten Trägermaterial befindlichen Lösungsmittel (Solvent), je nach Stärke der Wechselwirkungen, mehr oder weniger stark aufgenommen. Es wird davon ausgegangen, dass sich in jeder Stufe der Säule ein Gleichgewicht einstellt und der Transport des Solutes von einer Stufe zur nächsten allein durch das Trägergas stattfindet. Das am Säulenende erhaltene Signal entspricht einer Gauß-Verteilung, da sich die Solutemoleküle über mehrere Stufen der Säule verteilen. Zur Auswertung der Messungen verwendet man die Nettoretentionszeit. Dies ist die Zeit, die das Solute länger als das Trägergas benötigt, um die Säule zu durchqueren. Als Referenz wird zusammen mit dem Solute Luft injiziert. Diese wird wie das Trägergas nicht von der stationären Phase absorbiert und kann anschließend zusammen mit dem Solute durch einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor erfasst werden.

Der Grenzaktivitätskoeffizient der verdünnten Komponente wird über die Gleichung 2-2 erhalten.

$$\gamma_i^\infty = \frac{m_L \cdot R \cdot T}{P_i^s \cdot \varphi_i^s \cdot M_L \cdot V_N} \quad (2-2)$$

wobei  $m_L$  die Masse des Lösungsmittels,  $R$  die allgemeine Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur der Messung,  $P_i^s$  der Sättigungsdampfdruck des Solutes  $i$ ,  $\varphi_i^s$  der Fugazitätskoeffizient des Solutes  $i$  im Sättigungszustand,  $M_L$  die molare Masse des Lösungsmittels und  $V_N$  das Nettoretentionsvolumen ist.

Die Ermittlung des Grenzaktivitätskoeffizienten erfolgt mit einem modifizierten, ehemals von Knoop [41] erstellten Computerprogramm. Das Programm greift dabei zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung automatisch auf die Dortmunder Datenbank (DDB) [34] zu, um die benötigten Daten wie Sättigungsfugazitätskoeffizienten, Antoine-Konstanten, kritische Daten und azentrische Faktoren zu erhalten beziehungsweise aus Reinstoffdaten zu berechnen. Fehlen die Reinstoffdaten zur Berechnung des Sättigungsfugazitätskoeffizienten mit der Soave-Readlich-Kwong-Gleichung, wird dieser vereinfacht gleich eins gesetzt. Die verwendete Apparatur ist schematisch in



**Abbildung 2-4** Aufbau des Gaschromatographen

Abbildung 2-4 dargestellt. Eine ausführliche Herleitung und Beschreibung der Auswertung sowie der Versuchsdurchführung findet sich, wie auch schon für die Dilutor-Technik, in der Arbeit von Krummen [40].

### 2.2.3 Ergebnisse und Diskussion der Messungen

Die mit der Dilutor-Technik durchgeführten Messungen der Grenzaktivitätskoeffizienten in den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{HMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{OMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  umfassen insgesamt 72 Systeme mit 287 Datenpunkten. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 303 K bis 343 K durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in den Tabellen 7.2.1 bis 7.2.5 im Anhang. Die mit der GLC ermittelten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  und  $[\text{HMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  sind in den Tabellen 7.2.6 und 7.2.7 im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. Mit dieser Messmethode wurden die Grenzaktivitätskoeffizienten für 57 Systeme mit insgesamt 228 Datenpunkten in einem Temperaturbereich von 303 K bis 333 K bestimmt. Zum Vergleich der erhaltenen Ergebnisse beider verwendeten Methoden wurden die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für einige Systeme sowohl mit der Dilutor-Technik als auch mit der GLC-Methode ermittelt und in der Tabelle 2.1.1 zusammen aufgeführt.

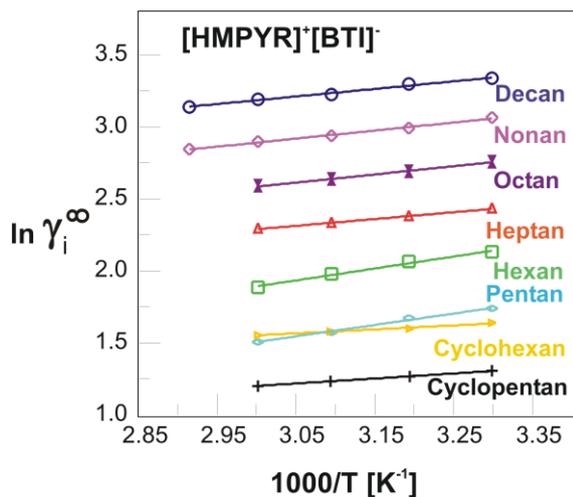
Die durch beide Methoden ermittelten Resultate unterscheiden sich lediglich in der ersten Nachkommastelle um einen durchschnittlichen Absolutwert von 0.3. Während die prozentualen Unterschiede für die Alkane zwischen 0.13% und 2.69%

liegen, findet man für die Aromaten Toluol und Benzol, mit sehr niedrigen Werten für den Grenzaktivitätskoeffizienten, Unterschiede bis zu 28.57%.

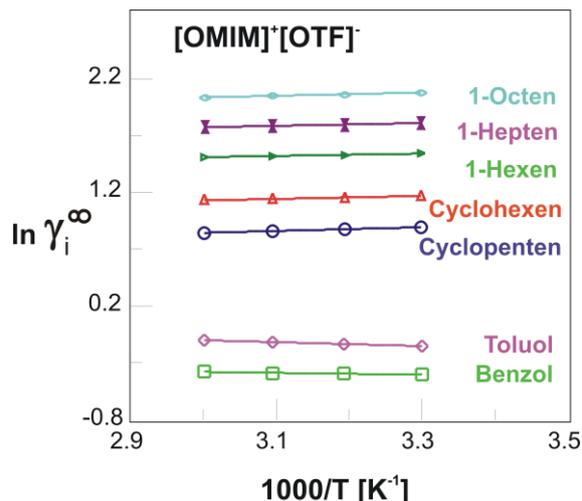
**Tabelle 2.2.1** Grenzaktivitätskoeffizienten für die Systeme, die mit der Dilutor- und GLC-Methode untersucht wurden.

| System   | Dilutor |                   | GLC    |                   | System   | Dilutor |                   | GLC    |                   |
|--|---------|-------------------|--------|-------------------|--|---------|-------------------|--------|-------------------|
|  | T [K]   | $\gamma_i^\infty$ | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ |  | T [K]   | $\gamma_i^\infty$ | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Hexan      | 303.16  | 29.01             | 303.45 | 29.79             | [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /2-Pentanon | 303.16  | 1.266             | 303.45 | 1.46              |
|  | 313.19  | 27.67             | 313.15 | 28.35             |  | 313.17  | 1.305             | 313.36 | 1.50              |
|  | 323.16  | 25.95             | 323.14 | 26.51             |  | 323.16  | 1.328             | 323.15 | 1.53              |
|  | 333.22  | 24.50             | 333.15 | 24.79             |  | 333.12  | 1.364             | 333.14 | 1.57              |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Heptan     | 303.12  | 45.01             | 303.45 | 44.95             | [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Methanol   | 303.19  | 0.679             | 303.15 | 0.75              |
|  | 313.15  | 42.32             | 313.15 | 42.41             |  | 313.15  | 0.659             | 313.36 | 0.72              |
|  | 323.12  | 39.80             | 323.14 | 39.75             |  | 323.19  | 0.632             | 323.15 | 0.70              |
|  | 333.21  | 36.90             | 333.15 | 36.97             |  | 333.18  | 0.618             | 333.15 | 0.68              |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Octan      | 303.12  | 70.26             | 303.15 | 71.25             | [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Ethanol    | 303.19  | 1.021             | 303.45 | 1.09              |
|  | 313.15  | 65.62             | 313.36 | 65.48             |  | 313.15  | 0.970             | 313.36 | 1.05              |
|  | 323.12  | 60.07             | 323.15 | 60.32             |  | 323.19  | 0.916             | 323.15 | 1.01              |
|  | 333.21  | 55.72             | 333.15 | 55.19             |  | 333.18  | 0.889             | 333.15 | 0.98              |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /1-Penten   | -       | -                 | 303.45 | 10.08             | [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /1-Propanol | 303.19  | 1.382             | 303.45 | 1.45              |
|  | 313.15  | 9.55              | 313.15 | 9.69              |  | 313.15  | 1.280             | 313.36 | 1.37              |
|  | 323.15  | 9.34              | 323.15 | 9.48              |  | 323.19  | 1.181             | 323.15 | 1.28              |
|  | 333.18  | 9.06              | 333.15 | 9.18              |  | 333.18  | 1.130             | 333.14 | 1.22              |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /1-Hexen    | 303.17  | 14.29             | 303.45 | 14.38             | [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /2-Propanol | 303.19  | 1.280             | 303.45 | 1.38              |
|  | 313.15  | 13.82             | 313.36 | 14.00             |  | 313.15  | 1.181             | 313.36 | 1.32              |
|  | 323.15  | 13.47             | 323.14 | 13.51             |  | 323.19  | 1.109             | 323.14 | 1.23              |
|  | 333.18  | 12.95             | 333.14 | 12.99             |  | 333.18  | 1.049             | 333.14 | 1.16              |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /1-Hepten   | 303.17  | 22.12             | 303.45 | 21.82             | [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Octan      | 303.16  | 27.07             | 303.14 | 27.16             |
|  | 313.13  | 21.25             | 313.15 | 21.32             |  | 313.18  | 25.49             | 313.15 | 25.79             |
|  | 323.16  | 20.25             | 323.14 | 20.57             |  | 323.16  | 24.58             | 323.15 | 24.83             |
|  | 333.16  | 19.74             | 333.15 | 19.92             |  | 333.14  | 23.36             | 333.14 | 23.80             |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /1-Octen    | 303.17  | 33.34             | 303.45 | 33.70             | [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /1-Hepten   | 303.16  | 10.96             | 303.14 | 11.20             |
|  | 313.13  | 31.47             | 313.15 | 32.01             |  | 313.17  | 10.60             | 313.15 | 10.85             |
|  | 323.16  | 29.92             | 323.14 | 30.61             |  | 323.15  | 10.40             | 323.15 | 10.60             |
|  | 333.16  | 28.99             | 333.15 | 29.28             |  | 333.18  | 10.07             | 333.14 | 10.40             |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Cyclohexen | 303.16  | 8.62              | 303.45 | 9.20              | [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /1-Octen    | 303.16  | 15.00             | 303.14 | 15.41             |
|  | 313.19  | 8.19              | 313.36 | 8.91              |  | 313.17  | 14.51             | 313.15 | 15.02             |
|  | 323.16  | 7.86              | 323.15 | 8.52              |  | 323.15  | 14.19             | 323.15 | 14.58             |
|  | 333.20  | 7.62              | 333.15 | 8.14              |  | 333.18  | 13.72             | 333.14 | 14.28             |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Benzol     | 303.20  | 1.47              | 303.45 | 1.70              | [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Cyclohexan | 303.16  | 8.57              | 303.15 | 8.84              |
|  | 313.13  | 1.49              | 313.15 | 1.75              |  | 313.17  | 8.25              | 313.15 | 8.55              |
|  | 323.20  | 1.51              | 323.14 | 1.77              |  | 323.20  | 7.83              | 323.15 | 8.20              |
|  | 333.12  | 1.53              | 333.15 | 1.80              |  | 333.19  | 7.51              | 333.14 | 7.85              |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Toluol     | 303.20  | 2.18              | 303.45 | 2.43              | [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Cyclohexen | 303.18  | 5.43              | 303.15 | 5.21              |
|  | 313.13  | 2.22              | 313.36 | 2.55              |  | 313.15  | 5.09              | 313.15 | 5.10              |
|  | 323.20  | 2.25              | 323.14 | 2.62              |  | 323.18  | 4.87              | 323.15 | 5.05              |
|  | 333.12  | 2.29              | 333.15 | 2.68              |  | 333.13  | 4.68              | 333.14 | 4.96              |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Aceton     | 303.16  | 0.662             | 303.45 | 0.73              | [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Benzol     | 303.11  | 1.04              | 303.14 | 1.22              |
|  | 313.17  | 0.676             | 313.15 | 0.78              |  | 313.16  | 1.07              | 313.15 | 1.24              |
|  | 323.16  | 0.699             | 323.14 | 0.81              |  | 323.14  | 1.09              | 323.15 | 1.26              |
|  | 333.12  | 0.719             | 333.15 | 0.84              |  | 333.14  | 1.11              | 333.14 | 1.28              |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Butanon    | 303.16  | 0.935             | 303.45 | 1.07              | [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> /Toluol     | 303.11  | 1.33              | 303.15 | 1.71              |
|  | 313.17  | 0.959             | 313.15 | 1.09              |  | 313.16  | 1.39              | 313.15 | 1.75              |
|  | 323.16  | 0.976             | 323.14 | 1.11              |  | 323.14  | 1.43              | 323.15 | 1.80              |
|  | 333.12  | 1.004             | 333.15 | 1.14              |  | 333.14  | 1.47              | 333.14 | 1.83              |

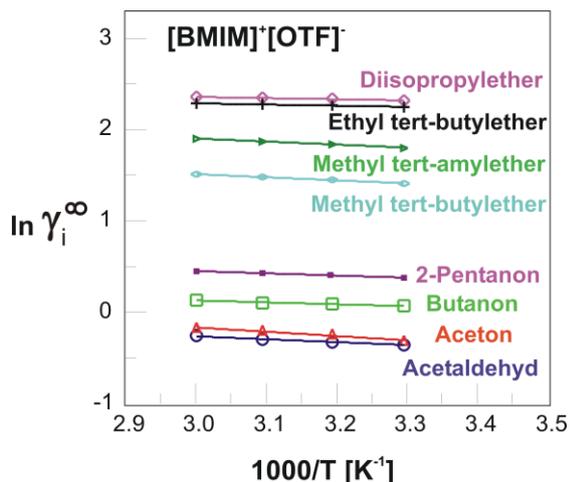
In den Abbildungen 2-5 bis 2-8 ist der natürliche Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für die verschiedenen Solutes in den untersuchten ionischen Flüssigkeiten als Funktion der inversen absoluten Temperatur dargestellt. Für die homologe Reihe der Alkane, Alkene und Alkohole steigen die Werte für den Grenzaktivitätskoeffizienten mit steigender Alkylkette des Solute und abfallender Temperatur. Ein Anstieg der Werte für den Grenzaktivitätskoeffizienten bei sinkender Temperatur wird ebenfalls für Wasser als Solute beobachtet.



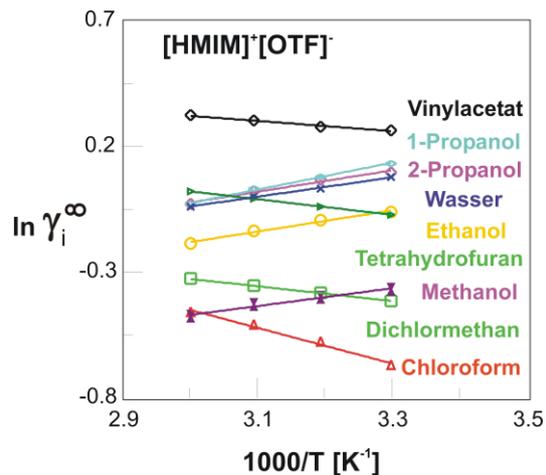
**Abbildung 2-5** Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Alkane in der ionischen Flüssigkeit [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (Punkte: experimentelle Daten, — lineare Regression)



**Abbildung 2-6** Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Alkene und Aromaten in der ionischen Flüssigkeit [OMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (Punkte: experimentelle Daten, — lineare Regression)



**Abbildung 2-7** Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener polarer Solutes in der ionischen Flüssigkeit [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (Punkte: experimentelle Daten, — lineare Regression)



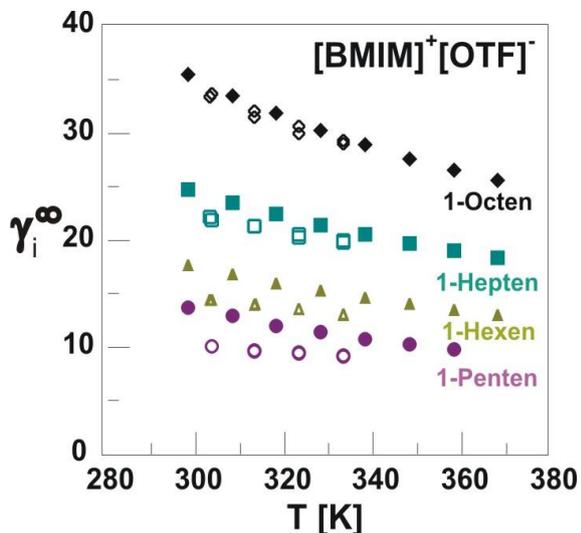
**Abbildung 2-8** Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener polarer Solutes in der ionischen Flüssigkeit [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (Punkte: experimentelle Daten, — lineare Regression)

Für Acetaldehyd, Vinylacetat, Dichlormethan und Chloroform sowie für alle untersuchten Ketone, Ether und Aromaten nehmen die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit steigender Temperatur größere Werte an. Dieses Verhaltensmuster ist auch für andere ionische Flüssigkeiten typisch [42].

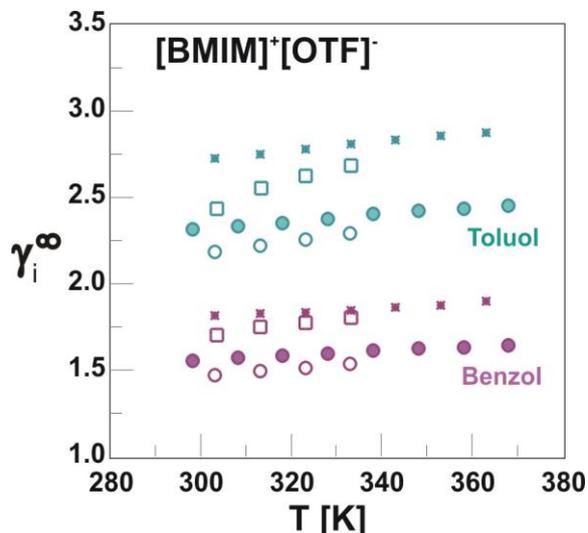
Die sehr hohen Werte für den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sind Kennzeichen nur sehr geringer Wechselwirkungen zwischen dem Solute und dem Lösungsmittel. Die großen Werte der Grenzaktivitätskoeffizienten der Alkane sind somit ein Hinweis auf die Ausbildung einer Mischungslücke zwischen den ionischen Flüssigkeiten und den aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Die Alkane besitzen bei gleicher Kettenlänge deutlich höhere Werte für den Grenzaktivitätskoeffizienten als die Alkene. Dies lässt sich auf die Wechselwirkungen zwischen den in den Alkenen vorhandenen Doppelbindungen mit den polaren ionischen Flüssigkeiten zurückführen [42]. Die Werte für die cyclischen Alkane und Alkene sind kleiner als die ihrer linearen Vertreter. Betrachtet man alle untersuchten Kohlenwasserstoffe, so besitzen die Aromaten im Vergleich zu den Alkanen, Alkenen und cyclischen Verbindungen die geringsten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in der jeweiligen ionischen Flüssigkeit. Verantwortlich hierfür sind vermutlich die sechs delokalisierten  $\pi$ -Elektronen, welche zu starken Wechselwirkungen mit den polaren Anionen und Kationen der ionischen Flüssigkeiten führen können [42]. Bei denen als Solute eingesetzten stark polaren Komponenten konnten die kleinsten Grenzaktivitätskoeffizienten beobachtet werden. Dies bedeutet, dass es zwischen den ionischen Flüssigkeiten und diesen Verbindungen, wie beispielsweise den Ketonen, Alkoholen und Wasser, zu sehr starken Wechselwirkungen kommt [42]. Für die homologe Reihe der Alkohole und Ketone gilt zudem, dass mit steigender Anzahl an C-Atomen der Wert für den Grenzaktivitätskoeffizienten zunimmt. Die Werte der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für die weiteren polaren Solute nehmen entsprechend der nachfolgenden Reihe Acetaldehyd < THF < Vinylacetat zu.

Ein Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Literaturwerten ist lediglich für die Grenzaktivitätskoeffizienten einiger Solute in den ionischen Flüssigkeiten [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> und [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> möglich. Eine Übersicht, einschließlich aller abgebildeten Vergleichsdaten, befindet sich in der Tabelle 7.3.1 für [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> und in der Tabelle 7.3.2 für [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> im Anhang dieser Arbeit. Die Abbildungen 2-9 bis 2-10 zeigen einen Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten aufgetragen gegen die Temperatur für Alkene von 1-Penten bis 1-Octen, sowie Benzol und Toluol in der ionischen Flüssigkeit [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> zusammen mit den Resultaten von Domańska et al. [42] und Ge et al. [43]. Während sich die Werte für die Grenzaktivitätskoeffizienten von 1-Penten noch deutlich unterscheiden, ist die Differenz zwischen den einzelnen Werten von 1-Octen nur gering. Für Benzol und

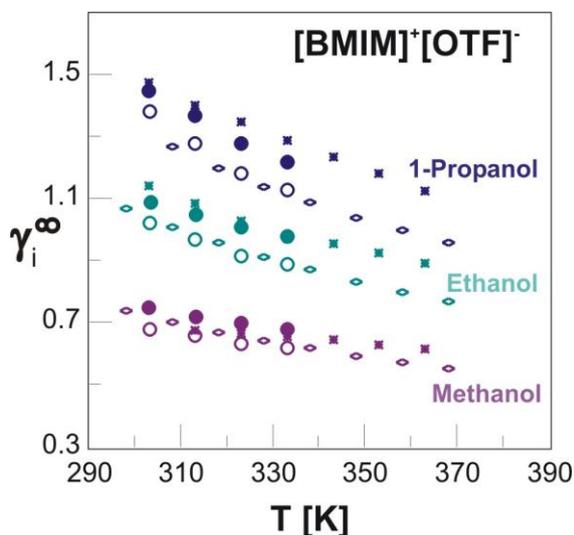
Toluol lässt sich für die Ergebnisse der einzelnen Autoren eine akzeptable Übereinstimmung erkennen. Die Grenzaktivitätskoeffizienten für die Alkohole Methanol, Ethanol und 1-Propanol in  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  liegen in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Literaturdaten [42,44], wie in der Abbildung 2-11 veranschaulicht.



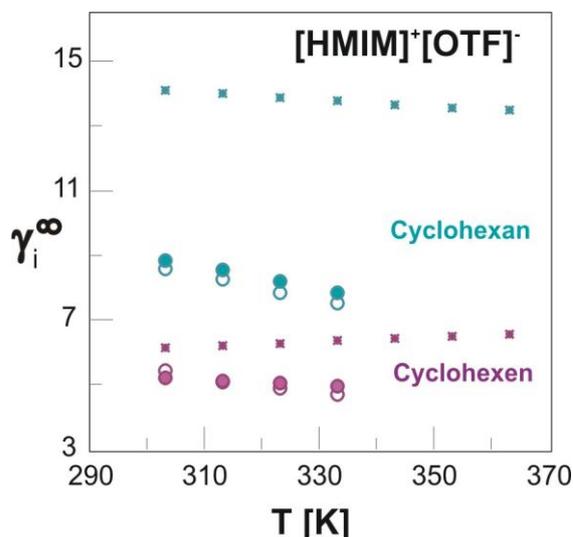
**Abbildung 2-9** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Alkene in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  aus dieser Arbeit ( $\diamond \square \triangle \circ$ ) mit Literaturdaten ( $\blacklozenge \blacksquare \blacktriangle \bullet$ ) [42]



**Abbildung 2-10** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Aromaten in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  aus dieser Arbeit ( $\square \circ$ ) GLC, ( $\circ \circ$ ) Dilutor mit Literaturdaten ( $\bullet \bullet$ ) [42] und ( $\times \times$ ) [43]



**Abbildung 2-11** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Alkohole in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  aus dieser Arbeit ( $\bullet \bullet$ ) GLC, ( $\circ \circ$ ) Dilutor mit Literaturdaten ( $\circ \circ$ ) [42] und ( $\times \times$ ) [44]



**Abbildung 2-12** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten von Cyclohexan und Cyclohexen in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{HMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  aus dieser Arbeit ( $\bullet \bullet$ ) GLC, ( $\circ \circ$ ) Dilutor mit Literaturdaten ( $\times \times$ ) [45]

**Tabelle 2.2.2** Vergleich der experimentellen  $\gamma^\infty$  mit den aus VLE-Messungen berechneten Daten bei 363.15 K

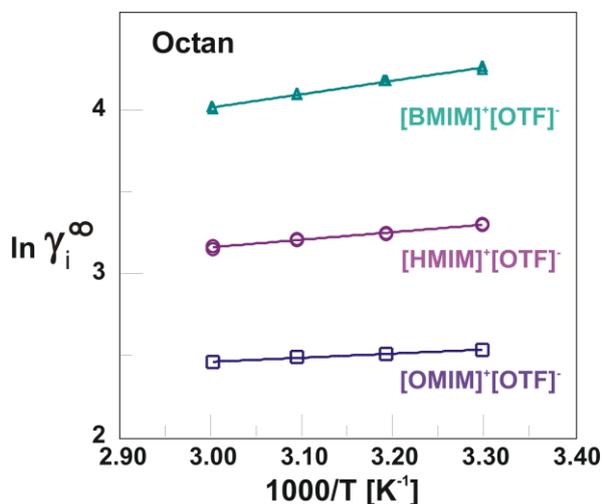
| Lösungsmittel                          | Solute     | $\gamma^\infty$ aus VLE<br>(NRTL) | $\gamma^\infty$<br>Literatur [45] | $\gamma^\infty$ auf 363.15 K extrapoliert |      |
|--|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|------|
|  |            |                                   |                                   | Dilutor                                   | GLC  |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> | Cyclohexan | 6.71                              | 10.48                             | 6.42                                      | 6.87 |

In der Abbildung 2-12 sind die Ergebnisse der Messungen für die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für Cyclohexan und Cyclohexen in [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> mit den Literaturdaten von Yang et al. [45] dargestellt. Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den gemessenen Werten und den Vergleichsdaten, insbesondere auch bei der Betrachtung der Temperaturabhängigkeit von Cyclohexen. Während mit Hilfe der Dilutor-Technik und der GLC-Methode eine Abnahme für die Werte der Grenzaktivitätskoeffizienten mit steigender Temperatur beobachtet wurde, zeigen die von Yang et al. [45] publizierten Werte eine andere Temperaturabhängigkeit. Die größten Abweichungen zwischen den eigenen Ergebnissen und Literaturdaten lassen sich für die Alkane ausmachen. Während sich die Ergebnisse der Grenzaktivitätskoeffizienten dieser Arbeit und denen von Domańska et al. mit steigender Kettenlänge der Alkane einander annähern, werden im Gegensatz dazu die Unterschiede zu den Resultaten von Ge et al. größer. Eine Ursache für die Unterschiede zwischen den Grenzaktivitätskoeffizienten der verschiedenen Autoren könnte in der Verwendung von unterschiedlichen Bezugsquellen für die Sättigungsdampfdrücke und den weiteren, für die Berechnung benötigten, thermophysikalischen Daten der verwendeten Solutes zu suchen sein [42]. Im Fall von Cyclohexan und Cyclohexen in [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> können die großen Abweichungen zwischen den eigenen Messdaten und den Literaturwerten nicht allein dadurch erklärt werden. Da die in dieser Arbeit für Cyclohexan mit zwei unabhängigen Messmethoden, der Dilutor-Technik und der GLC-Methode, erzielten Resultate zusätzlich durch VLE-Messungen gestützt werden (siehe Abschnitt 2.4), liegt die Vermutung nahe, dass einerseits die Literaturdaten von zweifelhafter Qualität sind und andererseits ein signifikanter Fehler in den eigenen Messungen ausgeschlossen werden kann.

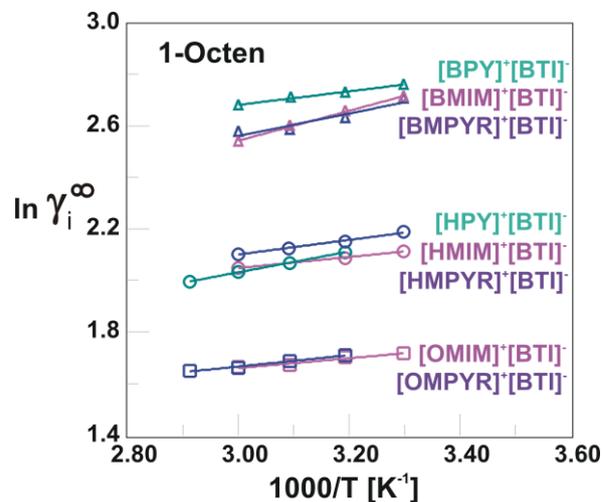
Tabelle 2.2.2 zeigt eine Gegenüberstellung der mit der Dilutor- und GLC-Messungen erhaltenen und auf 363.15 K extrapolierten  $\gamma^\infty$ -Werten für Cyclohexan sowie dem von Yang et al. experimentell ermittelten  $\gamma^\infty$ -Wert und dem aus VLE-Daten berechneten Wert (Quelle: Dortmunder Datenbank).

Ein Vergleich der Ergebnisse aus dieser Arbeit für weitere ionische Flüssigkeiten soll zeigen, welchen Einfluss die Variation von Anion und Kation auf den Grenzaktivitätskoeffizienten hat. Bei Betrachtung der Grenzaktivitätskoeffizienten für Octan und 1-Octen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten, welche sich lediglich durch

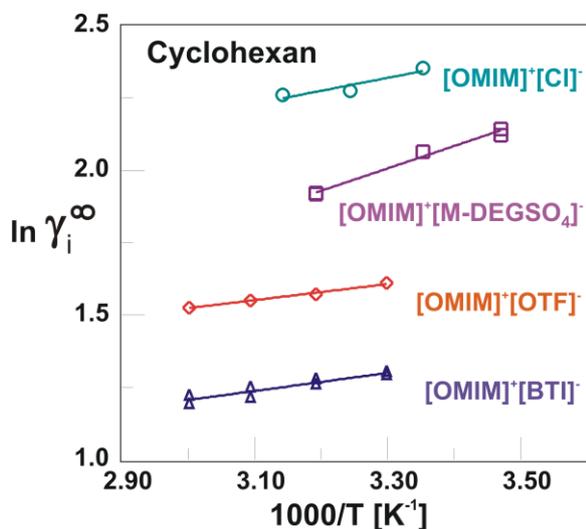
die Länge der Alkylkette am Kation unterscheiden, siehe Abbildungen 2-13 und 2-14, lässt sich erkennen, dass mit steigender Seitenkettenlänge die Werte des Grenzaktivitätskoeffizienten kleiner werden. Des weiteren ist der Abbildung 2-14 zu entnehmen, dass für die verschiedenen Kationen Imidazolium, Pyridinium und Pyrrolidinium mit dem Gegenion Bis(trifluormethylsulfonyl)imid bei gleicher



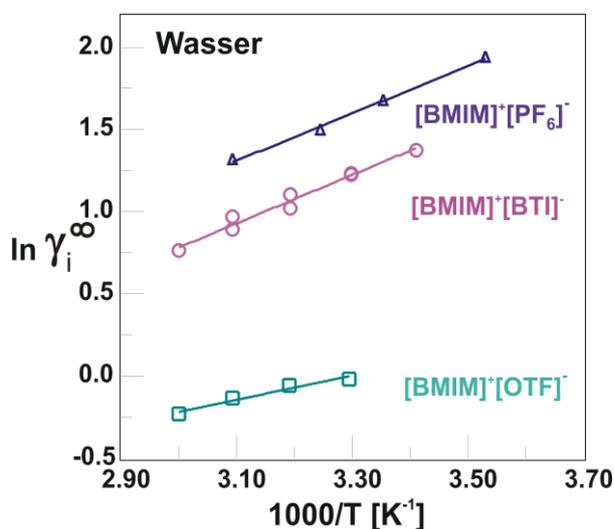
**Abbildung 2-13** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten für Octan in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten ( $\triangle$  $\circ$  $\square$  diese Arbeit, — lineare Regression)



**Abbildung 2-14** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten für 1-Octen in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mit dem Anion  $[BTI]^-$  ( $\triangle$  $\circ$  [46],  $\triangle$  [40],  $\triangle$  $\square$  [33],  $\circ$  $\square$  diese Arbeit, — lineare Regression)



**Abbildung 2-15** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten für Cyclohexan in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mit dem Kation  $[OMIM]^+$  ( $\diamond$  diese Arbeit,  $\circ$  [47],  $\square$  [48],  $\triangle$  [33], — lineare Regression)



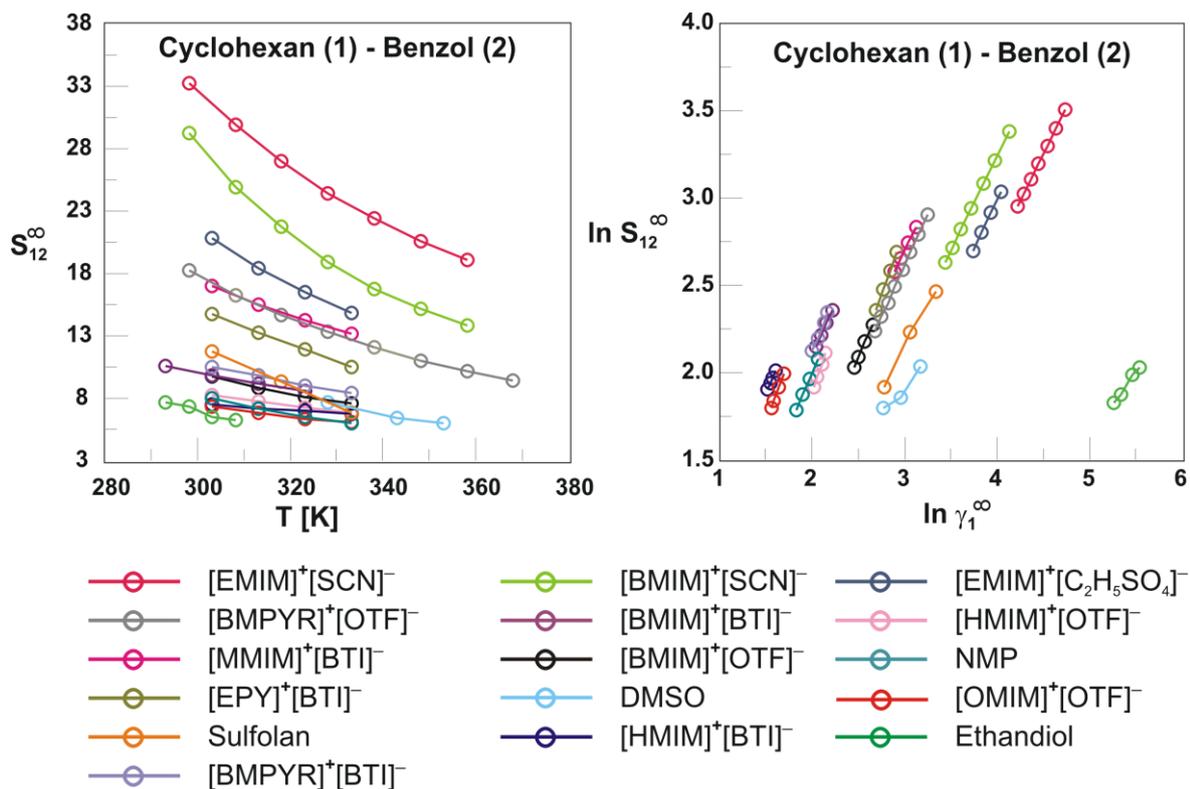
**Abbildung 2-16** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten für Wasser in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten mit dem Kation  $[BMIM]^+$  ( $\triangle$  [49],  $\circ$  [40,50],  $\square$  diese Arbeit, — lineare Regression)

Alkylkettenlänge ähnliche Werte für den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung erhalten werden. Zum Vergleich der Wechselwirkungen von polaren und unpolaren Soluten in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten wurden die  $\gamma^\infty$ -Werte von Cyclohexan und Wasser in ionischen Flüssigkeiten, bestehend aus dem gleichen Kation [OMIM]<sup>+</sup> beziehungsweise [BMIM]<sup>+</sup> und verschiedenen Anionen, studiert. Ein grafischer Vergleich von  $\ln \gamma_i^\infty$  der untersuchten Systeme ist als Funktion der inversen absoluten Temperatur in den Abbildungen 2-15 und 2-16 zu sehen. Für das Beispiel Cyclohexan nehmen die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung gemäß der hier aufgeführten Reihenfolge der Anionen [BTfI]<sup>-</sup> < [OTf]<sup>-</sup> < [M-DEGSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> < [Cl]<sup>-</sup> mit steigender Polarität größere Werte an. Der umgekehrte Fall zeigt sich für die stark polare Komponente Wasser als Solute. Eine höhere Polarität des Anions bewirkt eine Abnahme des Grenzaktivitätskoeffizienten entsprechend der nachstehenden Folge von [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> über [BTfI]<sup>-</sup> zu [OTf]<sup>-</sup>. Anhand der gezeigten Beispiele wird deutlich, dass die Grenzaktivitätskoeffizienten sowie die intermolekularen Wechselwirkungen der verschiedenen Soluten in den ionischen Flüssigkeiten stark abhängig von der chemischen Struktur des Anions sind [45]. Zudem zeigte sich, dass eine Zunahme der Alkylkettenlänge am Kation, unabhängig von der Struktur des Kations, zu einem geringeren Wert des Grenzaktivitätskoeffizienten führt.

Im Folgenden soll untersucht werden, in wieweit sich die in dieser Arbeit verwendeten ionischen Flüssigkeiten als selektive Zusatzstoffe für die verschiedenen Trennprobleme Aliphaten-Aromaten, Alkane-Alkene und Alkohole-Wasser eignen. In den meisten Fällen werden für die Auswahl eines selektiven Zusatzstoffes (Entrainer) für ein vorliegendes Trennproblem die Selektivitäten bei unendlicher Verdünnung und die Kapazitäten verwendet. Während die Selektivität des Entrainers vor allem einen Einfluss auf die Anzahl der Trennstufen und somit auf die Investitionskosten nimmt, bestimmt die Kapazität das Verhältnis zwischen Entrainer sowie Feedstrommenge und wirkt sich somit auf die Betriebskosten aus [50], denn je größer die Kapazität ist, umso weniger Extraktionsmittel wird benötigt [51]. Die Eigenschaften von Selektivität und Kapazität sind häufig antagonistisch geprägt, was bedeutet, dass Lösungsmittel, die eine besonders hohe Selektivität besitzen, oftmals nur über eine sehr begrenzte Kapazität verfügen [51]. Die Selektivitäten und Kapazitäten lassen sich direkt aus den experimentellen  $\gamma_i^\infty$ -Werten ermitteln.

$$S_{12}^\infty = \frac{\gamma_1^\infty}{\gamma_2^\infty} \quad (2-3)$$

$$k_2 = \frac{1}{\gamma_2^\infty} \quad (2-4)$$



**Abbildung 2-17** Selektivitäten bei unendlicher Verdünnung für verschiedene Lösungsmittel (Beispiel: Aliphaten/Aromaten-Trennung)

Die Selektivitäten  $S_{12}^{\infty}$  bei unendlicher Verdünnung und Kapazitäten  $k_2$  für die untersuchten ionischen Flüssigkeiten sind in den Tabellen 7.4.1 – 7.4.3 zusammen mit den Werten anderer ionischer Flüssigkeiten und in der Industrie üblicherweise für die Trennung von Cyclohexan - Benzol, Hexan - 1-Hexen und Ethanol - Wasser verwendeten Lösungsmitteln aufgetragen. Die Werte für die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zur Berechnung der Selektivitäten wurden dabei folgenden Literaturstellen [33,40,50,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61,62] entnommen.

Für die Trennung der Alkane/Alkene wurde das System Hexan und 1-Hexen ausgewählt, und für die Isolierung von Alkoholen und Wasser, Ethanol als der Vertreter für die Alkohole. Stellvertretend für die Aliphaten/Aromaten – Trennung wurden Cyclohexan und Benzol in verschiedenen Lösungsmitteln betrachtet. Die Diagramme in Abbildung 2-17 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Selektivität bei unendlicher Verdünnung (links) und die Selektivität bei unendlicher Verdünnung in Abhängigkeit der Löslichkeit von Cyclohexan (rechts) für 15 verschiedene Lösungsmittel in einem Temperaturbereich zwischen 293.15 und 368.15 K.

Bereits Krummen [50] konnte zeigen, dass verschiedene ionische Flüssigkeiten ([MMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>, [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>, [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [EMIM]<sup>+</sup>[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) merklich höhere Selektivitäten  $S_{12}^{\infty}$  bei unendlicher Verdünnung für die extractive Rektifika-

tion oder Extraktion aufweisen als herkömmliche Zusatzstoffe wie beispielweise *N*-Methylpyrrolidon (NMP), welches in der Praxis zur Trennung der Aliphaten und Aromaten verwendet wird. Noch größere Werte wurden von Domańska et al. für die Selektivitäten der ionischen Flüssigkeiten [EMIM]<sup>+</sup>[SCN]<sup>-</sup> und [BMIM]<sup>+</sup>[SCN]<sup>-</sup> [60,61] erhalten. Zudem ist zu beobachten, dass die Selektivität der Imidazolium basierenden ionischen Flüssigkeiten mit dem gleichen Anion, mit abnehmender Alkylkette am Kation ansteigt. Erhebliche Unterschiede in der Selektivität sind bei Verwendung unterschiedlicher Anionen zu beobachten. Generell lässt sich sagen, dass die Trennung der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe deutlich besser wird bei der Verwendung von [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> als Anionen im Vergleich zu [BTI]<sup>-</sup> und [OTF]<sup>-</sup>. Ein Austausch des Kations bei gleicher Alkylkette und Anion führt nur zu geringen Änderungen der Selektivität sowie der Kapazität, wie bei der Betrachtung der ionischen Flüssigkeiten [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> deutlich wird. Ein Vergleich der Selektivitäten und Kapazitäten mit anderen ionischen Flüssigkeiten zeigt, dass die in dieser Arbeit untersuchten Lösungsmittel [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup>, [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> und [OMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> nicht die am besten geeigneten Extraktionsmittel für die Trennung von Cyclohexan und Benzol sind. Die erhaltenen Ergebnisse sind jedoch vergleichbar mit denen von *N*-Methylpyrrolidon. Für Hexan und 1-Hexen, als Beispiel für die Trennung der Aliphaten von den Olefinen, wurden für die untersuchten ionischen Flüssigkeiten ähnliche Selektivitäten wie für *N*-Methylpyrrolidon gefunden. Einzig für die ionischen Flüssigkeiten [EMIM]<sup>+</sup>[SCN]<sup>-</sup> und [BMIM]<sup>+</sup>[SCN]<sup>-</sup> wurden deutlich höhere Werte für die Selektivitäten dieses Trennproblems gefunden. Die erhaltenen Selektivitäten der ionischen Flüssigkeiten für die Trennung von Ethanol und Wasser sind deutlich schlechter als die von Ethylenglykol, welches üblicherweise als selektives Lösungsmittel bei der extraktiven Rektifikation zur Trennung von Alkoholen und Wasser verwendet wird.

## 2.3 Exzessenthalpien

### 2.3.1 Bedeutung von Exzessenthalpien

Eine wichtige Anwendung ist die Überprüfung von  $g^E$ -Modellen, indem die Exzessenthalpien zur Absicherung der Berechnungen des realen Verhaltens bei hohen Temperaturen herangezogen werden. Zudem liefern Mischungsenthalpien wichtige Informationen bei der Anpassung von temperaturabhängigen Gruppenwechselwirkungsparametern, da zwischen der partiellen molaren Exzessenthalpie und der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten über die Gibbs-

Helmholtz-Beziehung (Gleichung 2-5) eine direkte thermodynamische Verknüpfung besteht [63].

$$\left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right)_{P,x} = \frac{\bar{h}_i^E}{R} \quad (2-5)$$

### 2.3.2 Messmethode zur Bestimmung von Exzessenthalpien

Für die Messungen der Exzessenthalpien wurde ein isothermes Durchflusskalorimeter der Firma Hart Scientific (Modell 7501) verwendet. Das Kalorimeter besteht aus zwei rechnergesteuerten Lösungsmittelpumpen (ISCO, LC 2600, 260 cm<sup>3</sup>), einer thermostatisierten Durchflusszelle und einem Hinterdruckventil, um Verdampfungen zu vermeiden. Die Durchflusszelle stellt den wichtigsten Teil des Durchflusskalorimeters dar und setzt sich aus verschiedenen Bauteilen zusammen. Dazu zählen unter anderem der Kontrollheizer, der Kalibrierheizer, der Peltier-Kühler und die Mischkapillare, welche für einen hinreichend schnellen Wärmetransport um den Wärmeabfuhrblock aus Kupfer gewickelt ist. Die Durchflusszelle ist von einem zylinderförmigen Edelstahlgehäuse umgeben, welches sich in einem temperierbaren Bad befindet. Die Hauptfunktion der Zelle ist es, die Wärmeeffekte, die durch das Mischen der Komponenten entstehen, zu kompensieren. Die Kombination aus Peltier-Kühler und Kontrollheizer ermöglicht sowohl die Ermittlung von endothermen als auch exothermen Effekten. Je nachdem, welche Flüssigkeit zur Thermostatisierung verwendet wird, lassen sich an dem Gerät Messungen in einem Temperaturbereich zwischen 253.15 K und 453.15 K und bis zu 150 bar bei einem Fehler < 1% durchführen. Eine Darstellung des Durchflusskalorimeters und der Durchflusszelle ist in der Abbildung 2-18 gezeigt.

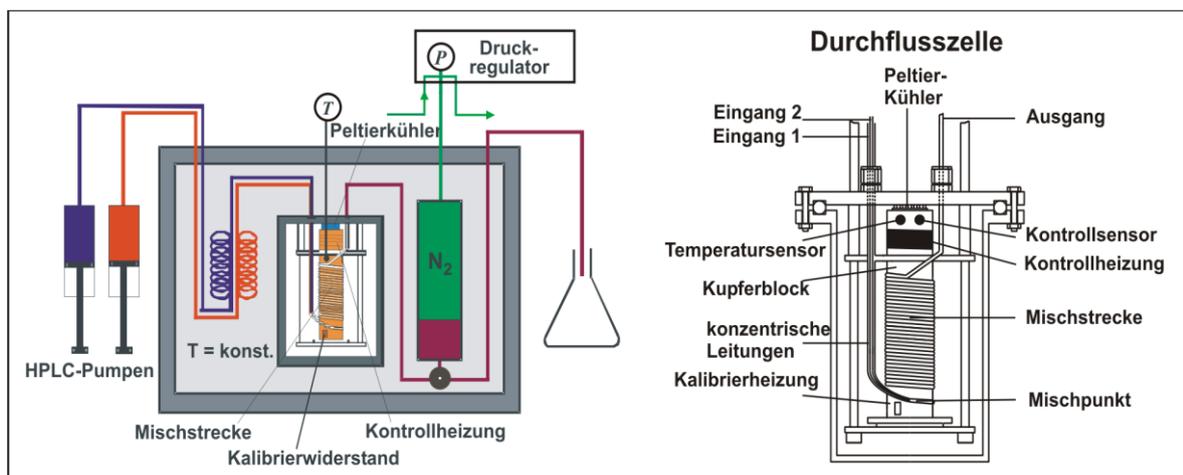


Abbildung 2-18 Isothermes Durchflusskalorimeter

Für die Messung werden die beiden zu untersuchenden Komponenten in den HPLC-Dosierpumpen vorgelegt. Die konstanten Volumenströme werden durch Temperierspiralen auf Messtemperatur gebracht und in die Messzelle geleitet. Dort gehen die beiden Zuleitungen am Mischpunkt ineinander über. Durch einen statischen Mischer, bei dem es sich um einen in der Mischkapillare befindlichen, spiralförmigen Draht handelt, wird eine vollständige Durchmischung beider Substanzen innerhalb der Mischstrecke gewährleistet. Mit einer Steuereinheit werden über die gesamte Messzeit für beide Komponenten konstante Volumenströme eingestellt. Für die Druckregelung befindet sich am Ausgang der Messapparatur ein Membranventil, auf welches ein konstanter Gegendruck erzeugt wird. Mit Hilfe des Peltier-Kühlers wird während der gesamten Messung ein konstanter Wärmestrom vom Kupferzylinder abgeführt. Die Temperatursensoren registrieren die bei der Mischung auftretende Temperaturänderung am Kupferblock, während die Puls-Heizung dafür sorgt, dass die Temperatur des Flüssigkeitsstroms am Ein- und Ausgang der Zelle identisch ist. Die für den Ausgleich der Temperaturänderung benötigte Pulsfrequenz wird dabei kontinuierlich aufgezeichnet. Um substanzspezifische Wärmeeffekte (innere Reibung, Wärmekapazitäten) sowie Gerätekosten zu berücksichtigen, werden zu Beginn jeder Messung die Basislinien der reinen Komponenten aufgenommen. Im Anschluss an die Messung wird mit einem hochpräzisen Ohmschen Widerstand eine Kalibrierung der Heizleistung je Puls (Pulsstärke) unter den gleichen Systembedingungen durchgeführt. Die Pulsstärke ergibt sich aus der Heizleistung  $P_{\text{Heizung}}$  geteilt durch den Frequenzunterschied  $\Delta\nu$  zwischen der Basislinie und der gemessenen Frequenz.

$$\text{Pulsstärke} = \frac{P_{\text{Heizung}}}{\Delta\nu} \quad (2-6)$$

Die Dimension der Pulsstärke ist  $\mu\text{J}/\text{Puls}$ . Bei Kenntnis der Pulsstärke und der Molmengen des Gesamtvolumenstroms lässt sich die Exzessenthalpie nach Gleichung 2-7 berechnen.

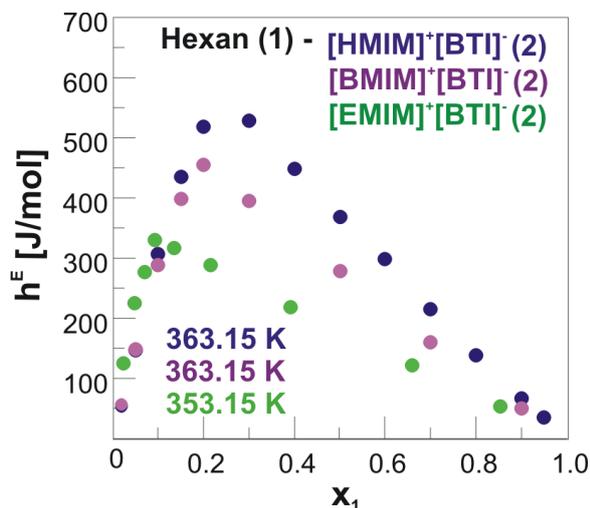
$$h^E = \frac{\Delta\nu \cdot \text{Pulsstärke}}{\sum_i \dot{n}_i} \cdot 3600 \text{ [s/h]} \quad (2-7)$$

Der Molenstrom  $\dot{n}_i$  wird dabei über die Volumenströme  $\dot{V}_i$  bekannter Dichte  $\rho_i$  und molarer Masse  $M_i$  ermittelt.

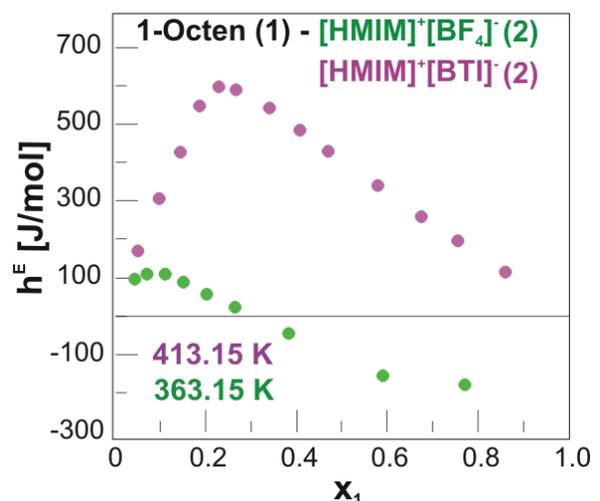
$$\dot{n}_i = \frac{\dot{V}_i \cdot \rho_i}{M_i} \quad (2-8)$$

### 2.3.3 Ergebnisse und Diskussion der Messungen

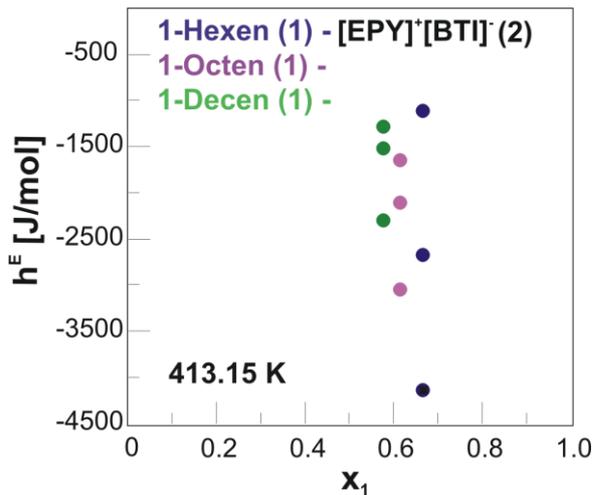
Die Ergebnisse der Exzessenthalpien der 53 untersuchten Datensätze, welche sich aus verschiedenen polaren und unpolaren Komponenten und den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ ,  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{HMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{OMIM}]^+[\text{OTF}]^-$ ,  $[\text{BMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$ ,  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$ ,  $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  und  $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  zusammensetzen, sind im Anhang in den Tabellen 7.5.1 bis 7.5.53 aufgeführt. Für die untersuchten Systeme mit Alkanen verschiedener Kettenlänge wurden in allen Fällen endotherme Exzessenthalpien beobachtet. In der Abbildung 2-19 sind die Resultate der Exzessenthalpien für Hexan mit verschiedenen Imidazolium basierenden ionischen Flüssigkeiten mit dem Anion  $[\text{BTI}]^-$  dargestellt. Die erhaltenen Mischungswärmen nehmen mit wachsender Länge der Alkylkette am Kation größere Werte an, während die für diese Systeme gefundenen Mischungslücken kleiner werden. Die Untersuchung der ungesättigten gradkettigen Kohlenwasserstoffe führte zu ganz unterschiedlichen Ergebnissen. Beispiele hierfür sind in den Abbildungen 2-20 bis 2-22 gezeigt. Für 1-Octen mit  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  sind die Exzessenthalpiewerte über den gesamten Konzentrationsbereich, wie auch schon bei den Alkanen, positiv. Der Verlauf der Mischungsenthalpien ist für das System 1-Octen -  $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  für kleine Konzentrationen von 1-Octen zunächst endotherm. Ab einem Molenbruch ( $x_1$ ) von ungefähr 0.3 sind die beim Mischen der Komponenten auftretenden



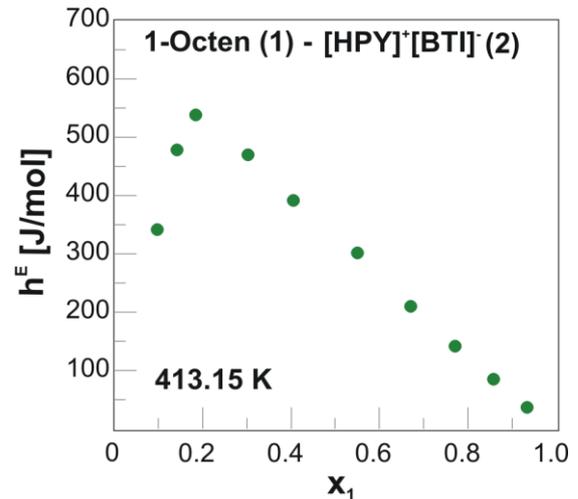
**Abbildung 2-19** Exzessenthalpien für Hexan mit den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ ,  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  bei verschiedenen Temperaturen.



**Abbildung 2-20** Exzessenthalpien für 1-Octen mit den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  bei verschiedenen Temperaturen.



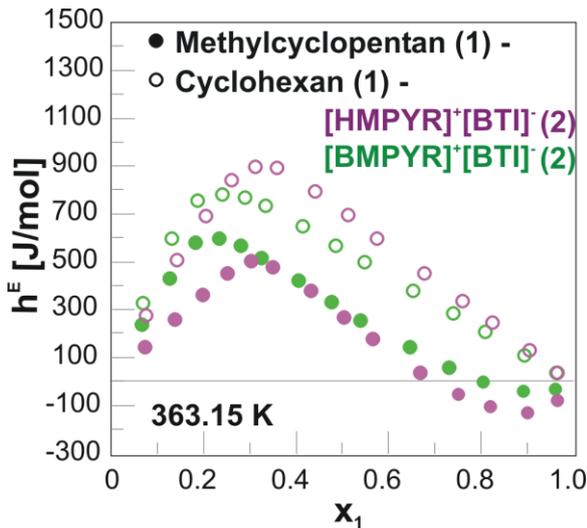
**Abbildung 2-21** Exzessenthalpien für verschiedene Alkene bei unterschiedlichen Flows mit der ionischen Flüssigkeit  $[\text{EPY}]^+[\text{BTI}]^-$  bei 413.15 K.



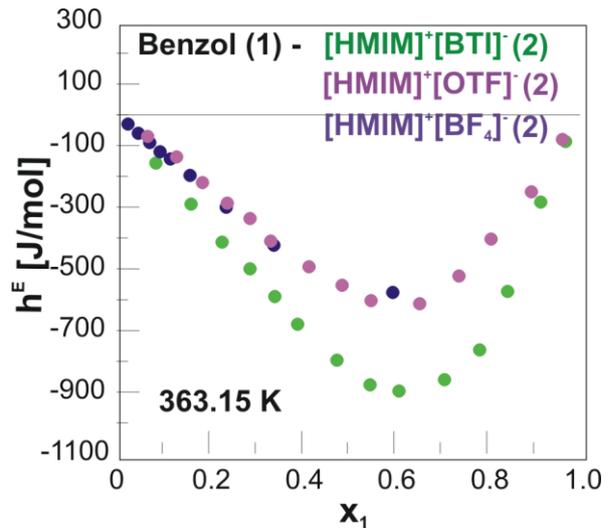
**Abbildung 2-22** Exzessenthalpien für 1-Octen mit der ionischen Flüssigkeit  $[\text{HPY}]^+[\text{BTI}]^-$  bei 413.15 K [46].

Wärmeeffekte jedoch exotherm. Für die Messungen des Systems 1-Octen –  $[\text{EPY}]^+[\text{BTI}]^-$  wurden über dem gesamten Bereich negative Werte für die Mischungsenthalpien erhalten, während die Ergebnisse von 1-Octen mit  $[\text{HPY}]^+[\text{BTI}]^-$  [46] einen endothermen Enthalpieeffekt aufzeigten. Anhand der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für 1-Octen in  $[\text{EPY}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{HPY}]^+[\text{BTI}]^-$  hätten die zu erwartenden Exzessenthalpien in beiden Fällen endotherm sein sollen. Zudem zeigten die Messungen einzelner Punkte der Komponenten 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen mit der ionischen Flüssigkeit  $[\text{EPY}]^+[\text{BTI}]^-$  bei verschiedenen Flowgeschwindigkeiten unterschiedliche Werte, so dass für diese Systeme keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden konnten. Eine Begründung für dieses ungewöhnliche Verhalten konnte jedoch nicht gefunden werden. In Abbildung 2-23 sind Beispiele für die Mischungsenthalpien cyclischer Alkane derselben Summenformel in den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  bei einer Temperatur von 363.15 K gezeigt. Die Systeme Cyclohexan -  $[\text{BMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  und Cyclohexan -  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  zeigen über den ganzen Konzentrationsbereich ein endothermes Mischungsverhalten. Für die Systeme Methylcyclopentan -  $[\text{BMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  und Methylcyclopentan -  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  wechseln die Exzessenthalpiedaten im Bereich hoher Methylcyclopentan-Konzentrationen ( $x_1 > 0.75$ ) das Vorzeichen. Für Moleküle mit einem aromatischen Ring, wie die hier untersuchten Komponenten Benzol, Toluol und Thiophen, sind die erhaltenen Exzessenthalpien exotherm. Ein Vergleich der Werte für die Exzessenthalpien dieser drei Komponenten in  $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  zeigt, dass beim Mischen von Thiophen und der ionischen Flüssigkeit mehr Wärme frei wird als bei der Vermischung von Benzol mit  $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$ . Zudem kommt es

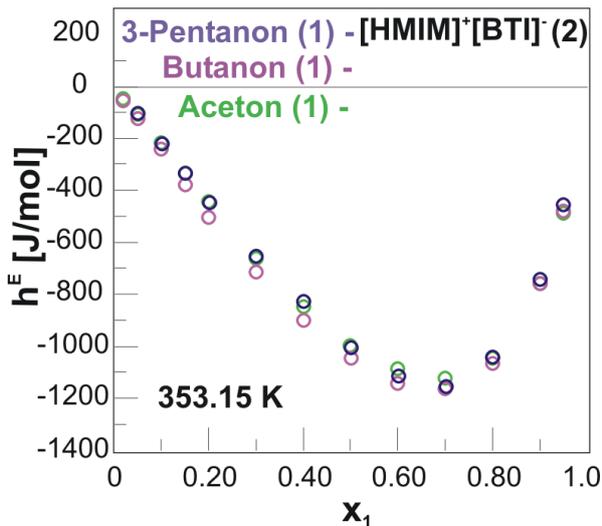
durch die Einführung einer Alkylgruppe am Benzolring zu einer Kompensation des exothermen Wärmeeffekts im Vergleich zu Benzol. In Abbildung 2-24 sind die Mischungswärmen für Benzol mit den ionischen Flüssigkeiten bestehend aus dem Kation [HMIM]<sup>+</sup> und verschiedenen Anionen aufgeführt. Die Exzessenthalpien für die Systeme mit den Anionen [OTF]<sup>-</sup> und [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> weisen ähnliche Werte auf. Im Fall der ionischen Flüssigkeit [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> treten stärkere exotherme Effekte auf. Die Exzessenthalpien in Abhängigkeit von der Konzentration für die Ketone Aceton,



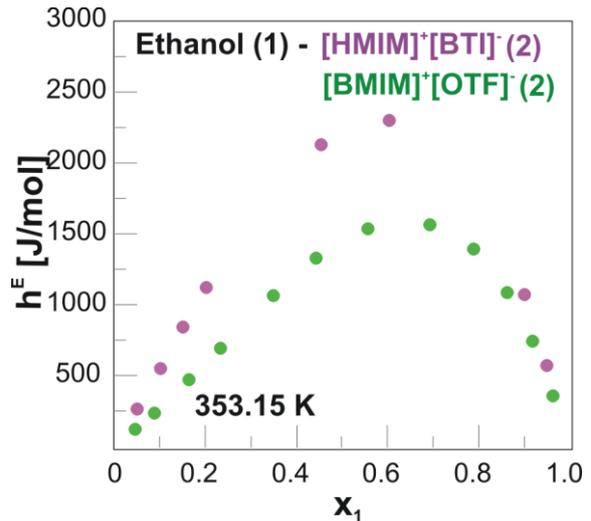
**Abbildung 2-23** Exzessenthalpien für die Systeme Methylcyclopentan mit [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und Cyclohexan mit [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> bei 363.15 K.



**Abbildung 2-24** Exzessenthalpien für Benzol mit den ionischen Flüssigkeiten [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>, [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> und [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> bei 363.15 K.



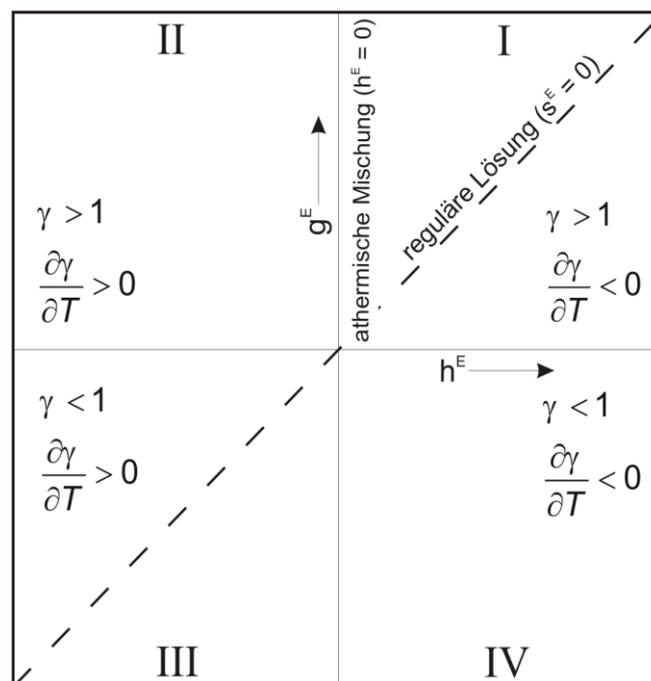
**Abbildung 2-25** Exzessenthalpien für die verschiedenen Ketone: Aceton, Butanon und 3-Pentanon mit der ionischen Flüssigkeit [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> bei 353.15 K.



**Abbildung 2-26** Exzessenthalpien für Ethanol mit den ionischen Flüssigkeiten [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> bei 353.15 K.

Butanon und 3-Pentanon mit  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  bei 353.15 K sind in Abbildung 2-25 dargestellt. Die Mischungswärmen sind für alle drei Systeme exotherm, und die erhaltenen Werte der Exzessenthalpien für die jeweilige Konzentration sind für die verschiedenen Ketone sehr ähnlich. In der Abbildung 2-26 sind die Ergebnisse der Mischungsenthalpien von Ethanol mit den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  bei einer Temperatur von 353.15 K zu sehen. Beim Vermischen dieser Komponenten werden endotherme Wärmeeffekte beobachtet.

Nach Gmehling und Kolbe [64] lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten, je nach Vorzeichen der Exzessgrößen, in vier verschiedene Verhaltensmuster einteilen. Diese sind in dem  $g^E$ - $h^E$ -Diagramm [64] in der Abbildung 2-27 durch vier Quadranten I – IV dargestellt. Zu den ersten beiden Quadranten zählen die Systeme, die eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ( $g^E > 0$ ,  $\gamma_i > 1$ ) aufweisen. Systeme, dessen Enthalpieeffekt beim Vermischen ein endothermes Verhalten zeigen, wie beispielsweise die hier untersuchten Gemische von Hexan und Ethanol mit der ionischen Flüssigkeit  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ , werden dem Quadranten I zugeordnet. Für sie gilt, dass die Werte der Aktivitätskoeffizienten mit der Temperatur sinken und sich die Abweichung vom idealen Verhalten verringert. Bei exothermen Verhalten trifft der umgekehrte Fall zu, und die Werte des Aktivitätskoeffizienten werden mit der Temperatur größer. Zu den Systemen, die dem Quadranten II zuzuordnen sind, zählt auch die Mischung aus Toluol und  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ , die bei einer Temperatur von 363.15 K vermessen wurde. Gemische mit negativer Abweichung vom Raoult'schen Gesetz



**Abbildung 2-27** Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten im  $g^E$ - $h^E$ -Diagramm [64]

( $g^E < 0$ ,  $\gamma_i < 1$ ) sind den Quadranten III und IV zuzuordnen. In diese beiden Quadranten fallen Systeme, bei denen die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der unterschiedlichen Komponenten stärker sind, als es für die Moleküle in der reinen Verbindung der Fall ist. Diese Eigenschaft zeigt auch das System aus Aceton und der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ , welches aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten dem III. Quadranten zugehörig ist. Es lassen sich jedoch nicht alle Systeme anhand dieser Betrachtungsweise eindeutig einem Quadranten zuordnen. Ausnahmen treten beispielsweise dann auf, wenn bei einem stark unsymmetrischem Verlauf der  $h^E$ - $x_1$ -Kurve unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten auftreten können, wie es zum Beispiel bei den untersuchten Systemen 1-Octen mit  $[\text{HMIM}]^+[\text{BF}_4]^-$  und Methylcyclopentan mit den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{BMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  der Fall ist. Zudem kommt hinzu, dass die Abhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten auch durch Änderungen der Konzentration und der Temperatur stark beeinflusst werden kann.

## 2.4 Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

### 2.4.1 Bedeutung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Bei der Entwicklung und Auslegung von verfahrenstechnischen Trennprozessen wie der Rektifikation, bei denen Flüssigkeit und Dampf nebeneinander vorliegen, spielt das eingehende Verständnis der Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte eine maßgebliche Rolle. Bei der Rektifikation handelt es sich um eine Aneinanderreihung von Gleichgewichtsstufen, bei denen das Dampfgemisch im Gleichgewicht mit dem flüssigen Gemisch ist. Die Bedingungen hierfür sind, dass die Temperatur, der Druck und die Fugazitäten jeder Komponente in allen Phasen gleich sind. Daneben finden Dampf-Flüssig-Gleichgewichte eine Anwendung in der Modellentwicklung, sie bilden die Grundlage für die Erweiterung von thermodynamischen Modellen. So werden beispielsweise für die UNIFAC-Methode fast ausschließlich Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte zur Anpassung der benötigten Gruppenwechselwirkungsparameter verwendet.

### 2.4.2 Messmethoden zur Bestimmung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Ein kompletter VLE-Datensatz besteht aus einer Sammlung von Phasengleichgewichtsdatenpunkten, die aus der Angabe des Drucks  $P$ , der Temperatur  $T$ , der

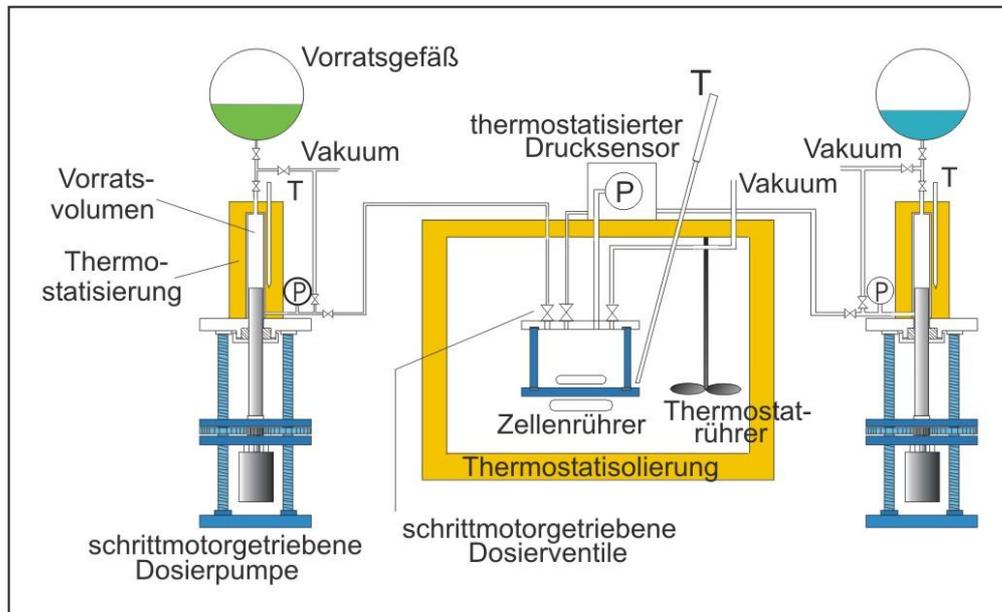
Flüssigphasenzusammensetzung  $x_i$  und der Dampfphasenzusammensetzung  $y_i$  bestehen. Die meisten Untersuchungen werden in der Regel unter isothermen  $(x_i, y_i, P)$  oder isobaren  $(x_i, y_i, T)$  Bedingungen durchgeführt. Für die Ermittlung der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte stehen verschiedene Messverfahren zur Verfügung, die sich grundsätzlich in zwei Kategorien einteilen lassen, in die dynamischen und die statischen Methoden [65].

#### **2.4.2.1 Dynamische Phasengleichgewichtsapparatur**

Bei den dynamischen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen, die sich sowohl unter isobaren als auch isothermen Bedingungen durchführen lassen, wird mindestens eine der beiden Phasen des Systems im Kreis geführt. Bei der Ebullimetrie wird die zu untersuchende Mischung in einem Destillationskolben vorgelegt und zum Sieden gebracht. Aus dem siedenden Gemisch gelangen die beiden Phasen durch aufsteigende Dampfblasen über ein Rohr nach oben, wo sie anschließend getrennt und gesondert im Kreis geführt werden. In dem sogenannten Cottrell-Rohr stellt sich bei intensivem Wärme- und Stoffaustausch ein Gleichgewicht zwischen der Dampf- und der Flüssigphase ein. Zur Ermittlung der Zusammensetzung der kondensierten Dampfphase und der Flüssigphase können Proben entnommen werden. Nachteile dieser Methode liegen in der Schwierigkeit bei der Einstellung exakt einer Gleichgewichtsstufe sowie in der Probennahme und der Genauigkeit der Analyse [66,67].

#### **2.4.2.2 Statische Phasengleichgewichtsapparatur**

Der typische experimentelle Aufbau für die statische Messtechnik zur Ermittlung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes besteht aus einer evakuierbaren und temperierbaren Gleichgewichtszelle mit bekanntem Volumen, in welche eine genau vorgegebene Menge der sorgfältig entgasten Komponenten injiziert wird. Die von Rarey entwickelte statische VLE-Apparatur [68], wie sie in dieser Arbeit für die Messungen der binären Systeme mit ionischen Flüssigkeiten verwendet wurde, ist in Abbildung 2-28 schematisch dargestellt.



**Abbildung 2-28** Statische Apparatur zur Ermittlung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Zu Beginn der Messung wird die gesamte Apparatur mit Hilfe einer Hochvakuum-pumpe evakuiert. Anschließend werden die zuvor destillierten und entgasten Komponenten des zu untersuchenden Systems in den temperierten Dosierpumpen vorgelegt. Durch die Verwendung von Pumpen mit Schrittmotoren lassen sich exakt definierte Mengen der zu vermessenden Flüssigkeiten in die Messzelle eindosieren, da die Anzahl der Schritte direkt proportional zu den eindosierten Volumina ist. Den wichtigsten Teil der Apparatur stellt die Messzelle dar, welche sich in einem temperierbaren Ölbad befindet. Die Zelle ist über zwei Dosierventile, die ebenfalls mit Schrittmotoren betrieben werden, mit den Zuleitungen der Pumpen verbunden. Über ein drittes Ventil ist die Zelle mit dem Vakuumsystem der Apparatur verbunden. Nachdem die erste Komponente in die Zelle eindosiert wurde, wird ihr Reinstoffdampfdruck gemessen. Im zweiten Schritt erfolgt die Messung der Gemischdampfdrücke. Hierfür wird eine kleine Menge der zweiten Komponente hinzu dosiert. Nach jedem Dosiervorgang werden der Differenzdruck und die Temperatur solange verfolgt, bis die Änderungen kleiner als die zuvor festgelegten Abbruchschranken sind. Eine schnelle Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes wird dabei durch die Durchmischung der Komponenten mit einem magnetisch angetriebenen Rührer realisiert. Sobald in der Zelle der Gesamtdruck über der Mischung konstant bleibt, ist das Gleichgewicht erreicht. Durch eine weitere Zugabe der zweiten Komponente wird die Zusammensetzung der Mischung für den nächsten Messpunkt verändert. Der Druck in der Zelle wird mit einem Drucksensor PDRC 4010 (0-3.5 bar) ermittelt. Die Thermostatisierung des Ölbad erfolgt mit Hilfe eines Umlaufthermostaten (RC6) der Firma Lauda.

Zur Temperaturbestimmung dient ein Hart Scientific 1506 Thermometer mit einer Genauigkeit von  $\pm 1$  mK. Die Zugabe der beiden Komponenten sowie die Messung des Gleichgewichtsdruckes und der Temperatur sind voll automatisiert.

#### 2.4.2.3 Headspace-Verfahren

Zur Bestimmung der Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte von ternären Systemen mit ionischen Flüssigkeiten lässt sich neben der zuvor beschriebenen computergesteuerten statischen VLE-Apparatur die statische Headspace-Gas-Chromatographie (Dampfraumanalyse mittels Gas-Chromatographie) einsetzen [69]. Die Headspace-Gas-Chromatographie ist eine analytische Methode zur Ermittlung der Komponenten in der Dampfphase, welche mit der flüssigen oder festen Phase in einem geschlossenen System im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Als Gleichgewichtszellen dienen Headspace-Glasfläschchen mit einer Kapazität von 20 mL. Die Glasfläschchen werden, nachdem sie mit der zu untersuchenden Probe befüllt wurden, gasdicht verschlossen und in einem Probenkarussell platziert. Von dort aus gelangen sie in den Ofen des Headspace-Gerätes und werden auf eine zuvor ausgewählte Temperatur gebracht. Nach dem Erreichen des Phasengleichgewichtes wird eine Probe der Dampfphase gaschromatographisch analysiert. Die Bestimmung der Dampfphasenzusammensetzung des Gemisches erfolgt anhand einer für das System zuvor ermittelten Kalibrierkurve.

#### 2.4.3 Ergebnisse und Diskussion der Messungen

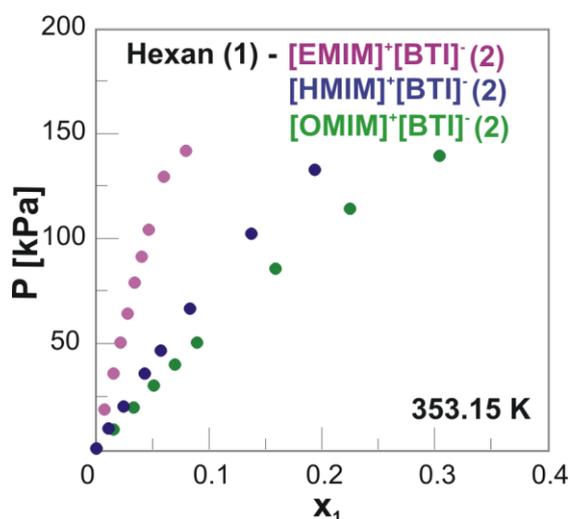
Insgesamt wurden mit der computergesteuerten statischen Phasengleichgewichtsapparatur 48 Systeme vermessen. Die Entgasung und Destillation der polaren und unpolaren Komponenten erfolgte mit Ausnahme der ionischen Flüssigkeiten mit Hilfe einer hierfür konzipierten Apparatur [70]. In dieser Apparatur, die sich unter anderem aus einer 100 cm langen Vigreuxkolonne und einem Intensivkühler zusammensetzt, werden die Komponenten für 2-3 Stunden unter Rückfluss zum Sieden gebracht und anschließend über eine Destillationsbrücke in einen entgasen Kolben destilliert, der sich gasdicht verschließen lässt. Die ionischen Flüssigkeiten wurden zur Entgasung mindestens 24 Stunden unter Vakuum erwärmt.

Zur Ermittlung der genauen Flüssigphasenzusammensetzungen aus den gewonnenen  $P, T, z$ -Datensätzen wurde das vorhandene Programm LP2 genutzt, welches iterativ die Parameter des verwendeten Legendre-Polynoms zur Beschreibung des  $g^E$ -Verlaufes anpasst. Das Volumen des flüssigen Gemisches wird dabei aus den Volumina der Reinstoffe bei Messtemperatur und Messdruck unter Vernachlässi-

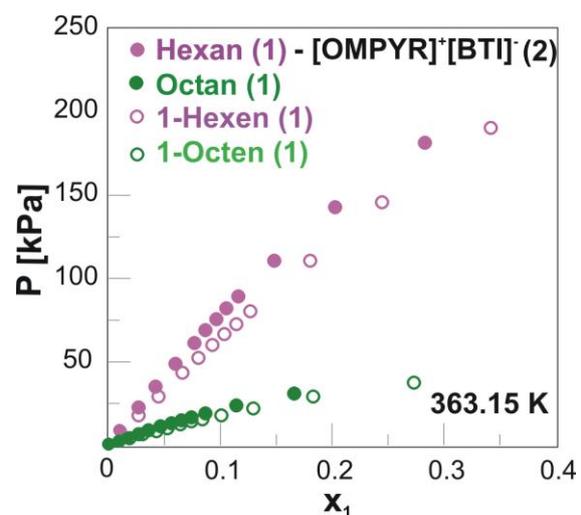
gung der Exzessvolumina berechnet. Unter der Annahme, dass sich die Dampfphase ideal verhält, werden die Molanteile der Dampfphase aus dem Differenzbeitrag des bekannten Volumens der Gleichgewichtszelle und dem Volumen des flüssigen Gemisches ermittelt. Bei niedrigem Druck führen diese Annahmen zu nur geringen Fehlern. Die flüssige Phase wird anschließend unter Verwendung der iterativ bestimmten Dampfzusammensetzung neu berechnet [70]. Die Berechnung des in den Dampfraum entweichenden Anteils der nicht-ionischen Komponente erfolgt unter Verwendung eines Realgasfaktors  $\Phi_i$  mit der Gleichung 2-9 [71]:

$$y_i = \frac{x_i \cdot \gamma_i \cdot \Phi_i \cdot P_i^S}{P} \quad (2-9)$$

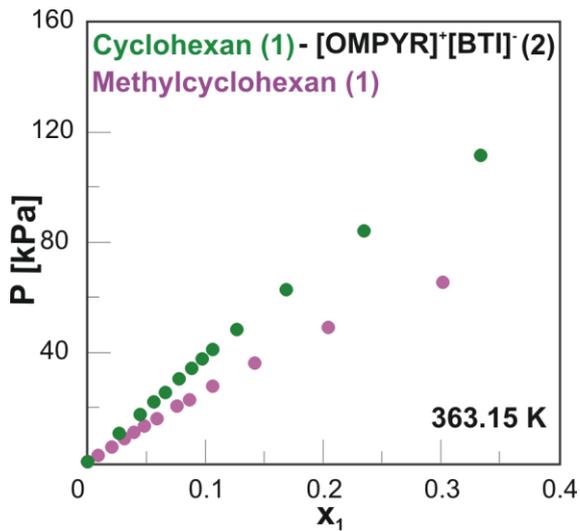
Die experimentell ermittelten  $P,x$ -Daten der untersuchten Systeme sind in den Tabellen 7.6.1 bis 7.6.48 aufgeführt. Verändert man das Kation oder das Anion einer ionischen Flüssigkeit, so ändern sich auch ihre Eigenschaften. Beispielsweise ändert sich bei Systemen von ionischen Flüssigkeiten mit Alkanen, die Breite der Mischungslücke durch Veränderung der Kettenlänge des Alkylrestes am Kation. In Abbildung 2-29 ist der Druck als Funktion des Molenbruchs für Hexan mit  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  [72],  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{OMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  bei einer Temperatur von 353.15 K gezeigt. Die experimentellen Untersuchungen zeigten, dass die Mischungslücke für Hexan in diesen ionischen Flüssigkeiten größer wird, wenn die Länge der Alkylkette der ionischen Flüssigkeit von Octyl zu Ethyl abnimmt. Die experimentell erhaltenen  $P,x$ -Daten von Hexan und 1-Hexen, sowie Octan und 1-Octen mit  $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  sind in der Abbildung 2-30 dargestellt. Die Alkene weisen, im Vergleich zu den Alkanen, eine geringere Mischungslücke auf.



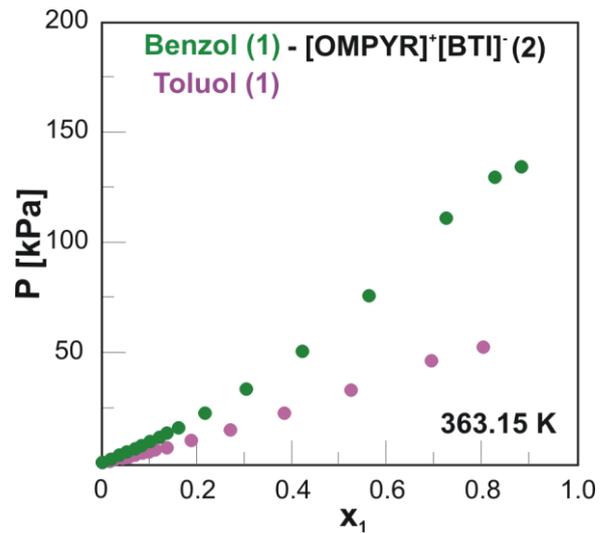
**Abbildung 2-29** Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für Hexan mit den verschiedenen ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  [72],  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{OMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  bei 353.15 K.



**Abbildung 2-30** Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für Hexan, Octan, 1-Hexen und 1-Octen mit der ionischen Flüssigkeit  $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  bei 363.15 K.



**Abbildung 2-31** Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für Cyclohexan und Methylcyclohexan mit der ionischen Flüssigkeit [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> bei 363.15 K.



**Abbildung 2-32** Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für Benzol und Toluol mit der ionischen Flüssigkeit [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> bei 363.15 K.

Die Ergebnisse der Messungen der cyclischen Alkane Cyclohexan und Methylcyclohexan mit [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> sind in der Abbildung 2-31 aufgeführt. Generell lässt sich sagen, dass für alle untersuchten ionischen Flüssigkeiten mit Alkanen und Alkenen sehr große Mischungslücken beobachtet wurden. Einen Hinweis hierauf lieferten auch die, zum Teil bereits in Kapitel 2.2 besprochenen, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. Die untersuchten aromatischen Verbindungen wie Toluol und Benzol hingegen weisen fast über den ganzen Konzentrationsbereich ein homogenes Verhalten auf. Ein Beispiel hierfür ist in der Abbildung 2-32 gegeben, welche die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Toluol und Benzol mit [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> zeigt.

## 2.5 Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

### 2.5.1 Bedeutung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

Sind die Komponenten eines Systems unter bestimmten Bedingungen nur begrenzt miteinander mischbar, so lässt sich selbst nach sorgfältiger Durchmischung ein Zerfall in zwei flüssige Phasen beobachten. Die Entmischung eines Systems in zwei flüssige, sich im Gleichgewicht befindlicher Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung tritt immer dann auf, wenn die Aktivitätskoeffizienten große Werte annehmen und demnach starke positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auftreten. Dieser Zustand ist stabil, wenn die Gibbssche Enthalpie bei den gege-

benen Bedingungen ein Minimum erreicht. Die Konzentrationsdifferenz der beteiligten Komponenten in den einzelnen Phasen kann für eine Trennung mittels Extraktion genutzt werden (mindestens drei Komponenten). Die Kenntnis der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten ist somit eine wichtige Voraussetzung für die Auslegung von Extraktionsanlagen und für die Berechnung der thermodynamischen Grenzen einer gegebenen Trennung. Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozesse spielen zum Beispiel bei der Gewinnung von aromatischen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenwasserstoffgemischen eine wichtige Rolle, da in diesen Quellen auch immer nichtaromatische Kohlenwasserstoffe vorhanden sind. Die rektifikative Trennung von Aromaten und Nichtaromaten ist durch eng beieinander liegende Siedepunkte und zahlreiche Azeotrope schwierig. Daher wird als Trennverfahren überwiegend die Extraktivrektifikation verwendet und bei geringem Aromatengehalt die Flüssig-Flüssig-Extraktion [73]. In diesem Abschnitt werden ternäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Mischungen untersucht, welche sich aus Aromaten, Nichtaromaten und ionischen Flüssigkeiten zusammensetzen.

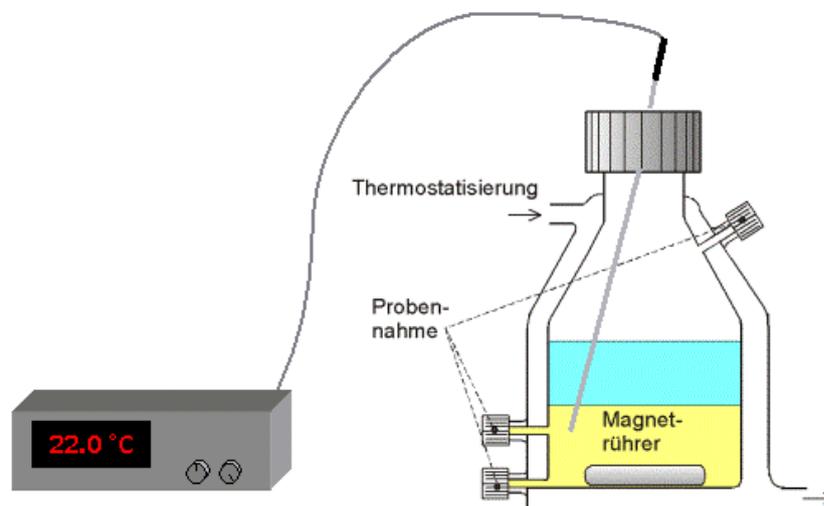
### **2.5.2 Messmethoden zur Bestimmung der ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten**

Üblicherweise wird die analytische Bestimmung der Zusammensetzung der verschiedenen Phasen von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten mit Hilfe der Gaschromatographie durchgeführt. Da sich ionische Flüssigkeiten jedoch aufgrund ihres geringen Dampfdruckes nicht gaschromatographisch untersuchen lassen, musste zur Ermittlung ihres Anteils eine andere Analysenmethode gefunden werden. Die Untersuchung des Anteils an ionischer Flüssigkeit kann auf dem indirekten oder direkten Wege erfolgen. In einem ternären Gemisch reicht es aus, nur den Anteil von zwei der drei Komponenten des Systems zu ermitteln. Der Anteil der dritten Komponente, in diesem Fall der ionischen Flüssigkeit, lässt sich dann indirekt über die Massenbilanz der gemessenen Molanteile der beiden anderen Substanzen bestimmen [74,75]. Die indirekte Konzentrationsbestimmung der Phasenzusammensetzung gelingt beispielsweise, indem man eine definierte Menge einer Referenzsubstanz vor der gaschromatographischen Analyse zu den zu untersuchenden Proben gibt. Für die Bestimmung der beiden verdampfenden Komponenten des Systems erhält man somit einen von der injizierten Menge unabhängigen Bezugspunkt. Zusätzlich wird die Probe mit einer weiteren Komponente versetzt, welche eine Entmischung während der Untersuchung verhindern soll.

In dieser Arbeit wurde die Zusammensetzung der untersuchten ternären Systeme in direkter Weise ermittelt. Für die analytischen Untersuchungen der koexistierenden Phasen wurde daher neben der Gaschromatographie auf die Kernspinreso-

nanzspektroskopie (engl.: *nuclear magnetic resonance*, NMR) und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: *high performance liquid chromatography*, HPLC) zurückgegriffen. Die jeweiligen Vorgehensweisen werden in den Abschnitten 2.5.2.1 und 2.5.2.2 ausführlicher beschrieben.

Die Experimente zur Bestimmung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte wurden in einer verschließbaren, doppelwandigen und thermostatisierbaren Messzelle mit einem Fassungsvermögen von ungefähr  $150\text{ cm}^3$  durchgeführt. Die Messzelle ist in Abbildung 2-33 schematisch dargestellt. Die Zelle wird über den Schraubverschluss mit den jeweiligen Komponenten befüllt, wobei die Zusammensetzung der Mischung innerhalb des nicht mischbaren Bereichs des Systems liegt. Für eine sorgfältige Durchmischung sorgt ein magnetischer Rührstab in der Messzelle, der durch einen Magnetrührer angetrieben wird. Zur zuverlässigen Temperierung der Mischung wird der Kühlmantel des Messgefäßes mit zirkulierendem Wasser durchströmt. Hierzu wird die Gleichgewichtszelle über die zwei am oberen und unteren Teil der Zelle befindlichen Anschlüsse mit einem Thermostatbad der Firma Lauda verbunden. Die Temperatur in der Zelle wird mit einem Thermometer der Firma Hart Scientific (Model 1502 A) ermittelt. Nach Erreichen der Messtemperatur wird die Mischung für eine Stunde sorgfältig gerührt. Anschließend wird der Mischvorgang unterbrochen, so dass sich die zwei Phasen voneinander trennen können. Eine vorangegangene Testmessung zeigte, dass sich die Zusammensetzung der Phasen nach einer Zeitspanne von einer Stunde nicht mehr verändert. Die Probenahme erfolgt daher nach einer Wartezeit von 90 Minuten. Um die Zusammensetzung des Zweiphasensystems nach Einstellung des Gleichgewichts zu analysieren, werden über die jeweiligen Septen mit Hilfe von Einwegspritzen Proben von ungefähr  $0,5\text{ cm}^3$  aus den beiden sich vollständig getrennten Phasen entnommen. Ein Zerfall der Proben in zwei Phasen konnte



**Abbildung 2-33** Schematischer Aufbau der LLE-Messzelle

nicht beobachtet werden, da die Messtemperatur in etwa der Raumtemperatur entsprach. Zur Ermittlung der nächsten Messpunkte beziehungsweise der ihnen zugehörigen Konode wird die Zusammensetzung des Systems durch die Zugabe einer kleinen Menge einer der Komponenten verändert.

Die Analyse der leichtflüchtigen Komponenten wurde mit einem Gaschromatographen der Firma Agilent Technologies (6890N) unter Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors durchgeführt. Bei der eingesetzten Trennsäule handelt es sich um eine Säule der Firma Restek GmbH (Stabilwax<sup>®</sup> 30 m \* 0.32 mm \* 1.0 µm). Zum Schutz der chromatographischen Säule vor Verunreinigungen durch die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten wird ein 4 cm Glaseinsatz als Vorsäule verwendet, welcher täglich neu mit silanisierter Glaswolle befüllt wird. Die Auswertung der Peaks erfolgt mit dem Programm HP-Chemstation unter Verwendung der für die verschiedenen Systeme zuvor ermittelten Kalibrierkurven.

### 2.5.2.1 Untersuchung der Proben mit <sup>1</sup>H-Kernspinresonanzspektroskopie (<sup>1</sup>H-NMR)

Bei dieser Methode wurden die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten unter Anwendung der <sup>1</sup>H-Kernspinresonanzspektroskopie (<sup>1</sup>H-NMR) erhalten. Diese Technik bietet gegenüber anderen Methoden den Vorteil, dass sich die Zusammensetzung aller in einer Phase vorkommenden Komponenten in nur einem Schritt analysieren lassen [76]. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass es zu keinerlei Überschneidung zwischen den zur Auswertung benötigten Signalen und anderen Signalen des Spektrums kommt. Wird eins der für die Auswertung relevanten Signale der leichtflüchtigen Verbindungen überlagert, wird neben der <sup>1</sup>H-NMR-Analyse auch die Gaschromatographie zur Bestimmung des Drei-Komponenten-Gemisches benötigt. Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker 500 AVANCE Spektrometers (Messfrequenz <sup>1</sup>H-NMR: 500.1 MHz) aufgenommen. Zur Durchführung der Messungen wurden NMR-Röhrchen mit Koaxialeinsätzen des Typs WGS-5-BL der Firma RototecSpintec GmbH (5 mm) verwendet, wie in der Abbildung 2-34 dargestellt. Als deuteriertes Lösungsmittel wurde Dimethylsulfoxid (DMSO-d<sub>6</sub>) eingesetzt. Dieses wurde jedoch nicht mit der Probe vermischt, sondern separat in das zweite, innere Röhrchen gegeben.

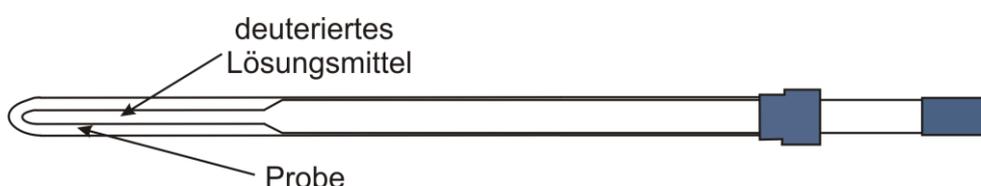
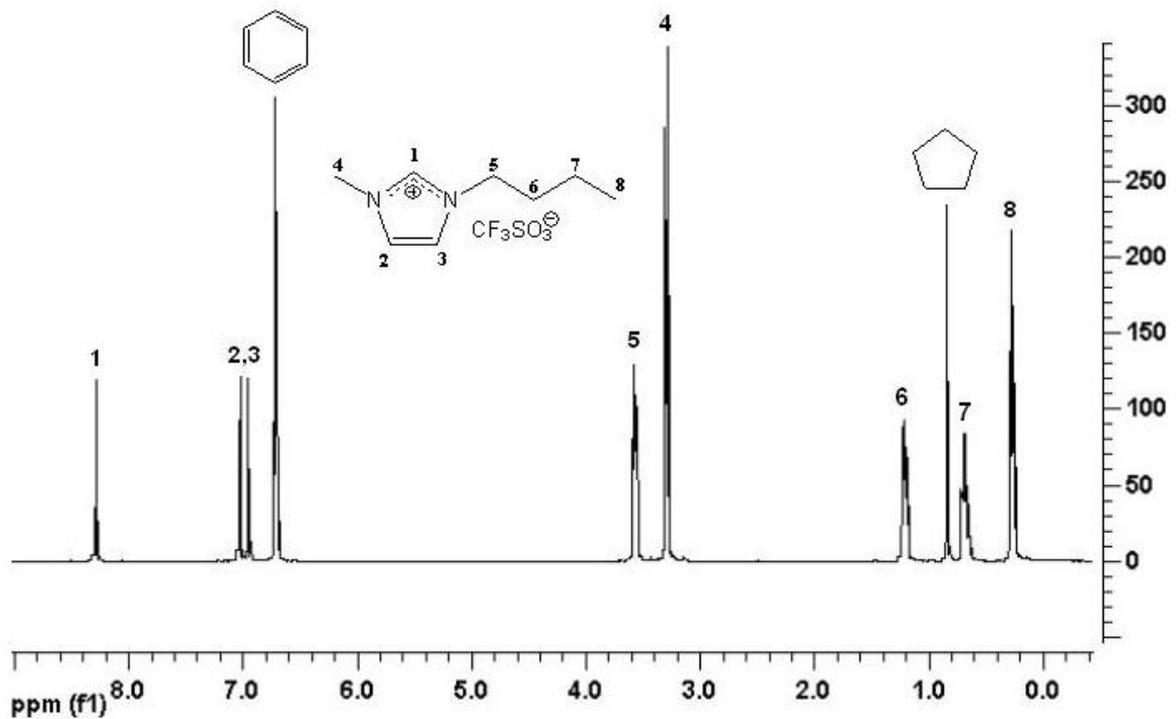


Abbildung 2-34 Verwendetes NMR-Röhrchen mit Koaxialeinsatz



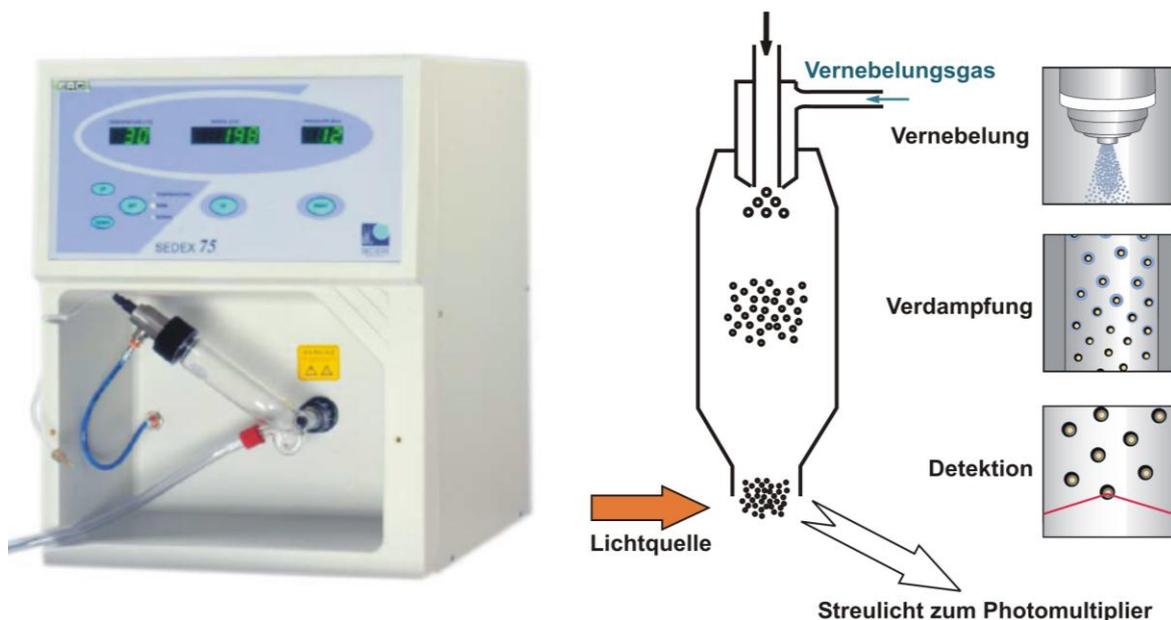
**Abbildung 2-35**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von dem ternären System Cyclopentan (1) – Benzol (2) –  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  (3)

In der Abbildung 2-35 ist ein typisches  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ternären Systems Cyclopentan (1) – Benzol (2) –  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  (3) gezeigt. Die Positionen der einzelnen Wasserstoffatome des 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Kations sind in dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch die Ziffern 1-8 markiert. Des Weiteren entspricht in diesem Beispielspektrum der Peak bei 0.835 ppm den zehn Protonen des Cyclopentans und der Peak bei 6.707 ppm den sechs Protonen des Benzols. Die Ermittlung der Zusammensetzung der Proben wurde durch den Vergleich der Signalintegrale der Protonen des Kationsignals 1 (8.281 ppm) der ionischen Flüssigkeit, des Cyclopentans und des Benzols erreicht, bezogen auf das Signal 1 (8.281 ppm = 1.000). Da die ausgewählten Signale für eine unterschiedliche Anzahl an Wasserstoffatomen stehen, müssen die ermittelten Peakflächen durch die Anzahl der zugehörigen H-Atome geteilt werden. Die so erhaltenen Peakflächenanteile entsprechen dem Molenbruch der jeweiligen Komponente. Bei der Veränderung der Zusammensetzung des Systems während einer Messreihe konnte eine Verschiebung der einzelnen Peaks beobachtet werden. Insbesondere führte eine erhöhte Benzolkonzentration zu einer Überlagerung des Benzolsignals und des Signals 3, so dass die Zusammensetzungen der Systeme mit großem Benzolanteil nicht mehr zuverlässig ausgewertet werden konnten und daher nicht mit aufgeführt wurden. Mit der NMR-Spektroskopie wurden die Zusammensetzungen der Systeme Cyclopentan (1) – Benzol (2) –  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTF}]^-$  (3) und Heptan (1) – Toluol (2) –

[MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) ermittelt. Beim zweiten System wurde zur Bestimmung des Verhältnisses von Heptan zu Toluol auf die Gaschromatographie zurückgegriffen, da die dem Heptan zugehörigen Peaks von anderen Signalen überlagert wurden. Für die gaschromatographische Auswertung wurde das Gerät zuvor für die Komponenten Heptan und Toluol kalibriert.

### 2.5.2.2 Untersuchung der Proben mit Gaschromatographie (GC) und Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Bei dieser Vorgehensweise wurde zur Bestimmung der leichtflüchtigen Komponenten die Gaschromatographie verwendet. Um die Anteile und somit das Verhältnis der ionischen Flüssigkeit zu der aromatischen Komponente in den Phasen zu ermitteln, wurden die Proben mit Hilfe der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) unter Verwendung eines Verdampfungs-Lichtstreu-Detektors zur Bestimmung der Menge an ionischer Flüssigkeit, und eines UV-Detektors zur Feststellung des Anteils an Aromaten, untersucht. Das Funktionsprinzip des Verdampfungs-Lichtstreu-Detektors zur Erfassung von nichtflüchtigen Komponenten lässt sich in drei Teilschritte einteilen, die Vernebelung des Eluenten, die Verdampfung des Lösungsmittels und die Detektion der interessierenden Komponenten (siehe Abbildung 2-36) [77]. Im ersten Schritt, der Vernebelung, wird der aus der Chromatographiesäule austretende Eluentenstrom mit einem Gas



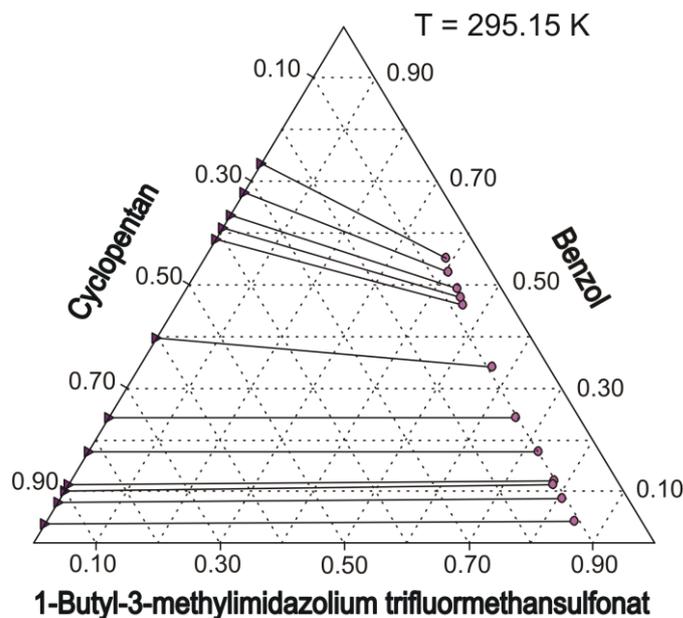
**Abbildung 2-36** Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor (links), Prinzipskizze des Detektors (rechts) [77]

(synthetische Luft oder Stickstoff) versetzt, so dass ein feines Aerosol entsteht. Die Verdampfung des Lösungsmittels erfolgt anschließend in einem beheizten Rohr. Von hieraus gelangt der nicht verdampfbare feine Restnebel in die Detektionskammer des Gerätes, in der das Ausmaß der Lichtstreuung gemessen wird [77]. Das erhaltene Lichtintensitätssignal ist proportional zu der Masse des gelösten Stoffes. Zur Analyse der Proben wurden ein Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor der Firma ERC GmbH (SEDEX Modell 75 von Sedere) und ein UV-VIS Detektor der Firma Shimadzu (SPD-10Avp) eingesetzt. Bei der verwendeten HPLC-Säule handelt es sich um eine Säule der Firma CS-Chromatographie Service GmbH mit der Bezeichnung Multosper® 100 RP 18-5  $\mu$  (125 x 4 mm). Als mobile Phase wurde ein Lösungsmittelgemisch aus Acetonitril und Wasser im Verhältnis 7:3 mit einer Flussrate von 0.5 ml/min verwendet. Die Temperatur des im Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor befindlichen Verdampferrohres betrug bei allen Messungen 323.15 K. Bei der im UV-VIS Detektor verwendeten Lichtquelle handelt es sich um eine Deuterium-Lampe, und die gewählte Detektionswellenlänge betrug 210 nm.

Durch die Kombination der Gaschromatographie mit dem Analysesystem der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie wurde die Zusammensetzung des ternären Systems Heptan (1) – Toluol (2) – [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) bestimmt. Zu Beginn der Untersuchungen mussten die Analysegeräte für jedes System neu kalibriert werden. Da bei der Lichtstreu-Detektion zwischen der Konzentration der Probe und dem gemessenen Detektorsignal kein linearer Zusammenhang besteht [78], ist eine Mehrpunktkalibrierung erforderlich. Hierzu wurden verschiedene Verdünnungsreihen für Toluol und die ionische Flüssigkeit [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> angesetzt und vermessen. Da die Empfindlichkeit des Verdampfungs-Lichtstreu-Detektors sehr hoch ist, müssen die zu untersuchenden Proben vor der Messung entsprechend verdünnt werden.

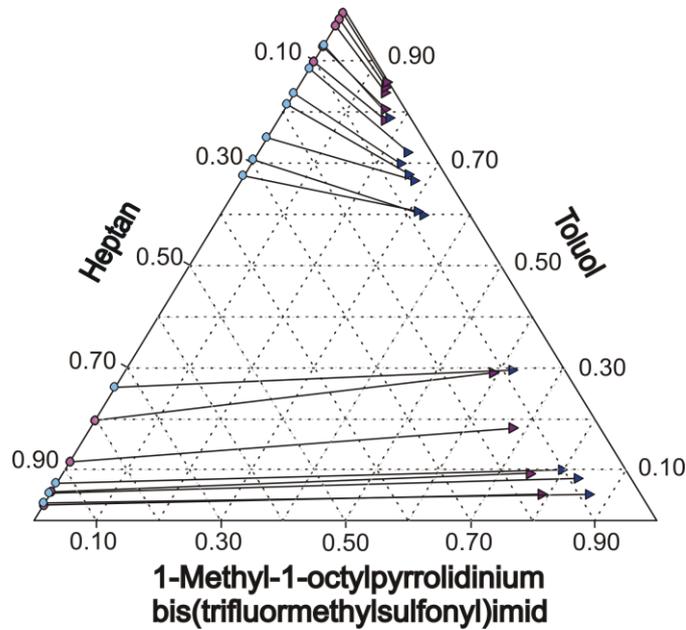
### 2.5.3 Ergebnisse und Diskussion der Messungen

Die Ergebnisse der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen der beiden untersuchten Systeme sind in den Tabellen 7.7.1 bis 7.7.3 im Anhang dieser Arbeit aufgeführt. Die mit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelten Konoden für das ternäre System Cyclopentan (1) – Benzol (2) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (3) bei einer Temperatur von 295.15 K sind in Abbildung 2-37 in Form eines Dreieckdiagramms graphisch dargestellt. Die Untersuchungen der Raffinatphase mittels der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ergaben, dass sich nach dem Erreichen des Gleichgewichts keine messbaren Anteile an ionischer Flüssigkeit in dieser Phase befinden und sie sich



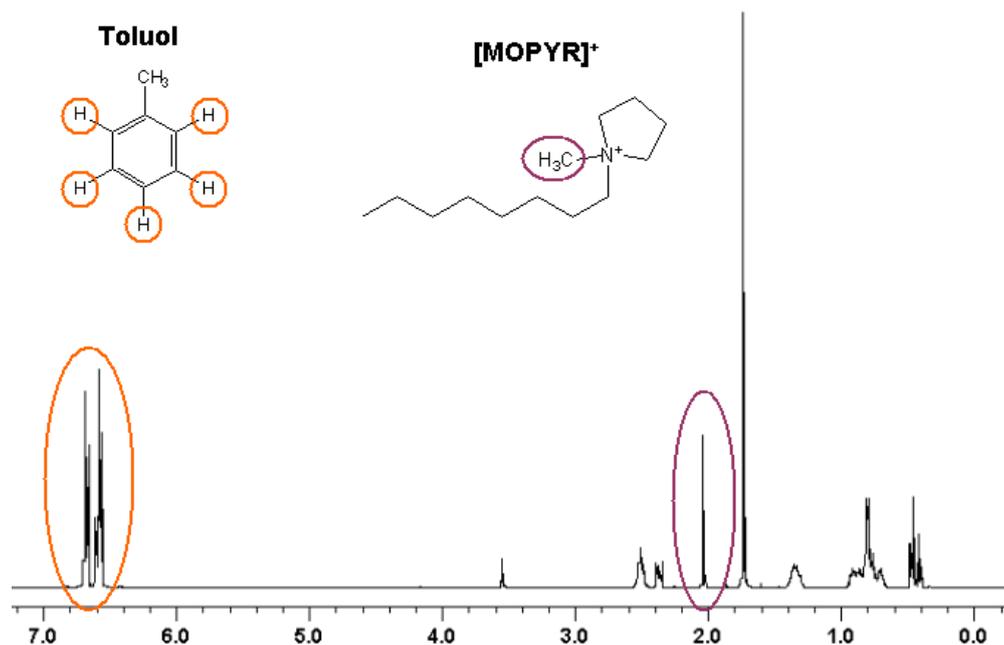
**Abbildung 2-37** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht für das ternäre System Cyclopentan (1) – Benzol (2) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (3) ermittelt mit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei einer Temperatur von 295.15 K.

ausschließlich aus den beiden Komponenten Cyclopentan und Benzol zusammensetzt. Wie bereits in Abschnitt 2.5.2.1 erwähnt, kam es bei einem erhöhten Anteil an Benzol in der zu untersuchenden Probe zu einer Überlagerung der auszuwertenden Peaks, so dass die Proben der Extraktphase, welche einen Benzolanteil von über 55 Molprozent besaßen, nicht mehr ausgewertet werden konnten. Die Ergebnisse für das Systems Heptan (1) – Toluol (2) – [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3), welches mit beiden Analysemethoden untersucht wurde, sind in Abbildung 2-38 dargestellt. Ein Vergleich der Resultate beider verwendeten Methoden zeigt, dass sich die Ergebnisse, insbesondere bei hohen Anteilen von Heptan im gesamten Gemisch, voneinander unterscheiden. In beiden Fällen war die Analyse der Probenzusammensetzung nicht ganz unproblematisch. Im Fall der kernspinresonanzspektroskopischen Untersuchungen wurde das Verhältnis der Molanteile von Toluol zu [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> über das Multiplett der fünf Protonen im aromatischen Ring des Toluols und dem in Abbildung 2-39 violett gekennzeichneten Peak bestimmt. Dieser Peak entspricht den drei Wasserstoffatomen der sich direkt am Kation befindlichen Methylgruppe. Das in Abbildung 2-39 gezeigte NMR-Spektrum entspricht einer Probe der unteren Phase des sich im Gleichgewicht befindlichen Systems Heptan (1) – Toluol (2) – [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3). Das Verhältnis von Heptan zu Toluol wurde mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt. Aus den Ergebnissen beider Messungen wurde anschließend die Zusammensetzung aller drei Komponenten berechnet. Bei der Analyse mittels HPLC-Technik traten Schwierigkeiten beim Kalibrieren und Messen der ionischen Flüssigkeit mit dem



**Abbildung 2-38** Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht für das ternäre System Heptan (1) – Toluol (2) – [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) ermittelt mit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei einer Temperatur von 294.75 K (◆ ►) und mit der HPLC bei einer Temperatur von 295.15 K (● ►).

Verdampfungs-Lichtstreu-Detektor auf. Die größte Fehlerquelle liegt vermutlich bei der Einwaage der Proben. Von den zu untersuchenden Proben werden nur sehr kleine Mengen benötigt, welche stark verdünnt waren (ca. 0.1 g auf 100 ml). Durch die im Verhältnis zur Masse große Oberfläche der Proben kann es durch Verdampfung zu Verlusten der leichter flüchtigen Komponenten kommen. Auch in diesem Fall wurde das Verhältnis von Heptan zu Toluol gaschromatographisch ermittelt.



**Abbildung 2-39** NMR-Spektrum des ternären Systems Heptan–Toluol–[MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>

Die Realisierbarkeit der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel in Extraktionsprozessen beispielsweise für die Trennung von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen lässt sich anhand klassischer Parameter bewerten. Hierzu zählen der Verteilungskoeffizient  $K_i$  und die Selektivität  $S_{ij}$ , welche sich aus den experimentellen Daten berechnen lassen. Der Verteilungskoeffizient der Komponente  $i$  berechnet sich wie folgt:

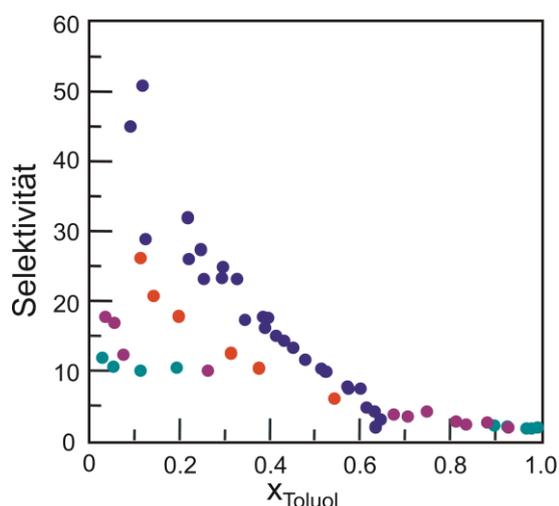
$$K_i = \frac{x_i^E}{x_i^R} \quad (2-10)$$

Für die Selektivität der ionischen Flüssigkeit gilt:

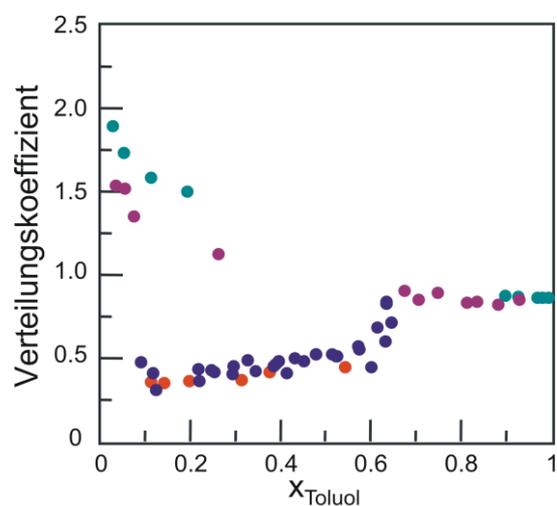
$$S_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{x_i^E \cdot x_j^R}{x_i^R \cdot x_j^E} \quad (2-11)$$

wobei  $x_i$  und  $x_j$  für die Molanteile der Kohlenwasserstoffe stehen und die oberen Indizes E und R die Extraktphase (angereichert mit ionischer Flüssigkeit) und die Raffinatphase (angereichert mit Cyclopentan bzw. Heptan) kennzeichnen.

Die Ergebnisse der berechneten Selektivitäten und Verteilungskoeffizienten für die untersuchten Systeme sind in den Tabellen 7.7.1 bis 7.7.3 im Anhang dieser Arbeit zu finden. Um eine Aussage über die Einsatzmöglichkeit von  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  als Lösungsmittel für Extraktionsverfahren treffen zu können, wird ein Vergleich mit den aus Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten berechneten Werten für die



**Abbildung 2-40** Selektivität als Funktion des Molenbruchs für Toluol in der Raffinatphase (ternäres System: Heptan (1) – Toluol (2) –  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  (3)). Experimentelle Daten: DMSO 298.15 K (●), Sulfolan 298.15 K (●) und  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  (NMR 294.75 K (●) ; HPLC 295.15 K (●)).



**Abbildung 2-41** Verteilungskoeffizient als Funktion des Molenbruchs von Toluol (ternäres System: Heptan (1) – Toluol (2) –  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  (3)). Experimentelle Daten: DMSO 298.15 K (●), Sulfolan 298.15 K (●) und  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  (NMR 294.75 K (●) ; HPLC 295.15 K (●)).

Selektivitäten und Verteilungskoeffizienten von Dimethylsulfoxid (DMSO) und Sulfolan durchgeführt. Bei Dimethylsulfoxid und Sulfolan handelt es sich um Lösungsmittel, welche üblicherweise für die Trennung von Aromaten und Aliphaten eingesetzt werden [73,79]. In Abbildung 2-40 sind die Selektivitäten als Funktion des Molenbruchs von Toluol für  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$ , Dimethylsulfoxid [80,81] und Sulfolan [80,81,82,83,84,85] gezeigt. Dimethylsulfoxid und Sulfolan weisen bei geringerem Toluolanteil höhere Selektivitäten als die untersuchte ionische Flüssigkeit auf. Die Selektivität von Sulfolan ist am größten. Die unterschiedliche Verteilung von Toluol auf die koexistierenden Phasen ist in der Abbildung 2-41 grafisch dargestellt. Für den Fall der ionischen Flüssigkeit  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  ist zu erkennen, dass der Wert für den Verteilungskoeffizienten der aromatischen Verbindung mit abnehmender Konzentration von Toluol in der Raffinatphase ansteigt. Die größten Werte nimmt der Verteilungskoeffizient für niedrige Toluolkonzentrationen an, was bedeutet, dass sich in diesem Konzentrationsbereich mehr Toluol in der Extraktphase als in der Raffinatphase befindet. Für Dimethylsulfoxid und Sulfolan ist der Anteil an Toluol in der Raffinatphase immer größer.  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  eignet sich demnach besser als die beiden anderen betrachteten Lösungsmittel für die Abtrennung letzter Spuren von Toluol aus Heptan.

### 3 Modified UNIFAC (Dortmund)

Nachdem in dem vorangegangenen Kapitel auf die systematische Ermittlung der erforderlichen experimentellen Daten zur Erweiterung der zur Anpassung notwendigen Datenbasis eingegangen wurde, soll in diesem Abschnitt das in dieser Arbeit angewandte Gruppenbeitragsmodell Modified UNIFAC (Dortmund) behandelt werden. Bevor jedoch die eigentliche Erweiterung des Modells und die Anpassung der benötigten Gruppenwechselwirkungsparameter für Systeme mit ionischen Flüssigkeiten beschrieben werden, soll zuvor ein kurzer Überblick über die Berechnung von Phasengleichgewichten und den Vorhersagemodellen, welche das Gruppenbeitragskonzept verfolgen, gegeben werden.

#### 3.1 Berechnung von Phasengleichgewichten [64,73]

Es wird von einem Phasengleichgewicht gesprochen, wenn für die Komponenten eines Systems in den unterschiedlichen Phasen neben der Gleichheit der Temperatur  $T$  und des Drucks  $P$  auch gleiche Werte für die Fugazitäten  $f_i$  vorliegen. Für ein Dampf-Flüssig-Gleichgewicht gilt demnach für das Phasengleichgewicht zwischen flüssiger Phase L und der Dampfphase V:

$$f_i^L = f_i^V \quad (3-1)$$

Durch die Einführung der beiden Hilfsgrößen, dem Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i$  und dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$ , lassen sich die Fugazitäten mit den messbaren Größen Druck, Temperatur und Zusammensetzung in Verbindung bringen.

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i P} \quad (3-2)$$

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i f_i^0} \quad (3-3)$$

$f_i^0$  ist die frei wählbare Standardfugazität und  $\zeta_i$  steht für ein Konzentrationsmaß, welches sich ebenfalls willkürlich auswählen lässt. Wird als Konzentrationsmaß der Molanteil ( $x_i, y_i$ ) definiert, führt dies zu den nachfolgenden Gleichungen:

$$\varphi_i^L \equiv \frac{f_i^L}{x_i P} \quad \text{bzw.} \quad \varphi_i^V \equiv \frac{f_i^V}{y_i P} \quad (3-4)$$

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i^L}{x_i f_i^0} \quad (3-5)$$

Je nachdem, welche Hilfsgrößen zur Beschreibung des realen Verhaltens ausgewählt werden, lässt sich ein Phasengleichgewicht auf zwei verschiedene Weisen beschreiben. Die eine Möglichkeit (Weg A) stellt die Beschreibung der flüssigen Phase sowie der Dampfphase mittels der Fugazitätskoeffizienten  $\varphi_i^L$  und  $\varphi_i^V$  dar, welche die Abweichung vom idealen Verhalten beschreiben und sich mit Hilfe von Zustandsgleichungen berechnen lassen.

$$\text{Weg A: } x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V \quad (3-6)$$

Bei der anderen Möglichkeit (Weg B) wird der Aktivitätskoeffizient zur Beschreibung des realen Verhaltens der flüssigen Phase verwendet. Weiterhin wird die frei wählbare Standardfugazität  $f_i^0$  benötigt. Zur Berechnung der Dampfphase lässt sich wiederum der Fugazitätskoeffizient  $\varphi_i^V$  heranziehen.

$$\text{Weg B: } x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \varphi_i^V P \quad (3-7)$$

Für die Berechnung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten kann für die Standardfugazität beispielsweise die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemtemperatur und Systemdruck eingesetzt werden ( $f_i^0 = f_i^S = \varphi_i^S \cdot P_i^S$ ). Weiterhin müssen die Änderungen der Fugazität der reinen Flüssigkeit, die durch die Kompression beziehungsweise Expansion beim Übergang vom Sättigungsdampfdruck  $P_i^S$  zu dem als Standardzustand gewählten Systemdruck  $P$  auftreten, berücksichtigt werden.

$$f_i^0(P) = \varphi_i^S P_i^S \exp \frac{v_i^L (P - P_i^S)}{RT} = \varphi_i^S P_i^S P \text{Poy}_i \quad (3-8)$$

Der Exponentialterm in dieser Gleichung wird als Poynting-Faktor  $\text{Poy}_i$  bezeichnet.  $v_i^L$  ist das molare Flüssigkeitsvolumen. Durch Einsetzen der Gleichung 3-8 in die Gleichung 3-7 erhält man für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht:

$$x_i \gamma_i \varphi_i^S P_i^S \text{Poy}_i = y_i \varphi_i^V P \quad (3-9)$$

Für den Fall, dass die Differenz zwischen dem Sättigungsdampfdruck  $P_i^S$  und dem Systemdruck  $P$  nicht zu groß ist, lässt sich der Poynting-Faktor vernachlässigen, da dieser dann nur geringfügig vom Wert Eins abweicht ( $\text{Poy}_i \approx 1$ ). Bei Systemen mit nicht zu stark assoziierenden Komponenten und nicht zu hohen Drücken weisen der Fugazitätskoeffizient bei Sättigungsdampfdruck  $\varphi_i^S$  und der Fugazitätskoeffizient für die Dampfphase  $\varphi_i^V$  etwa gleiche Werte auf. Die Berück-

sichtigung dieser Vereinfachungen führt zu der nachfolgenden Gleichgewichtsbeziehung:

$$x_i \gamma_i P_i^S = y_i P \quad (3-10)$$

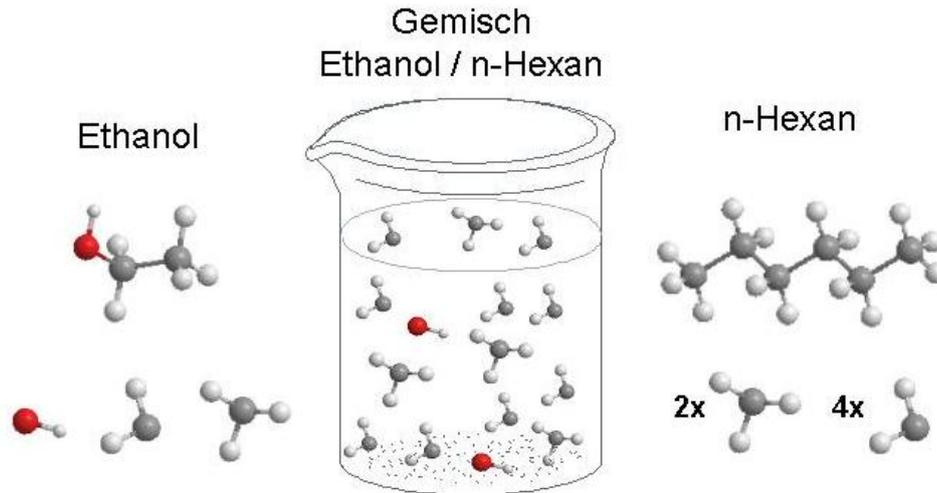
Der Aktivitätskoeffizient in dieser Gleichung lässt sich mit Hilfe von  $g^E$ -Modellen berechnen, dabei hängen die Gibbssche Exzessenthalpie und der Aktivitätskoeffizient folgendermaßen zusammen:

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{g}_i^E}{RT} \quad (3-11)$$

$\bar{g}_i^E$  bezeichnet die partielle molare Gibbssche Exzessenthalpie. Zu den meist verwendeten Modellen gehören die Wilson- [86], die NRTL (Non-Random Two Liquids) - [87] und die UNIQUAC (Universal Quasichemical) - Gleichung [88], welche dem Konzept der lokalen Zusammensetzung folgen. Dabei wird von der Vorstellung ausgegangen, dass sich die mikroskopische Zusammensetzung aufgrund von Wechselwirkungen von der makroskopischen Zusammensetzung unterscheidet. Mit Hilfe dieser Modelle lässt sich das reale Verhalten von Multikomponentensystemen anhand des realen Verhaltens der binären Randsysteme vorhersagen. Die Vorhersage von Phasengleichgewichten, für die keine experimentellen Daten vorliegen, gelingt hingegen unter Nutzung der im nächsten Abschnitt beschriebenen Gruppenbeitragsmethoden.

### 3.2 Gruppenbeitragsmethoden

Unter dem Begriff der Gruppenbeitragsmethoden werden Modelle verstanden, bei denen die Moleküle in charakteristische Strukturgruppen (Inkrementen) zerlegt werden. Anstelle der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen werden hier die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Strukturgruppen einer Mischung betrachtet. In Abbildung 3-1 ist das Prinzip des Gruppenbeitragskonzeptes am Beispiel des Systems Ethanol/n-Hexan dargestellt. Ethanol besteht aus den Inkrementen  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  und  $-\text{OH}$ , und n-Hexan lässt sich in zwei  $-\text{CH}_3$ - und vier  $-\text{CH}_2$ -Gruppen aufteilen. Die gesamte Mischung besteht demnach aus drei verschiedenen Strukturgruppen, die zwei Hauptgruppen zugeordnet werden, der Gruppe der Alkane und der Alkohole. Der große Vorteil dieser Betrachtungsweise beruht auf der Tatsache, dass die Anzahl der Strukturgruppen und damit auch die Zahl der benötigten Gruppenwechselwirkungsparameter deutlich geringer ist als die Menge an denkbaren binären Stoffkombinationen [64,89]. Durch die



**Abbildung 3-1** Prinzip der Gruppenbeitragsmethoden

Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter an eine nur kleine Datenbasis gelingt es, auch Systeme vorherzusagen, für die keine experimentellen Daten vorliegen. Demnach lässt sich mit den Wechselwirkungsparametern zwischen der Hauptgruppe der Alkane und der Hauptgruppe der Alkohole nicht nur das Phasengleichgewichtsverhalten des oben erwähnten Systems Ethanol/n-Hexan, sondern auch alle anderen Alkan/Alkohol-, Alkan/Alkan- und Alkohol/Alkohol-Systeme beschreiben [73]. Zu den thermodynamischen Modellen, die das Gruppenbeitragskonzept zur Vorhersage verwenden, zählen zum Beispiel die UNIFAC-Methode (Universal Quasichemical Funktional Group Activity Coefficient) [90,91] und das ASOG-Modell (Analytical Solution of Groups) [92,93].

### 3.2.1 UNIFAC [64]

Die UNIFAC-Methode wurde mit dem Ziel entwickelt, ein Modell zu finden, welches im Hinblick auf die Auslegung von Rektifikationsprozessen in der Lage ist, Dampf-Flüssig-Gleichgewichte zuverlässig vorherzusagen. Die UNIFAC-Methode ist eine der verbreitetsten Gruppenbeitragsmethoden zur Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten. Sie wurde 1975 von Fredenslund, Jones und Prausnitz [90,91] vorgestellt und basiert auf der von Abrams und Prausnitz publizierten UNIQUAC-Gleichung [88]. Der Aktivitätskoeffizient berechnet sich daher entsprechend der UNIQUAC-Gleichung aus der Summe eines kombinatorischen Anteils (C) und eines Restanteils (R).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3-12)$$

Der temperaturunabhängige kombinatorische Anteil beinhaltet ausschließlich den Beitrag der Exzessentropie unter Berücksichtigung der Oberfläche und der Größe der Moleküle. Der Restanteil steht für den Beitrag der Exzessenthalpie, welche auf die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen zurückzuführen ist [94].

Die Berechnung des kombinatorischen Terms erfolgt analog wie beim UNIQUAC-Ansatz:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (3-13)$$

wobei die Größe  $V_i$  für das Verhältnis von Volumenanteil zum Molanteil der Komponente  $i$  und die Größe  $F_i$  für das Verhältnis des Oberflächenanteils zum Molanteil der Komponente  $i$  stehen.

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3-14)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3-15)$$

Das relative van der Waalssche Volumen ( $r_i$ ) und die relative van der Waalssche Oberfläche ( $q_i$ ) der Moleküle  $i$  lassen sich aus den bekannten relativen van der Waalsschen Gruppenvolumina  $R_k$  und Gruppenoberflächen  $Q_k$  der Strukturgruppen  $k$  berechnen.

$$r_i = \sum v_k^{(i)} R_k \quad (3-16)$$

$$q_i = \sum v_k^{(i)} Q_k \quad (3-17)$$

Die tabellierten Werte für  $R_k$  und  $Q_k$  findet man bei Bondi [95] oder in verschiedenen Publikationen [91,96,97].  $v_k^{(i)}$  stellt die Anzahl der im Molekül  $i$  vorkommenden Strukturgruppen vom Typ  $k$  dar.

Der Restanteil lässt sich durch die Verwendung der sogenannten Gruppenaktivitätskoeffizienten  $\Gamma_k$  in der Mischung und  $\Gamma_k^{(i)}$  für die reine Komponente berechnen. Sie hängen nur von dem Gruppenmolanteil  $X$ , der Temperatur  $T$  und dem Gruppenwechselwirkungsparameter  $a_{nm}$  ab. Für den Restanteil gilt:

$$\ln \gamma_i^R = \sum v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3-18)$$

Die Konzentrationsabhängigkeit der Gruppenaktivitätskoeffizienten  $\Gamma_k$  ist dabei folgendermaßen definiert:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (3-19)$$

mit dem Oberflächenanteil  $\Theta_m$ :

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (3-20)$$

und dem Molanteil  $X_m$  der Gruppe  $m$ :

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(i)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (3-21)$$

Der binäre Parameter  $\Psi_{nm}$  ist durch den Gruppenwechselwirkungsparameter  $a_{nm}$  zwischen den Hauptgruppen  $n$  und  $m$  gegeben:

$$\Psi_{nm} = \exp \left( -\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (3-22)$$

Die Gruppenwechselwirkungsparameter  $a_{nm}$  beziehungsweise  $a_{mn}$  müssen dabei durch die Anpassung an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten ermittelt werden. Für die unterschiedlichen Strukturgruppen (Untergruppen) wie zum Beispiel  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$  und  $\text{C}$  der funktionellen Hauptgruppe der Alkane werden die gleichen Parameter verwendet. Die Wechselwirkungsparameter zwischen zwei gleichen Gruppen sind definitionsgemäß gleich Null. Da die Anpassung der Parameter jedoch hauptsächlich auf Dampf-Flüssig-Gleichgewichten beruht, zeigt dieses Modell in der Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\gamma^\infty$  und Mischungsenthalpien  $h^E$  Schwächen auf. Des Weiteren kommt es bei dieser Gruppenbeitragsmethode bei Systemen mit stark unterschiedlich großen Molekülen häufig zu mangelhaften Vorhersagen.

### 3.2.2 Modified UNIFAC (Dortmund)

Um die in der UNIFAC-Methode auftretenden Schwächen bezüglich der Ergebnisse für asymmetrische Systeme zu beheben, wurde von Kikic et al. [98] eine Modifi-

kation im kombinatorischen Term vorgenommen, indem von ihm ein veränderter Volumenquotient  $V_i'$  eingeführt wurde:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (3-23)$$

$$V_i' = \frac{r_i^E}{\sum_j x_j r_j^E} \quad (3-24)$$

Während Kikic für den Exponenten E den Wert  $\frac{2}{3}$  wählte, entschied sich Weidlich [99,100] für einen Wert von  $\frac{3}{4}$  zur Verbesserung des kombinatorischen Anteils. Zu den Hauptunterschieden des Modified UNIFAC (Dortmund)-Modells im Vergleich zum original UNIFAC-Modell zählen neben der Einführung des  $\frac{3}{4}$ -Terms im kombinatorischen Anteil auch die Ergänzung des Restanteils um zusätzliche temperaturabhängige Parameter. Die Temperaturabhängigkeit der Gruppenwechselwirkungsparameter  $\Psi_{nm}$  für das Modified UNIFAC (Dortmund)-Modell wird durch die Gleichung 3-25 dargestellt.

$$\Psi_{nm} = \exp \left( - \frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right) \quad (3-25)$$

Die Gruppenwechselwirkungsparameter  $a_{nm}$ ,  $b_{nm}$  und  $c_{nm}$  (beziehungsweise  $a_{mn}$ ,  $b_{mn}$  und  $c_{mn}$ ) beschreiben die Wechselwirkungen zwischen den Gruppen n und m. Sie werden sowohl an die verfügbaren Phasengleichgewichte wie beispielsweise Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (*VLE*), Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (*LLE*), Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme (*SLE*), Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ( $\gamma^\infty$ ) und an azeotrope Daten (*AZD*), als auch an Exzessgrößen wie die Exzessenthalpie ( $h^E$ ) und die Exzess-Wärmekapazität ( $c_p^E$ ) angepasst. Durch die Hinzunahme dieser thermodynamischen Daten in die simultane Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter konnte die Beschreibung dieser Gemischeigenschaften im Vergleich zur original UNIFAC-Methode deutlich verbessert werden. Zudem konnten weitere Fortschritte durch die Einführung neuer Hauptgruppen erzielt werden [101]. Zur besseren Beschreibung der auftretenden Exzessenthalpien zwischen den acyclischen und den cyclischen Alkanen wurde eine spezielle Hauptgruppe für die Cycloalkane eingeführt. Des Weiteren wurde eine cyclische Ethergruppe definiert, wodurch sich die Ergebnisse für Systeme mit Komponenten wie Dioxan oder 1,4-Tetrahydrofuran verbessern ließen. Weitere Hauptgruppen wurden auch für die ersten Glieder einiger homologer Reihen von verschiedenen Substanzklassen eingeführt, wie zum Beispiel Chloroform

und Ameisensäure, da diese sich in ihrem Verhalten vom Rest der homologen Reihe häufig stark unterscheiden.

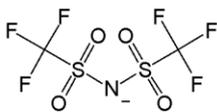
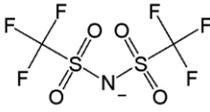
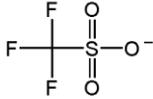
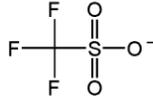
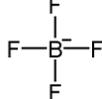
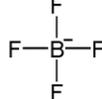
### 3.3 Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) zur Berechnung von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten

Um die Anwendbarkeit der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) auf die Vorhersage von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten zu erweitern, müssen geeignete Hauptgruppen und Untergruppen in das Modell eingefügt werden. Für die Anionen und Kationen der ionischen Flüssigkeiten wurden, wie auch in der vorangegangenen Arbeit von Kato [33], separate Hauptgruppen gewählt. Dies erwies sich als sinnvoll, da somit möglichst viele ionische Flüssigkeiten erfasst werden können. Nach der anschließenden Inkrementierung der ionischen Flüssigkeiten wurden die Gruppenwechselwirkungsparameter simultan an die verfügbare experimentelle Datenbasis angepasst.

#### 3.3.1 Einführung neuer Hauptgruppen zur Erweiterung der Parametermatrix

In den Tabellen 3.3.1 und 3.3.2 sind die in das Modified UNIFAC (Dortmund) Modell neu eingeführten Hauptgruppen der Anionen und Kationen für ionische Flüssigkeiten mit den zugehörigen Untergruppen und Strukturen aufgeführt. Aus diesen Anionen und Kationen lassen sich die folgenden zwölf unterschiedlichen

**Tabelle 3.3.1** In die Parametermatrix neu eingeführte Anionen ionischer Flüssigkeiten

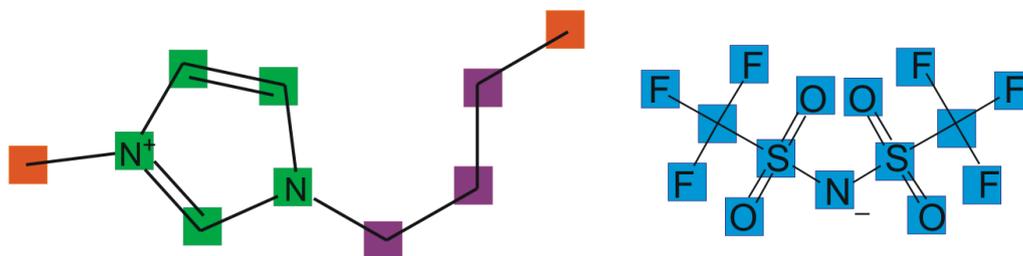
|   | Hauptgruppe   | Untergruppe  |
|---|---|--|
| Bis(trifluormethylsulfonyl)imid<br><b>BTI</b> |  |  |
| Trifluormethansulfonat<br><b>OTF</b>          |  |  |
| Tetrafluoroborat<br><b>BF<sub>4</sub></b>     |  |  |

**Tabelle 3.3.2** In die Parametermatrix neu eingeführte Kationen ionischer Flüssigkeiten

|                             | Hauptgruppe | Untergruppe                     |
|-----------------------------|-------------|---------------------------------|
| Imidazolium<br><b>IM</b>    |             | <br>$C_3H_3N_2^+$ $C_3H_2N_2^+$ |
| Pyrrolidinium<br><b>PYR</b> |             | <br>$C_4H_8N^+$                 |
| Pyridinium<br><b>PY</b>     |             | <br>$C_5H_5N^+$                 |

Grundgerüste ionischer Flüssigkeiten kombinieren:  $[RRIM]^+[BTI]^-$ ,  $[RRIM]^+[OTF]^-$ ,  $[RRIM]^+[BF_4]^-$ ,  $[RRMIM]^+[BTI]^-$ ,  $[RRMIM]^+[OTF]^-$ ,  $[RRMIM]^+[BF_4]^-$ ,  $[RRPYR]^+[BTI]^-$ ,  $[RRPYR]^+[OTF]^-$ ,  $[RRPYR]^+[BF_4]^-$ ,  $[RPY]^+[BTI]^-$ ,  $[RPY]^+[OTF]^-$  und  $[RPY]^+[BF_4]^-$ . Durch die Variation der Seitenketten (R: häufig Alkylreste) an den Stickstoffatomen der Kationen resultieren bereits aus dieser doch geringen Anzahl an Ionen eine Vielzahl ionischer Flüssigkeiten.

Zum besseren Verständnis soll die Vorgehensweise bei der Inkrementierung der verwendeten ionischen Flüssigkeiten in Abbildung 3-2 am Beispiel des 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imids  $[BMIM]^+[BTI]^-$  verdeutlicht werden. Diese Verbindung setzt sich aus vier verschiedenen Arten von Strukturgruppen zusammen. Dabei besteht das Anion aus nur einer Strukturgruppe, dem BTI ■, während sich das Kation aus den Strukturgruppen IM ■,  $-CH_3$  ■ (2 mal) und  $-CH_2$  ■ (3 mal) zusammensetzt.

**Abbildung 3-2** Inkrementierung der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

### 3.3.2 Parameteranpassung

Die Vorgehensweise bei der Parameterbestimmung verläuft nach einem gleichbleibenden Schema. Zur Veranschaulichung ist dies in der Abbildung 3-3 dargestellt. Nachdem im ersten Schritt die Festlegung der für die Anpassung erforderlichen Hauptgruppen sowie der zugehörigen Untergruppen stattgefunden hat, werden die benötigten Komponenten ausgewählt. Anschließend erfolgt unter Zuhilfenahme der Dortmunder Datenbank die Zusammenstellung der gemessenen und veröffentlichten binären Gemischdaten. Die Voraussetzung für die Anpassung zuverlässiger Wechselwirkungsparameter ist eine solide Datenbasis aus vertrauenswürdigen experimentellen Arbeiten. Nachdem ungeeignete Datensätze oder Datenpunkte ausgeschlossen wurden, beginnt der eigentliche Optimierungsprozess. Die Zielsetzung bei der Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter besteht darin, dass die Abweichungen zwischen den experimentellen und den berechneten Werten möglichst klein werden und die Zielfunktion  $F$  entsprechend ein Minimum erreicht.

$$F(a_{nm}, a_{mn}, b_{nm}, b_{mn}, c_{nm}, c_{mn}, R_k, Q_k) \xrightarrow{\text{!}} \min \quad (3-26)$$

Für die Zielfunktion werden die Abweichungen zwischen den experimentellen und berechneten Daten der verschiedenen Phasengleichgewichte und Exzessgrößen berücksichtigt. Der Zielfunktionswert berechnet sich somit aus der Summe der Abweichungen aller in die Optimierung einfließenden Gemischdaten.

$$F = \sum \Delta VLE + \sum \Delta \gamma^\infty + \sum \Delta h^E + \sum \Delta c_p^E + \sum \Delta LLE + \sum \Delta SLE + \sum \Delta AZD \quad (3-27)$$

Der Einfluss der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften auf die Zielfunktion lässt sich über einen Gewichtungsfaktor  $g_i$  vorgeben (siehe auch Gleichung 3-29 bis 3-31). Durch die Verwendung einer großen Datenbasis, welche sich aus verschiedenen Typen thermodynamischer Daten zusammensetzt, kann ein großer Temperaturbereich abgedeckt werden. Dies ist für eine zuverlässige Anpassung temperaturabhängiger Parameter wichtig, da nur so eine optimale

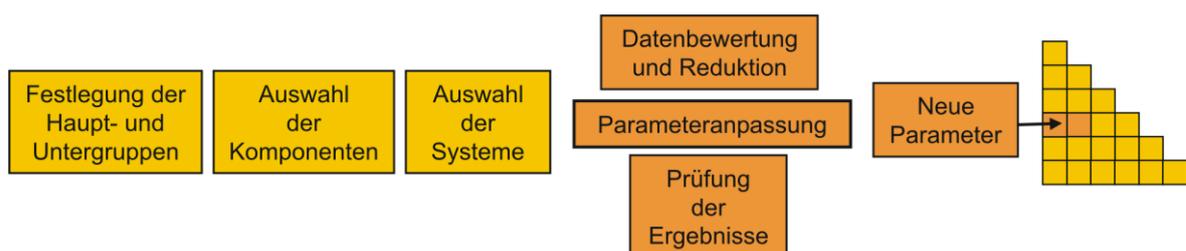
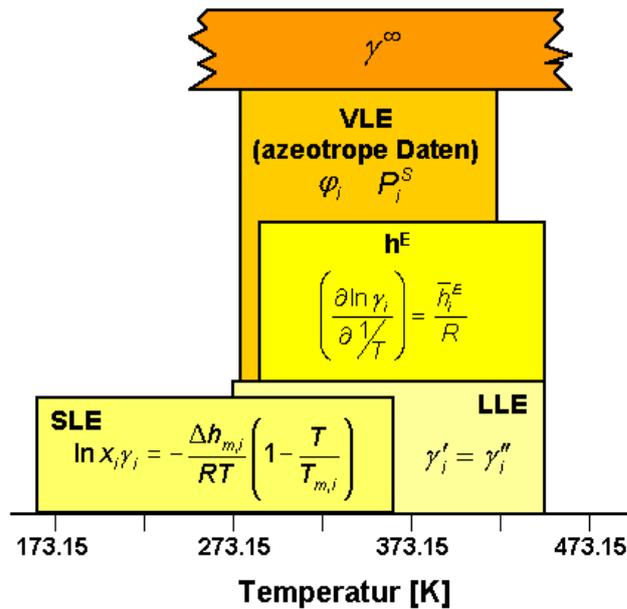


Abbildung 3-3 Schematische Darstellung des Ablaufs der Parameteranpassung



**Abbildung 3-4** Typische Temperaturbereiche, die durch die verschiedenen thermodynamischen Gemischdaten abgedeckt werden [102]

Beschreibung der Temperaturabhängigkeit möglich ist. In Abbildung 3-4 sind die typischen Temperaturbereiche für die verschiedenen thermodynamischen Gemischdaten, die in die Anpassung einfließen können, gezeigt [102]. Die Grundlage für die Parameteranpassung stellen die Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten dar. Sie liefern zusammen mit den azeotropen Daten Informationen über die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten. Die partielle molare Exzessenthalpie ist über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung in direkter Weise mit der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten verknüpft und dient in der Parameteranpassung als Stützstelle bei hohen Temperaturen. Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung bieten zuverlässige Informationen im verdünnten Bereich. Die Daten von Fest-Flüssig-Gleichgewichten eutektischer Systeme stellen die Stützstellen bei tiefen Temperaturen dar, und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten sind häufig die einzige Informationsquelle für stark reale Systeme.

In dieser Arbeit sind ausschließlich die Daten von binären Systemen mit ionischen Flüssigkeiten in die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter eingeflossen. Die verwendete Datenbasis setzt sich aus den neu ermittelten und literaturbekannten Dampf-Flüssig-Gleichgewichten, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und Exzessenthalpien zusammen. Für die Zielfunktion ergibt sich dadurch:

$$F = \sum \Delta VLE + \sum \Delta \gamma^\infty + \sum \Delta h^E \quad (3-28)$$

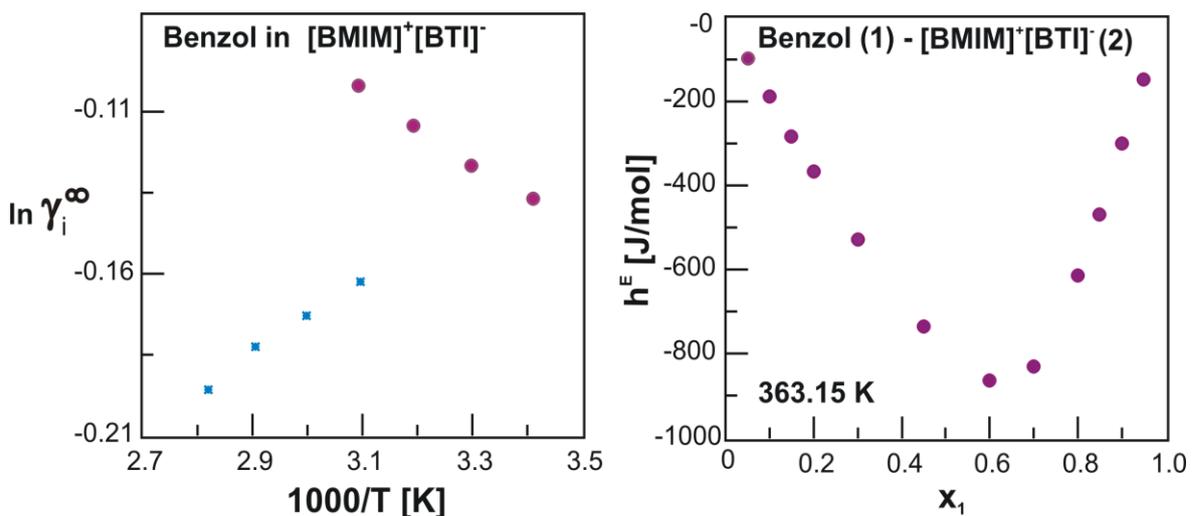
Die Beiträge der einzelnen Datentypen ergeben sich folgendermaßen:

$$\Delta VLE = \sum_{i=1} \left( g_{VLE} \frac{P_{i,\text{exp}} - P_{i,\text{calc}}}{P_{i,\text{exp}}} \right)^2 \quad (3-29)$$

$$\Delta h^E = \sum_{i=1} \left( g_{h^E} \frac{h_{i,\text{exp}}^E - h_{i,\text{calc}}^E}{h_{i,\text{exp}}^E} \right)^2 \quad (3-30)$$

$$\Delta \gamma^\infty = \sum_{i=1} \left( g_{\gamma^\infty} \frac{\gamma_{i,\text{exp}}^\infty - \gamma_{i,\text{calc}}^\infty}{\gamma_{i,\text{exp}}^\infty} \right)^2 \quad (3-31)$$

dabei ist  $g_i$  der Gewichtungsfaktor der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften. Durch die Variation des Gewichtungsfaktors der unterschiedlichen Datentypen lassen sich die Ergebnisse der Optimierung stark beeinflussen. Zur Minimierung der Zielfunktion wurde die Simplex-Nelder-Mead Methode [103] verwendet. Die erhaltenen Gruppenwechselwirkungsparameter werden im Anschluss an den ersten Anpassungsschritt getestet, indem die vorausberechneten Ergebnisse anhand von experimentellen Daten visuell und numerisch überprüft werden. Wenn die Ergebnisse zufriedenstellend sind, werden die Parameter in die Matrix übernommen, anderenfalls muss die Datenbasis erneut kontrolliert werden. Datensätze oder Datenpunkte, die nicht mit der Mehrheit der Daten übereinstimmen, sollten nicht in den Anpassungsprozess einbezogen werden. Ein Beispiel für Daten, die bereits vor der Anpassung ausgeschlossen werden sollten, liefern die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung des Systems Benzol in  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  (Abbildung 3-5, links). Während bei Krummen et al. (●) [50] die



**Abbildung 3-5** Überprüfung der Datenbasis zur Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter. links: Grenzaktivitätskoeffizienten für Benzol in  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  verschiedener Autoren (● Krummen et al. [50], ■ Heintz et al. [104]). rechts: ● Experimentell ermittelte Exzessenthalpien bei 363.15 K für das System Benzol (1) –  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  (2).

Werte für die Grenzaktivitätskoeffizienten dieses Systems mit steigender Temperatur größer werden, weisen die Werte von Heintz et al. (\*) [104] ein gegenteiliges Temperaturverhalten auf. Um entscheiden zu können, welche Daten entfernt werden, wurde die Mischungsenthalpie dieses Systems mit Hilfe des isothermen Durchflusskalorimeters untersucht. Das Ergebnis der Exzessenthalpiemessung (●) bei einer Temperatur von 363.15 K ist in der Abbildung 3-5 (rechts) dargestellt und in tabellarischer Form in der Tabelle 7.5.4 im Anhang zu finden. Der Abbildung ist zu entnehmen, dass ein exothermes Verhalten für das System ermittelt wurde. Daraus lässt sich entsprechend der Gibbs-Helmholtz Gleichung (Gleichung 3-32) ableiten, dass der Wert des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit steigender Temperatur zunimmt, was den Ergebnissen von Krummen et al. entspricht. Die Daten von Heintz et al. wurden daher von der Datenbasis ausgeschlossen.

$$\frac{\partial \ln \gamma_i^\infty}{\partial (1/T)} = \frac{\bar{h}_i^{E,\infty}}{R} \quad (3-32)$$

Nach der Bewertung und Überarbeitung der Datenbasis sowie möglichen Änderungen in der Gewichtung der Gemischdatentypen wird der Anpassungsprozess fortgesetzt. Als Startparameter dienen die Ergebnisse des vorangegangenen Optimierungsschritts. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Wechselwirkungsparameter zufriedenstellende Ergebnisse liefern und sich der Wert der Zielfunktion nur noch unwesentlich verändert.

Bei der Parameteranpassung in dieser Arbeit wurden die van der Waalsschen Größen  $R_k$  und  $Q_k$  für die neuen Hauptgruppen der ionischen Flüssigkeiten simultan mit den Gruppenwechselwirkungsparametern der Alkane an die vorhandenen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien und Dampf-Flüssig-Gleichgewichte angepasst.

**Tabelle 3.3.3** Verwendete Datenbasis für die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter von IM und BTI mit verschiedenen Hauptgruppen

|                        | Anzahl der experimentellen Datenpunkte |       |                 | C-Atome  | Kationen        | Temperaturbereich [K] |
|------------------------|--|-------|-----------------|----------|-----------------|-----------------------|
|                        | VLE                                    | $h^E$ | $\gamma^\infty$ |          |                 |                       |
| CH <sub>2</sub>        | 31                                     | 12    | 260             | C5 – C12 | [MMIM] – [OMIM] | 293.15 – 363.15       |
| C=C                    | 7                                      | 7     | 223             | C5 – C12 | [MMIM] – [OMIM] | 293.15 – 413.15       |
| ACH                    | 58                                     | 33    | 35              | C6       | [MMIM] – [OMIM] | 293.15 – 413.15       |
| ACCH <sub>2</sub>      | 14                                     | 18    | 43              | C7 – C8  | [MMIM] – [OMIM] | 293.15 – 363.15       |
| OH                     | 122                                    | 33    | 72              | C2 – C3  | [MMIM] – [OMIM] | 293.15 – 353.15       |
| CH <sub>3</sub> OH     | 47                                     | 19    | 27              | –        | [EMIM] – [OMIM] | 298.15 – 354.15       |
| H <sub>2</sub> O       | 20                                     | –     | 27              | –        | [MMIM] – [OMIM] | 293.15 – 353.15       |
| CH <sub>2</sub> CO     | 60                                     | 62    | 87              | C3 – C5  | [MMIM] – [OMIM] | 293.15 – 353.15       |
| cycl-CH <sub>2</sub>   | 53                                     | 7     | 163             | C5 – C7  | [MMIM] – [OMIM] | 293.15 – 363.15       |
| cycl-CH <sub>2</sub> O | 37                                     | 16    | 11              | C4       | [MMIM] – [HMIM] | 303.15 – 353.15       |

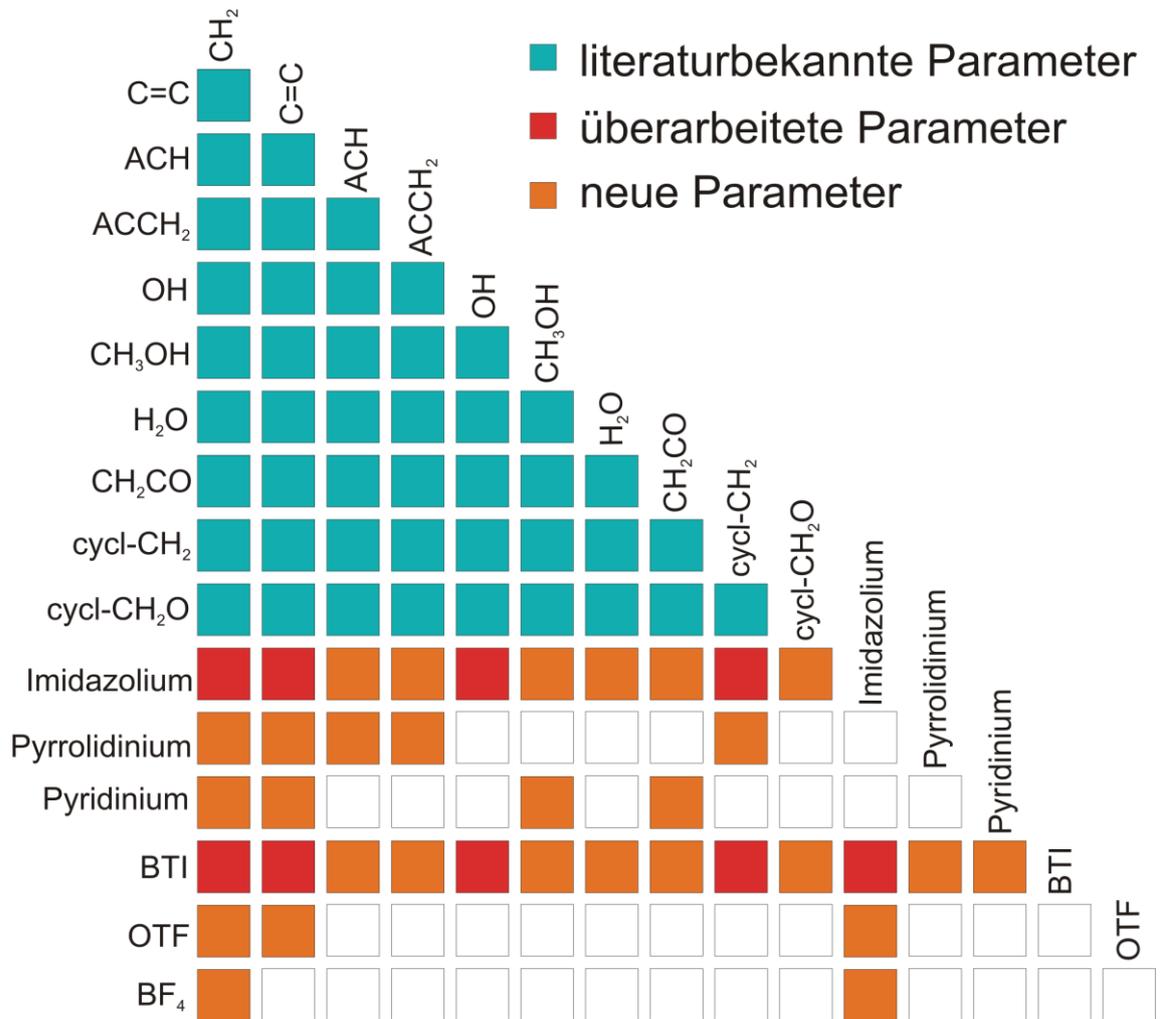


Abbildung 3-6 Parametermatrix für ionische Flüssigkeiten

Gleichzeitig wurde auch die Anpassung der Parameter zwischen dem Kation und dem Anion durchgeführt. Für die Anpassung der weiteren Wechselwirkungsparameter wurden die  $R_k$ - und  $Q_k$ -Werte konstant gehalten. Die Anzahl der experimentellen Datenpunkte und Temperaturbereiche, der für die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter von IM und BTI mit den angegebenen Hauptgruppen verwendeten Systeme, sind in der Tabelle 3.3.3 aufgeführt. Für die weiteren Kationen und Anionen sind diese Informationen in den Tabellen 7.8.1 – 7.8.4 im Anhang dieser Arbeit zu finden. Abbildung 3-6 zeigt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Parametermatrix des Modified UNIFAC (Dortmund) Modells für die Wechselwirkungsparameter ionischer Flüssigkeiten. In der Tabelle 7.9.1 im Anhang findet sich eine Auflistung der Inkrementierung aller verwendeten Hauptgruppen mit den zugehörigen Werten der van der Waalsschen Größen  $R_k$  und  $Q_k$ . Eine Übersicht über alle neu angepassten Gruppenwechselwirkungsparameter liefert zudem die Tabelle 7.9.2.

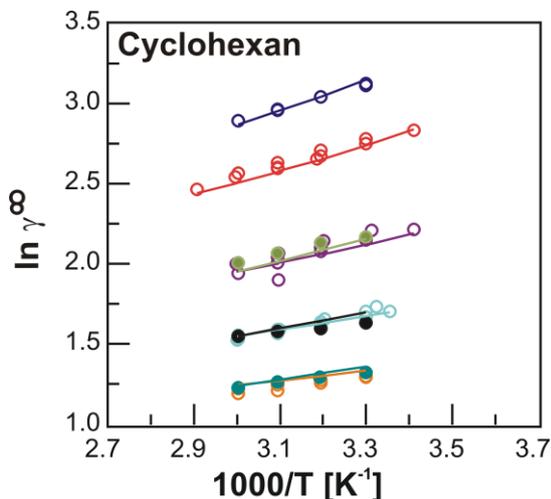
### 3.4 Ergebnisse der Vorhersage mit dem Modified UNIFAC (Dortmund)-Modell

Die Einführung der Hauptgruppen für ionische Flüssigkeiten in die Modified UNIFAC (Dortmund) Matrix erfolgte mit dem Ziel, diese vielversprechende Stoffklasse bei der Auswahl von Zusatzstoffen für bestimmte Trennprobleme mit einzubeziehen. Um eine Aussage bezüglich der Anwendbarkeit des Modells machen zu können, werden im nachfolgenden Abschnitt die an experimentelle binäre Phasengleichgewichtsdaten angepassten Gruppenwechselwirkungsparameter zur Vorhersage der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften eingesetzt. Des Weiteren werden die vorhergesagten Resultate mit aus der Literatur entnommenen Ergebnissen anderer Modelle beziehungsweise Ansätzen verglichen.

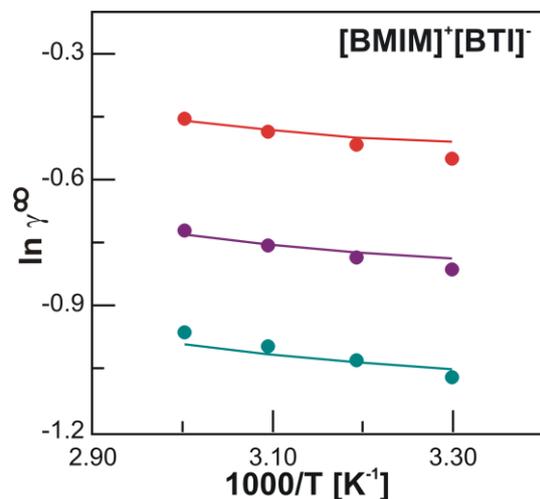
#### 3.4.1 Vergleich der Vorhersage mit experimentellen Daten

##### 3.4.1.1 Vorhersage binärer Systeme

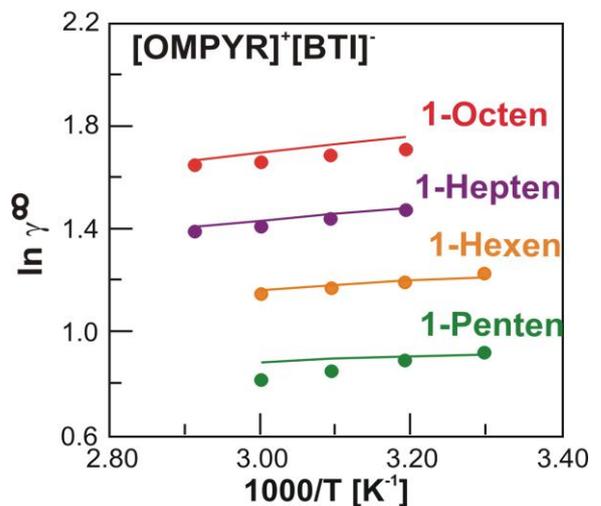
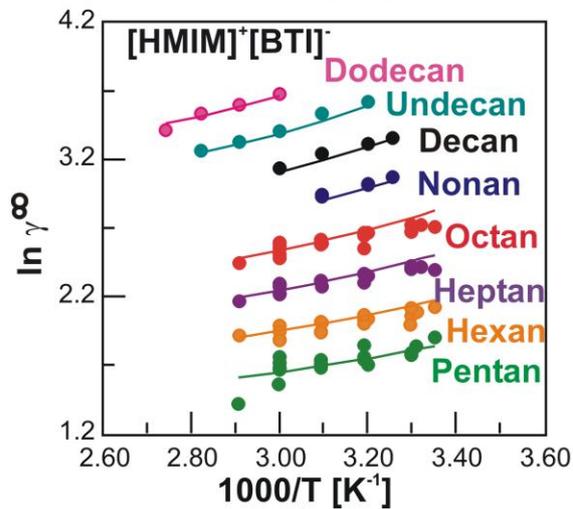
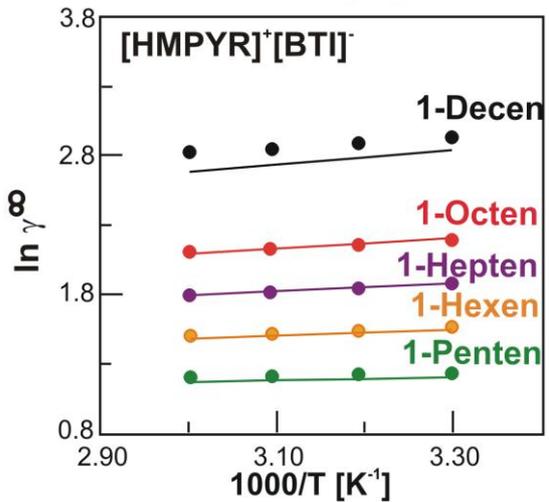
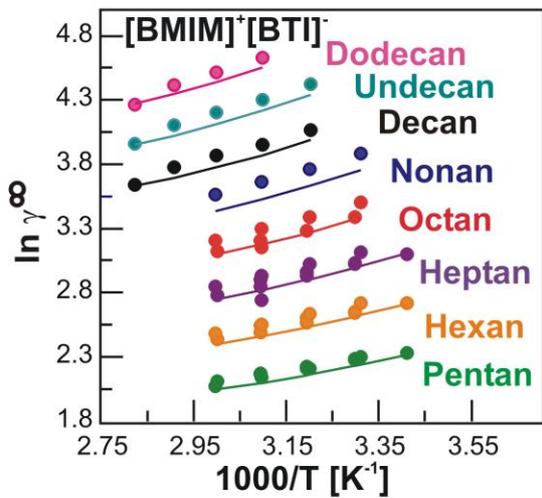
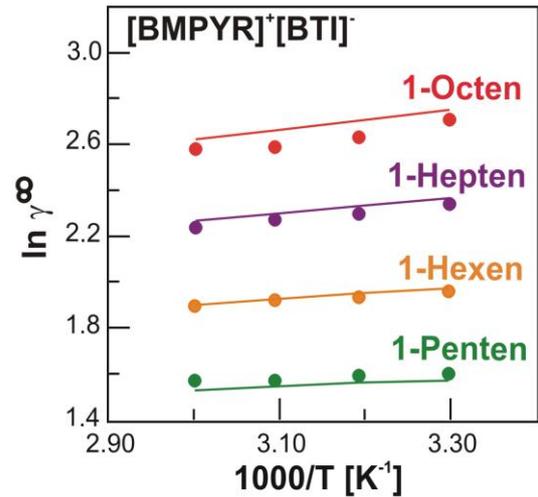
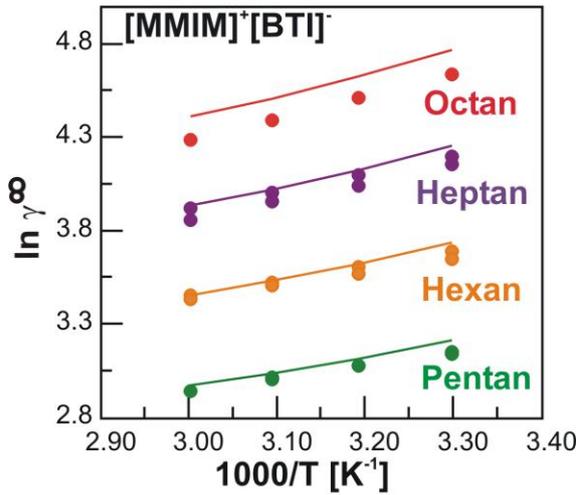
Die Vorhersagefähigkeit des Modified UNIFAC (Dortmund) Modells soll anhand der nachfolgenden Abbildungen beispielhaft gezeigt werden. Abbildung 3-7 zeigt die experimentellen und vorausgerechneten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher



**Abbildung 3-7** Experimentelle und vorhergesagte Grenzwertaktivitätskoeffizienten  $\gamma_i^\infty$  für Cyclohexan in [MMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (○), [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (◊), [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (◐), [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (◑), [OMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (◒), [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (●), [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (◉), [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (◊); (—) Modified UNIFAC (Dortmund).



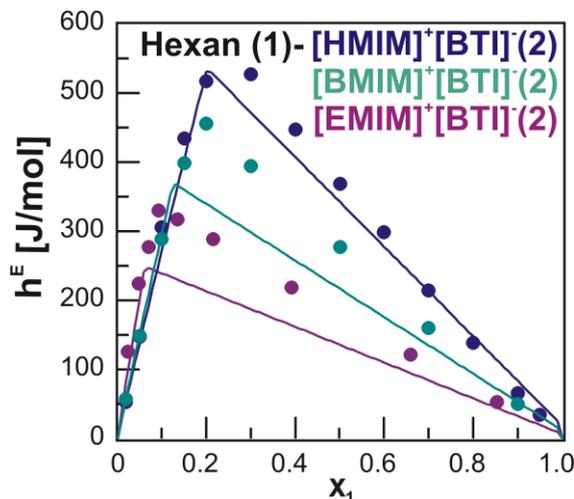
**Abbildung 3-8** Experimentelle und vorhergesagte Grenzwertaktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^\infty$  für Aceton (●), Butanon (●) und 2-Pentanon (●) in [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).



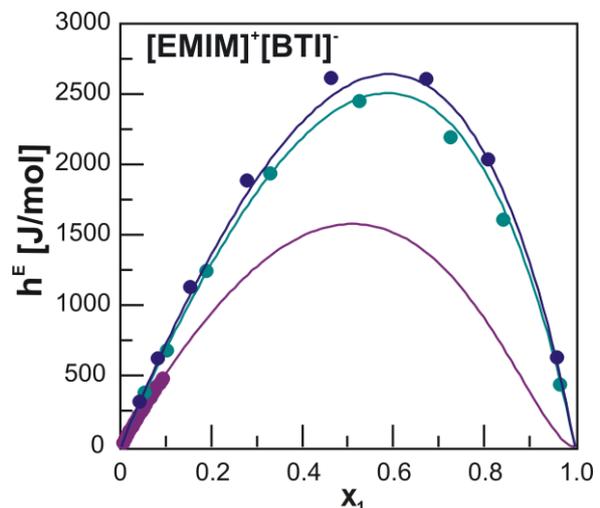
**Abbildung 3-9** Experimentelle und vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^\infty$  für verschiedene Alkane in [MMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>, [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>. (●) experimentelle Daten [33,40,50,104,106,107]; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

**Abbildung 3-10** Experimentelle und vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung  $\gamma_i^\infty$  für verschiedene Alkene in [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2), [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>. (●) experimentelle Daten; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

Verdünnung für Cyclohexan in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten [33,40,50,104,105,106,107]. Sowohl für die auf Imidazolium basierenden als auch für die auf Pyrrolidinium basierenden ionischen Flüssigkeiten liefert das Modell eine zuverlässige Vorhersage der experimentellen Grenzaktivitätskoeffizienten. Die Ergebnisse der Aktivitätskoeffizienten für Aceton, Butanon und 2-Pentanon in  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  [40] sind in der Grafik 3-8 dargestellt. In diesem Fall zeigen die berechneten Werte ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten. In Abbildung 3-9 ist der natürliche Logarithmus der vorhergesagten und experimentellen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für verschiedene gradkettige Alkane in den ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Form 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfon)imid [33,40,50,104,106,107] als Funktion der inversen absoluten Temperatur dargestellt. Die vorhergesagten und experimentellen Resultate der Grenzaktivitätskoeffizienten der Alkene von 1-Penten bis 1-Octen in  $[\text{BMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  [33] und  $[\text{OMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  sowie von 1-Penten bis 1-Decen in  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  sind in der Abbildung 3-10 gezeigt. Anhand der dargestellten Ergebnisse ist zu erkennen, dass das Modell sowohl für die Alkane als auch für die Alkene in der Lage ist, die Temperaturabhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten richtig zu beschreiben. Zudem werden auch der Einfluss der Seitenkette am Kation sowie der Einfluss der Kettenlänge der Alkane  $\text{C}_5\text{-C}_{12}$  beziehungsweise der Alkene  $\text{C}_5\text{-C}_{10}$  von dem Modell in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wiedergegeben. In Abbildung 3-11 sind

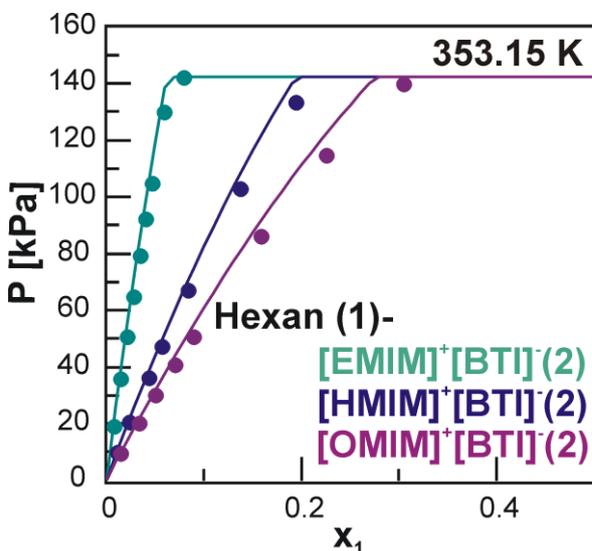


**Abbildung 3-11** Experimentelle und vorhergesagte Exzessenthalpien für Hexan in den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  353.15 K [72],  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  363.15 K und  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  363.15 K. (●●●) experimentelle Daten; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

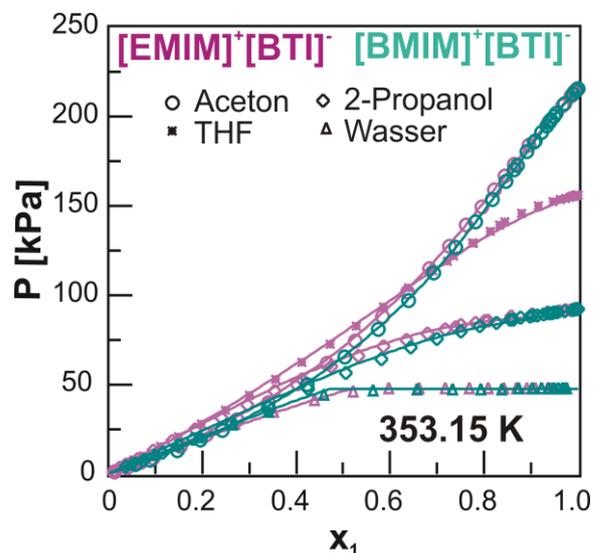


**Abbildung 3-12** Experimentelle und vorhergesagte Exzessenthalpien für Methanol (●) 298.15 K [108], Ethanol (●) 323.15 K [40] und 1-Propanol (●) 323.15 K [40] in  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ . (●●●) experimentelle Daten; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

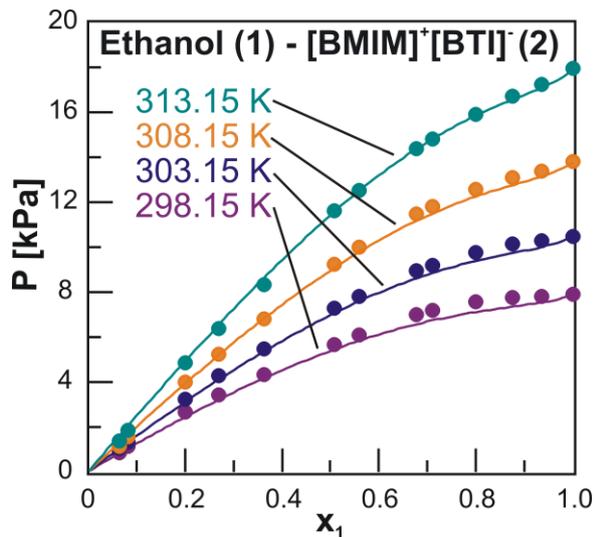
die experimentellen Exzessenthalpien für Hexan mit  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  [72],  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  zusammen mit den mit Modified UNIFAC (Dortmund) vorhergesagten Ergebnissen dargestellt. Alle drei Systeme weisen eine Mischungslücke auf, dessen Größe sich mit der Länge der Alkylkette am Kation verändert. Dies wird auch mit dem Modell vorhergesagt. Eine grafische Darstellung der Mischungswärmen von Methanol [108], Ethanol [40] und 1-Propanol [40] in  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  sind in der Abbildung 3-12 gezeigt. Auch hier liefert die Vorhersage eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. In Abbildung 3-13 ist der Druck als Funktion des Molenbruchs für die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Hexan mit den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  [72],  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{OMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  aufgetragen. Mit abnehmender Alkylkette am Kation wird die Mischungslücke für Hexan in diesen ionischen Flüssigkeiten größer. Die Vorhersagen mit dem Modified UNIFAC (Dortmund) geben dies ebenfalls wieder. Abbildung 3-14 zeigt die experimentellen und vorhergesagten Ergebnisse für verschiedene polare Verbindungen mit den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  [32,109]. Während sich die Systeme mit den Komponenten Aceton, 2-Propanol und Tetrahydrofuran (THF) homogen verhalten, werden für die beiden Systeme mit Wasser Mischungslücken erhalten. Das Modell liefert für diese Mischungen eine richtige Vorausberechnung. In Abbildung 3-15 sind die experimentellen VLE-Daten für Ethanol mit  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  [110] für vier verschiedene



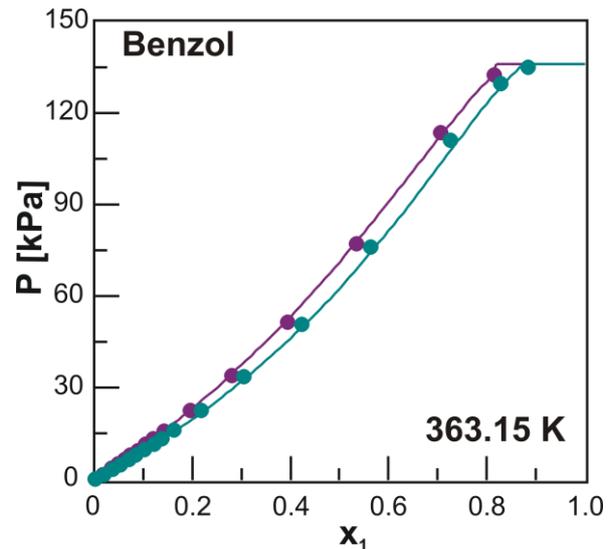
**Abbildung 3-13** Experimentelle und vorhergesagte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für Hexan mit  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  [72],  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{OMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  bei 353.15 K. (●●●) experimentelle Daten; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).



**Abbildung 3-14** Experimentelle und vorhergesagte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für verschiedene polare Komponenten in den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ . (○◇■△) experimentelle Daten; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

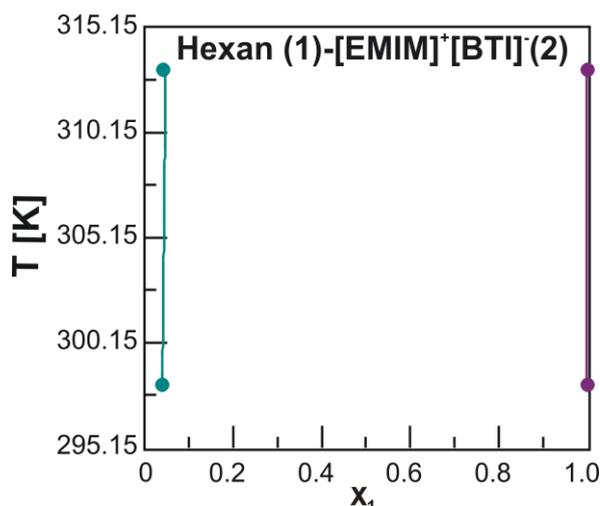


**Abbildung 3-15** Experimentelle und vorhergesagte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für Ethanol in der ionischen Flüssigkeit  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  bei verschiedenen Temperaturen. (●●●●) experimentelle Daten [110]; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

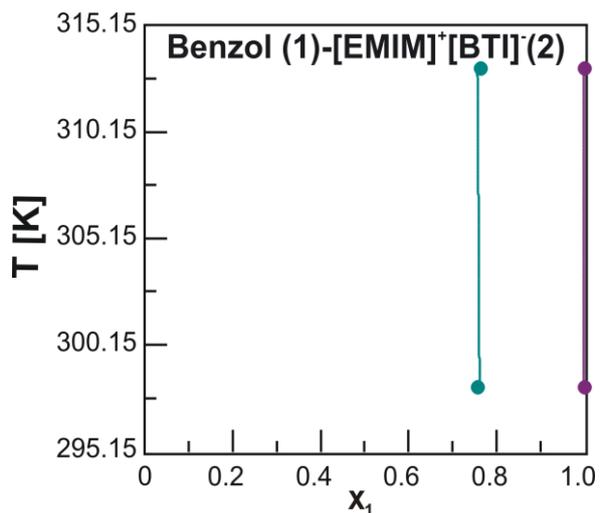


**Abbildung 3-16** Experimentelle und vorhergesagte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für Benzol in  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  (●) und  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  (●) bei 363.15 K. (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

Temperaturen gezeigt. Diese Daten sind nicht mit in die Anpassung der Parameter eingeflossen, dennoch zeigen die experimentellen und vorhergesagten Daten eine sehr gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der Systeme Benzol (1) –  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  (2) und Benzol (1) –  $[\text{MOPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  (2) sind in Abbildung 3-16 zusammen mit der Vorhersage des Modells gezeigt, welche eine gute Beschreibung der experimentellen Daten liefert. Auch bei diesen



**Abbildung 3-17** Experimentelle und vorhergesagte Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte für das System Hexan (1) –  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  (2). (●●) experimentelle Daten [111]; (—) Modified UNIFAC (Dortmund)



**Abbildung 3-18** Experimentelle und vorhergesagte Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte für das System Benzol (1) –  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  (2). (●●) experimentelle Daten [111]; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

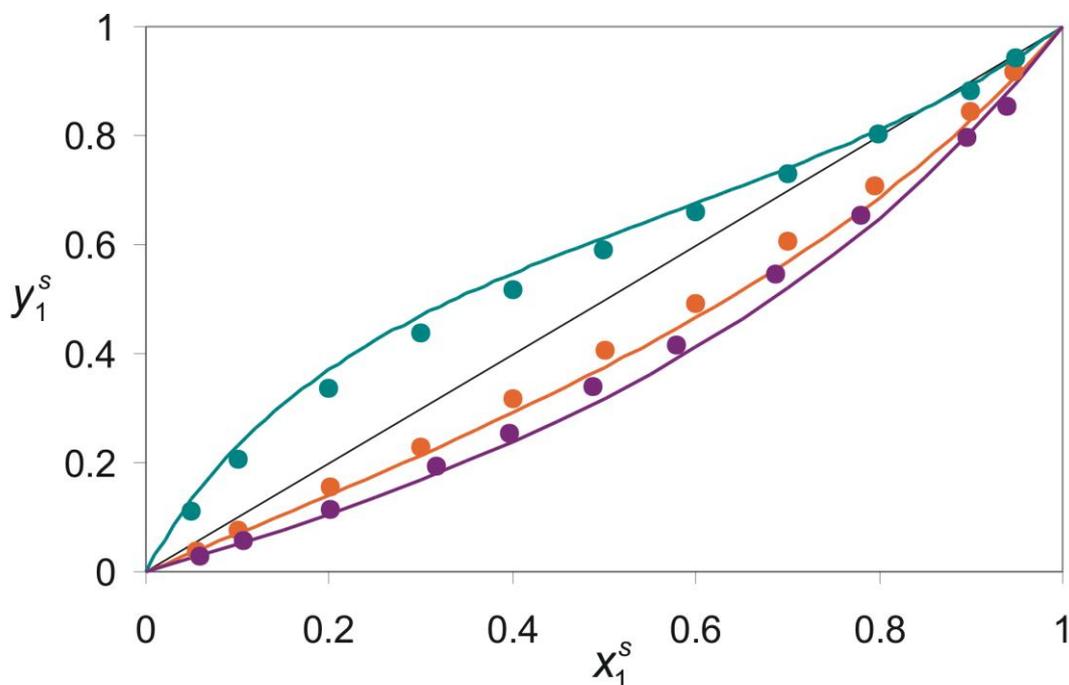
beiden Systemen werden die bei einem Molenbruch  $> 0.8$  für Benzol auftretenden Mischungslücken richtig vorhergesagt.

In den Abbildungen 3-17 und 3-18 sind die experimentellen und mit Modified UNIFAC (Dortmund) vorhergesagten Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte für die binären Systeme Hexan (1) – [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) [111] und Benzol (1) – [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) [111] grafisch dargestellt. Die Ergebnisse der Vorhersage zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

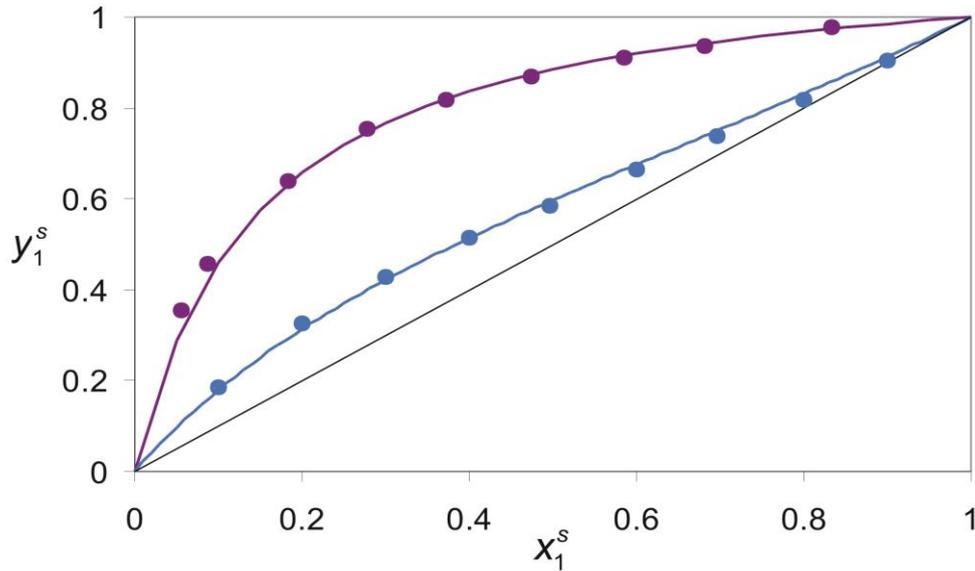
### 3.4.1.2 Vorhersage ternärer Systeme

Ein Ziel der Modell-Erweiterung ist es, anhand der für die Anpassung verwendeten binären Daten das thermodynamische Verhalten von Mehrkomponentensystemen mit ionischen Flüssigkeiten vorzuberechnen. Nur wenn auch dies gelingt, lässt sich das Modell für die Auswahl der optimalen ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel für eine chemische Reaktion oder in der Trenntechnik nutzen.

Ein Beispiel für die Vorhersage ternärer Systeme ist in der Abbildung 3-19 dargestellt. Das Diagramm zeigt die experimentellen und vorhergesagten VLE-Daten für das ternäre System Aceton (1) – Methanol (2) – [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) [112] im Vergleich mit dem binären System Aceton (1) – Methanol (2) [112]. Die abgebildeten

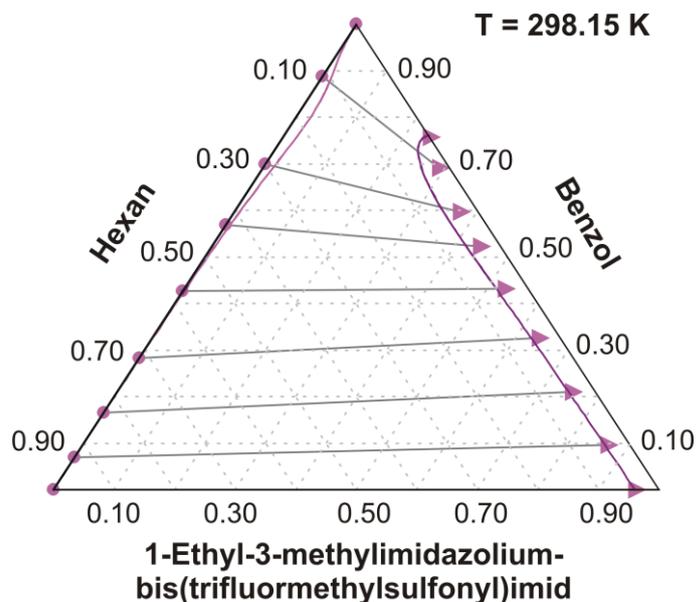


**Abbildung 3-19** Experimentelle und vorhergesagte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für das binäre System Aceton (1) – Methanol (2) und das ternäre System Aceton (1) – Methanol (2) – [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) bei 313.15 K. Die Zusammensetzungen sind für eine lösungsmittelfreie Basis gegeben. Experimentelle Daten [112]: (●) binäres System, (●) 90 mol% [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>, (●) 50 mol% [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).



**Abbildung 3-20** Experimentelle und vorhergesagte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für das binäre System Methylcyclohexan (1) – Toluol (2) [69] und das ternäre System Methylcyclohexan (1) – Toluol (2) – 80 mol.% [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) bei 324.15 K. Die Zusammensetzungen sind für eine lösungsmittelfreie Basis gegeben. Experimentelle Daten: (●) binäres System, (●) [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

Dampf- und Flüssigphasenzusammensetzungen beziehen sich auf eine lösungsmittelfreie Basis. Es ist zu erkennen, dass die experimentellen Ergebnisse vom Modell zufriedenstellend vorhergesagt werden. Abbildung 3-20 zeigt die Ergebnisse der Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung für das ternäre System



**Abbildung 3-21** Experimentelle und vorhergesagte Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für das ternäre System Hexan (1) – Benzol (2) – [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> bei 298.15 K. (●) experimentelle Daten [111]; (—) Modified UNIFAC (Dortmund).

Methylcyclohexan (1) – Toluol (2) - [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) sowie des binären Systems Methylcyclohexan (1) – Toluol (2) bei 324.15 K [69]. Die mit dem Modified UNIFAC (Dortmund) Modell vorhergesagten Resultate stehen im Einklang mit den experimentellen Werten.

In Abbildung 3-21 ist die Vorhersage der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für das ternäre System Hexan (1) – Benzol (2) – [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) zusammen mit den experimentellen Ergebnissen [111] gezeigt. Auch in diesem Beispiel liegen Experiment und Berechnung in guter Übereinstimmung.

Anhand der vorangegangenen Beispiele wird deutlich, dass das Modified UNIFAC (Dortmund) Modell in der Lage ist, die experimentellen Daten richtig vorherzusagen. Demnach ist es möglich, das Modell zur Auswahl selektiver Lösungsmittel, insbesondere einer ionischen Flüssigkeit, für die Extraktivrektifikation einzusetzen.

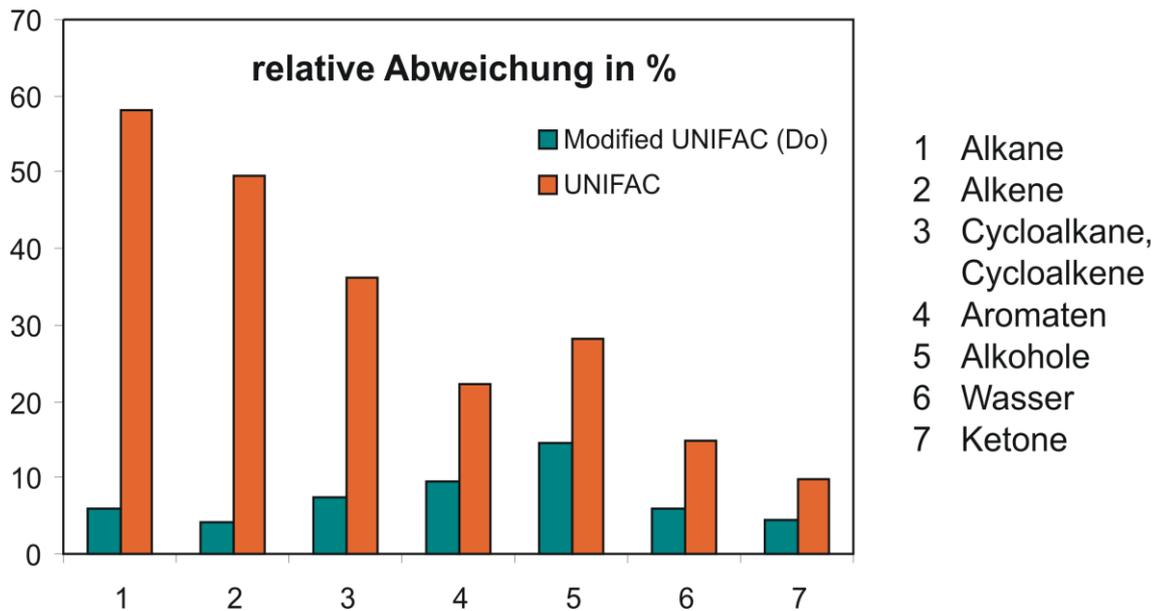
### 3.4.2 Vergleich der Vorhersage mit anderen Modellen

Zur Überprüfung der prädiktiven Leistung des Modified UNIFAC (Dortmund)-Modells werden die erhaltenen Resultate zusätzlich mit den Ergebnissen zweier anderer Ansätze beziehungsweise Modelle verglichen.

Von Lei et al. [113] wurde das UNIFAC-Modell zur Beschreibung von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten angewandt. Für die Gruppeneinteilung der ionischen Flüssigkeiten wurde jedoch eine andere als die in dieser Arbeit vorgeschlagene Inkrementierung ausgewählt. Die benötigten Gruppenwechselwirkungsparameter wurden ausschließlich an Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung angepasst und anschließend zur Vorhersage der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften eingesetzt. Bei den Untersuchungen von Lei et al. bestehen die

**Tabelle 3.4.1** Von Lei et al. veröffentlichte Gruppenwechselwirkungsparameter für das UNIFAC Modell [113]

| Hauptgruppen       |            | Gruppenwechselwirkungsparameter |                     |
|--------------------|------------|---------------------------------|---------------------|
| 1                  | 2          | a <sub>12</sub> (K)             | a <sub>21</sub> (K) |
| CH <sub>2</sub>    | [MIM][BTI] | 400.89                          | 145.80              |
| CH=CH              | [MIM][BTI] | 799.84                          | -61.17              |
| ACH                | [MIM][BTI] | 602.87                          | -163.26             |
| ACCH <sub>2</sub>  | [MIM][BTI] | 593.40                          | -113.12             |
| OH                 | [MIM][BTI] | -200.71                         | 506.67              |
| CH <sub>3</sub> OH | [MIM][BTI] | 4.39                            | 301.20              |
| H <sub>2</sub> O   | [MIM][BTI] | -60.36                          | 392.88              |
| CH <sub>2</sub> CO | [MIM][BTI] | -200.52                         | 164.22              |



**Abbildung 3-22** Relative Abweichung zwischen den experimentellen und vorhergesagten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für verschiedene organische Komponenten in den ionischen Flüssigkeiten [MMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>, [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>, [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>, [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [OMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>.

Hauptgruppen der ionischen Flüssigkeiten aus einem Ionenpaar und nicht aus einzelnen Anionen und Kationen, sowie es bei der Weiterentwicklung des Modified UNIFAC (Dortmund)-Modells gehandhabt wird. Beispielsweise setzt sich die ionische Flüssigkeit [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> demnach aus den Strukturgruppen 1 × CH<sub>3</sub>, 3 × CH<sub>2</sub> und 1 × [MIM][BTI] zusammen. In Tabelle 3.4.1 sind die von Lei et al. veröffentlichten Gruppenwechselwirkungsparameter für die Berechnung der ionischen Flüssigkeiten des Typs 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfon)imid gezeigt. Abbildung 3-22 zeigt die relativen Abweichung zwischen den experimentellen und vorhergesagten Grenzaktivitätskoeffizienten für verschiedene Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Aromaten, Alkohole, Ketone und Wasser in den ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Form 1-Alkyl-3-Methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfon)imid (Alkyl = Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Hexyl- und Octyl-). Für die Ermittlung der dargestellten mittleren relativen Abweichungen der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung wurde Gleichung 3-33 verwendet.

$$\text{mittlere relative Abweichung} = \frac{1}{n} \sum_i \left( \left| \frac{\gamma_{i,\text{exp}} - \gamma_{i,\text{calc}}}{\gamma_{i,\text{exp}}} \right| \right) \cdot 100\% \quad (3-33)$$

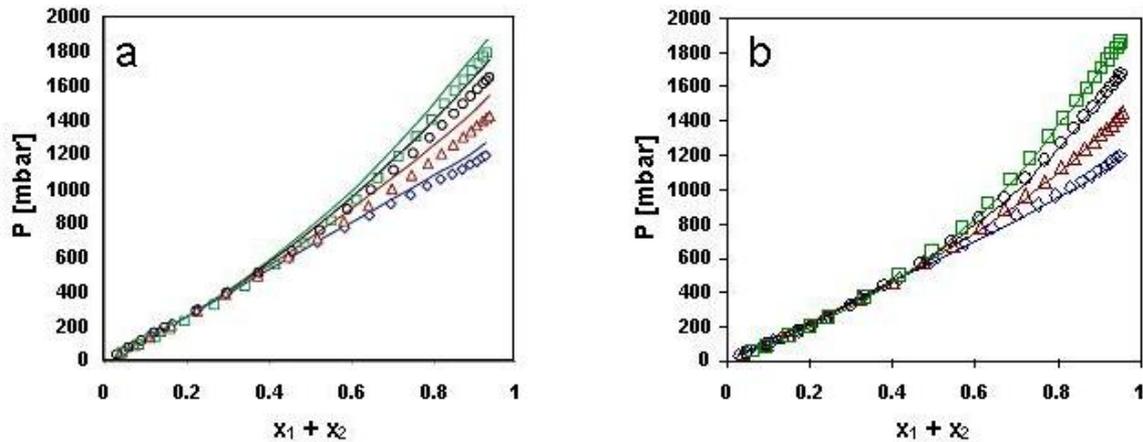
Die zugrunde liegende Datenbasis beinhaltet 1391 Datenpunkte. Ein Vergleich des in dieser Arbeit eingesetzten Modified UNIFAC (Dortmund)-Modell mit dem von Lei verwendeten UNIFAC-Modell zeigt, dass insbesondere die Ergebnisse der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für die untersuchten Systeme

der Alkane und Alkene mit dem UNIFAC-Modell deutlich stärker von den experimentellen Daten abweichen.

Zum weiteren Vergleich wird die von Chen et al. veröffentlichte Arbeit [114] herangezogen. In dieser Arbeit wird zur Vorhersage des Phasenverhaltens von organischen Komponenten in ionischen Flüssigkeiten das Nonrandom Two-Liquid Segment Activity Coefficient Modell (NRTL-SAC) [115] verwendet. Beim NRTL-SAC-Modell werden die Moleküle durch die Anteile von vier verschiedenartigen konzeptionellen Segmenten beschrieben. Die Einteilung der Moleküle erfolgt in hydrophobe Segmente, Segmente für die elektrostatische Solvatisierung, elektrostatisch polare Segmente und hydrophile Segmente. Zur Beschreibung der wirksamen molekularen Oberflächenwechselwirkungen dienen vier komponentenspezifische dimensionslose molekulare Parameter: Hydrophob (X), Solvatisierungsstärke (Y<sup>-</sup>), Polarität (Y<sup>+</sup>) und hydrophil (Z). Um die thermodynamischen Eigenschaften von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten vorhersagen zu können, wurden im ersten Schritt die molekülspezifischen Parameter der ionischen Flüssigkeiten festgelegt. Dies geschah durch die Korrelation an die experimentellen Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für 35 verschiedene organische Solute in 22 unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten [114]. Die Parameter der organischen Verbindungen wurden bereits in einer vorangegangenen Arbeit von Chen und Crafts ermittelt [116]. Mit den erhaltenen Werten wurden unter anderem die von Döker et al. [32] experimentell ermittelten Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für vier ternäre Systeme berechnet. Die relativen mittleren Abweichungen zwischen den experimentellen und vorhergesagten Systemdrücken für die ternären Systeme [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> – Aceton – 2-Propanol, [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> – 2-Propanol – Wasser, [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> – Aceton – 2-Propanol und [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> – 2-Propanol – Wasser der beiden Modelle, NRTL-SAC [114] und Modified UNIFAC (Dortmund) [diese Arbeit],

**Tabelle 3.4.2** Vergleich der relativen mittleren Abweichung von NRTL-SAC und Modified UNIFAC (Dortmund) für vier ternäre Systeme.

| System   | RMDSr in %     |                  |
|--|----------------|------------------|
|  | NRTL-SAC [114] | Mod. UNIFAC (Do) |
| [EMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> – Aceton – 2-Propanol | 6.07           | 3.22             |
| [EMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> – 2-Propanol – Wasser | 4.66           | 4.41             |
| [BMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> – Aceton – 2-Propanol | 5.33           | 4.91             |
| [BMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> – 2-Propanol – Wasser | 5.80           | 4.77             |
| mittlere Abweichung  | 5.46           | 4.33             |



**Abbildung 3-23** Vergleich der experimentellen und vorhergesagten Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten für das ternäre System Aceton (1) – 2-Propanol (2) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> bei 353.15 K. Experimentelle Ergebnisse: 19.10 mol % Aceton (■), 38.69 mol % Aceton (△), 59.85 mol % Aceton (●) und 80.25 mol % Aceton (◆) [32]; (—) vorhergesagte Ergebnisse: NRTL-SAC (a) [114] und Modified UNIFAC (Dortmund) [diese Arbeit] (b).

sind in Tabelle 3.4.2 gegeben. Die relative mittlere quadratische Abweichung für diese Systeme ( $RMSDr$  = relative root mean square deviations) wurde mit der nachfolgenden Gleichung berechnet:

$$RMSDr(\%) = 100 \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i \left( \frac{P_{i,exp} - P_{i,ber}}{P_{i,exp}} \right)^2} \quad (3-34)$$

Die mit dem NRTL-SAC Modell erhaltenen Vorhersageergebnisse weisen größere Abweichungen zu den experimentellen Daten auf als das Modified UNIFAC (Dortmund) Modell. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass für die Parameter des von Chen verwandten Modells ausschließlich Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zur Anpassung eingesetzt wurden. Der visuelle Vergleich der experimentellen und vorhergesagten Resultate für das System Aceton (1) – 2-Propanol (2) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) bei einer Temperatur von 353.15 K in Abbildung 3-23 zeigt noch einmal deutlich, dass mit dem Modified UNIFAC (Dortmund) Modell sehr viel genauere Vorhersagen der Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten erhalten werden.

## 4 COSMO-RS (Oldenburg)

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie gut sich das Kontinuumsolvensmodell COSMO-RS (OI) im Vergleich mit der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) für die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten eignet. Während für die Gruppenbeitragsmethoden zumindest eine kleine experimentelle Datenbasis zur Anpassung der Gruppenbeitragsparameter benötigt wird, kommen die quantenchemischen Modelle überwiegend mit den Strukturinformationen der Moleküle aus. Das COSMO-RS-Modell selbst wurde 1995 von Klamt [117] vorgestellt und ist eine Weiterentwicklung des von Klamt und Schüürmann veröffentlichten COSMO-Ansatzes [118]. Es stellt eine neue und leistungsfähige Methode für die Vorhersage von thermophysikalischen Daten dar. Diese basiert auf einem physikalisch begründeten Modell, welches ausschließlich atom-spezifische Parameter verwendet. Zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten wird in dieser Arbeit das von Gensemann und Gmehling weiterentwickelte COSMO-RS (OI)-Modell [119,120] eingesetzt.

### 4.1 Quantenchemische Modelle

#### 4.1.1 COSMO (Conductor-like Screening Model)

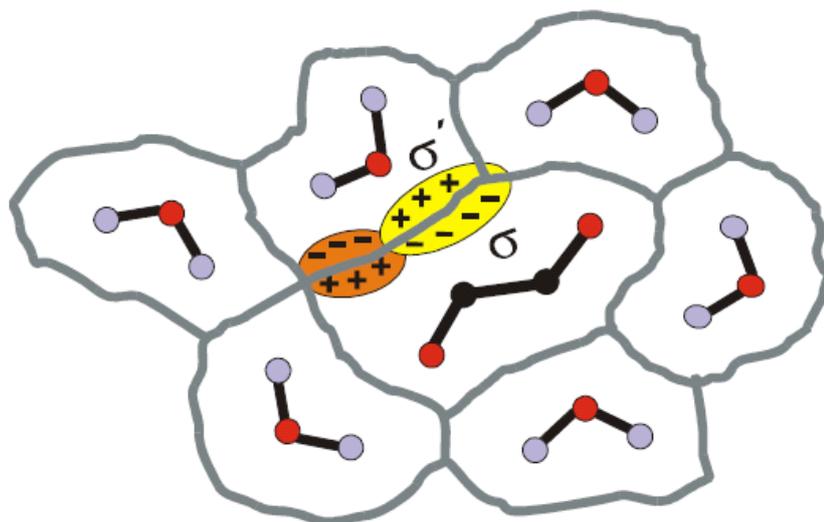
Der COSMO-Ansatz wurde 1993 erstmals von Klamt [118] vorgestellt und zählt zu den Kontinuumsolvensmodellen. Bei diesen Modellen wird das Lösungsmittel, welches einen gelösten Stoff (Solute) umgibt, durch ein homogenes dielektrisches Kontinuum dargestellt, welches einzig über die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  charakterisiert wird. Die Kavität des eingebetteten Solvat-Moleküls entspricht dabei in etwa dem van-der-Waals-Volumen [121]. Bei Berechnungen für COSMO-RS wird im COSMO-Ansatz die Dielektrizitätskonstante des Mediums so gewählt, dass es sich wie ein idealer elektrischer Leiter verhält ( $\epsilon = \infty$ ). Unter dieser Annahme werden die Abschirmungsladungen auf der Oberfläche der Kavität berechnet. Während die Berechnung der Abschirmungsladungen in anderen Kontinuumsolvensmodellen eine Integration in das Solvat-Kontinuum hinein erfordert, sind sie in diesem Modell durch die Annahme eines idealen Leiters auf der Grenzfläche des Moleküls und des Mediums lokalisiert. Mit dem COSMO-Modell lassen sich die selbstkonsistente Geometrie und die Kontaktfläche des Moleküls sowie die Abschirmungsladungen berechnen.

### 4.1.2 COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents)

Die Erweiterung des COSMO-Ansatzes auf reale Flüssigkeiten ist das von Klamt veröffentlichte COSMO-RS Modell [117,122]. Im COSMO-RS-Modell besteht eine Flüssigkeit aus dicht gepackten und ideal abgeschirmten Molekülen, so wie es in der Abbildung 4-1 schematisch dargestellt wird [30,119]. Bei dieser Vorstellung bestehen die Moleküloberflächen aus mehreren Segmenten. Jedes Teilstück, der Moleküloberfläche steht im engen Kontakt zu einem anderen Teilstück und die Wechselwirkungen der Moleküle werden durch die paarweisen Wechselwirkungen der Abschirmungsladungsdichten zwischen diesen Segmenten ausgedrückt, ohne dass sich die Abschirmungsladungsdichten dadurch verändern. Bei gleicher Ladungsdichte und unterschiedlicher Polarität zweier aneinandergrenzender Oberflächensegmente heben sich die Ladungen auf. In allen anderen Fällen, also bei ungleicher Ladungsdichte oder gleicher Polarität bestehen Unterschiede zwischen den Abschirmungsladungsdichten  $\sigma$  und  $\sigma'$  der Kontaktpaare, welche die Abweichung zum idealen Leiter und somit die Realität der Mischung beschreiben. Aus dieser Differenz, dem sogenannten "misfit", resultiert die spezifische Wechselwirkungsenergie pro Flächeneinheit ( $E_{misfit}$ ), welche sich unter Verwendung der nachfolgenden Gleichung ermitteln lässt:

$$E_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} e_{misfit}(\sigma, \sigma') = a_{eff} \frac{\alpha'}{2} (\sigma + \sigma')^2 \quad (4-1)$$

wobei  $a_{eff}$  für die effektive Kontaktfläche zwischen zwei Oberflächensegmenten steht und  $\alpha'$  ein an experimentelle Daten anpassungsfähiger Parameter ist.



**Abbildung 4-1** Ensemble aus ideal abgeschirmten Molekülen [30,119]

Um die bei stark polaren Verbindungen auftretenden Wasserstoffbrückenbindungen zu berücksichtigen, wurde die Gleichung für die Wechselwirkungsenergie von Klamt und Eckert [30] um einen zusätzlichen Term erweitert. Er beinhaltet den Energieanteil, der entsteht, wenn sich die Elektronenhüllen von Donator und Akzeptor durchdringen. Die Größe  $\sigma_{acc}$  bezeichnet die Abschirmungsladungsdichten von Akzeptoroberflächensegmenten. Ihr Wert ist größer als der Schwellwert  $\sigma_{hb}$ . Für die Abschirmungsladungsdichten der Donatoresegmente gilt:  $\sigma_{don}$  ist kleiner als  $-\sigma_{hb}$ . Zur Berechnung des Wasserstoffbrückenterms ( $E_{hb}$ ) wird die nachfolgende Gleichung eingesetzt:

$$E_{hb}(\sigma, \sigma') = c_{hb} \max(0, \sigma_{acc} - \sigma_{hb}) \min(0, \sigma_{don} + \sigma_{hb}) \quad (4-2)$$

wobei  $c_{hb}$  ein anpassbarer Parameter ist.

Jede Komponente lässt sich durch die Häufigkeitsverteilung der Abschirmungsladungsdichten ihrer Oberflächensegmente, welche auch als  $\sigma$ -Profile ( $p_i(\sigma)$ ) bezeichnet werden, eindeutig charakterisieren. Das  $\sigma$ -Profil  $p_S(\sigma)$  für eine Mischung ergibt sich aus der Summe der  $\sigma$ -Profile aller beteiligten Komponenten  $i$  unter Berücksichtigung ihres Molanteils  $x_i$ :

$$p_S(\sigma) = \frac{\sum_i x_i p_i(\sigma)}{\sum_i x_i \int p_i(\sigma') d\sigma'} \quad (4-3)$$

Um das chemische Potential eines Oberflächensegments mit der Abschirmungsladungsdichte  $\sigma$  im Ensemble  $S$  zu erhalten wurde von Klamt die folgende selbstkonsistente Formel abgeleitet [117,123],

$$\mu_S(\sigma) = -RT \ln \left[ \int p_S(\sigma') \exp \left\{ \frac{\mu_S(\sigma') - a_{eff} e(\sigma, \sigma')}{RT} \right\} d\sigma' \right] \quad (4-4)$$

wobei gilt:

$$e(\sigma, \sigma') = e_{misfit}(\sigma, \sigma') + e_{hb}(\sigma, \sigma') = E_{misfit}(\sigma, \sigma') + E_{hb}(\sigma, \sigma') \quad (4-5)$$

Um das chemische Potential für eine Komponente  $i$  in einem Gemisch zu erhalten, wird das  $\sigma$ -Potential  $\mu_S(\sigma)$  im Ensemble  $S$  über alle Oberflächensegmente der Komponente  $i$ , die durch das  $\sigma$ -Profil  $p_i(\sigma)$  gegeben sind, integriert. Zusammen mit dem kombinatorischen Anteil  $\mu_S^{i,comb}$ , der aus der Form und der Größe der Komponenten resultiert, ergibt sich für das chemische Potential  $\mu_S^i$ :

$$\mu_S^i = \int p_i(\sigma) \mu_S(\sigma) d\sigma + \mu_S^{i,comb} \quad (4-6)$$

Der Aktivitätskoeffizient der Komponente  $i$  ergibt sich aus der Differenz des chemischen Potentials der Komponente  $i$  in der Mischung ( $\mu_s^i$ ) und des chemischen Potentials der reinen Komponente  $i$  ( $\mu_i^i$ ):

$$\gamma_s^i = \exp\left(\frac{\mu_s^i - \mu_i^i}{RT}\right) \quad (4-7)$$

### 4.1.3 COSMO-RS (Oldenburg)

Das von Gmehling weiterentwickelte COSMO-RS (OI) Modell unterscheidet sich von Arbeiten von Klamt unter anderem durch seinen kombinatorischen Anteil [119,120], dessen Ansatz auf den Arbeiten von Guggenheim [124] und Stavermann [125] beruht.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln(V_i) + 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \quad (4-8)$$

Der relative Volumenanteil der Komponente  $i$  ( $V_i$ ) und der relative Oberflächenanteil der Komponente  $i$  ( $F_i$ ) errechnen sich dabei unter der Zuhilfenahme der nachfolgenden Gleichungen 4-9 und 4-10.

$$V_i = \left( \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \right)^{\beta \left( 1 - \frac{r_{\min,i}}{r_{\max,i}} \right)} \quad (4-9)$$

$$F_i = \left( \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \right)^{\lambda \left( 1 - \frac{q_{\min,i}}{q_{\max,i}} \right)} \quad (4-10)$$

Bei den Exponentialfaktoren  $\beta$  und  $\lambda$  handelt es sich um Parameter, welche durch die einmalige Anpassung an experimentelle Daten ermittelt werden. Die minimalen und maximalen molekularen Volumina ( $r_{\min}, r_{\max}$ ) beziehungsweise molekularen Oberflächen ( $q_{\min}, q_{\max}$ ) werden folgendermaßen berechnet:

$$r_{\min,i} = \min(r_i, r_i^{\#}) \quad (4-11)$$

$$r_{\max,i} = \max(r_i, r_i^{\#}) \quad (4-12)$$

mit

$$r_i^\# = \sum_{j \neq i} \left( \frac{1-x_i}{x_j} r_j \right) \quad (4-13)$$

und

$$q_{\min,i} = \min(q_i, q_i^\#) \quad (4-14)$$

$$q_{\max,i} = \max(q_i, q_i^\#) \quad (4-15)$$

mit

$$q_i^\# = \sum_{j \neq i} \left( \frac{1-x_i}{x_j} q_j \right) \quad (4-16)$$

Die molekularen Größen für das Volumen  $r_i$  und die Oberfläche  $q_i$  der Komponente  $i$  können den mit Gaussian erstellten COSMO-Dateien entnommen werden. Eine weitere Änderung wurde von Grensemann für den Energieterm der Wasserstoffbrückenbindungen vorgenommen. Im COSMO-RS Modell entscheidet der Schwellwert  $\sigma_{hb}$  über das Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung. Im COSMO-RS (OI) werden jedoch nur die Bindungen als Wasserstoffbrückenbindungen angesehen, in denen tatsächlich ein Wasserstoffatom mit einem sehr elektronegativen Element wechselwirkt. Zur Berücksichtigung wird daher neben dem  $\sigma$ -Profil für rein elektrostatisch wechselwirkende Segmente ( $p^{es}(\sigma)$ ) ein zweites  $\sigma$ -Profil für die elektrostatisch wechselwirkenden und wasserstoffbrückenbildenden Segmente ( $p^{hb}(\sigma)$ ) erstellt. Da sich die  $\sigma$ -Potentiale  $\mu_S(\sigma)$  in einem Ensemble S untereinander beeinflussen, wurde zur Berechnung der Bindungstyp  $\delta$  eingeführt.

$$\eta = (\sigma, \delta) \quad (4-17)$$

Die Kombination dieser beiden  $\sigma$ -Profile führt zu dem  $\sigma$ -Profil  $p(\eta)$ . Das chemische Potential wird anstelle von Gleichung 4-4 nun mit der nachfolgenden Gleichung berechnet:

$$\mu_S(\eta) = -RT \ln \left[ \int p_S(\eta') \exp \left\{ \frac{\mu_S(\eta') - a_{eff} e(\eta, \eta')}{RT} \right\} d\eta' \right] \quad (4-18)$$

Analog gilt für die Gleichung 4-6 zur Berechnung des chemischen Potentials  $\mu_S^i$  einer Komponente i:

$$\mu_S^i = \int p_i(\eta) \mu_S(\eta) d\eta + \mu_S^{i,comb} \quad (4-19)$$

Grensemann zeigt in seiner Arbeit [119] am Beispiel von Chloroform, dass die Berücksichtigung des tatsächlichen physikalischen Verhaltens einer Verbindung zu einer wesentlich besseren Vorhersage führt. Denn obwohl die C–H-Bindung in Chloroform aufgrund der drei Chloratome stark polarisiert ist, bildet das H-Atom dieser Verbindung keine Wasserstoffbrücken aus.

Aufgrund der COSMO-RS-Theorie müssen die effektiven Kontaktflächen eine konstante Ladungsdichte besitzen. Daher erfolgt eine Mittelung der Abschirmungsladungsdichten zwischen den Segmenten über die Kreisfläche mit dem Radius  $r_{av}$  mit der von Klamt [123] vorgeschlagenen Gleichung:

$$\sigma_v = \frac{\sum_{\mu} \sigma_{\mu}^* R_{\mu\nu}}{\sum_{\mu} R_{\mu\nu}} \quad (4-20)$$

wobei für  $R_{\mu\nu}$  gilt:

$$R_{\mu\nu} = \frac{r_{\mu}^2 r_{av}^2}{r_{\mu}^2 + r_{av}^2} \exp\left(-\frac{d_{\mu\nu}^2}{r_{\mu}^2 + r_{av}^2}\right) \quad (4-21)$$

Dabei ist  $d_{\mu\nu}$  der Abstand zwischen den Segmenten  $\mu$  und  $\nu$ ,  $r_{\mu}$  der mittlere Radius des Segments  $\mu$ , berechnet aus der Fläche des Segments  $\mu$ , und  $r_{av}$  ein anpassbarer Parameter.

Das charakteristische  $\sigma$ -Profil einer Komponente wird erhalten, indem die Anzahl der Oberflächen im Ensemble ermittelt wird, dessen Abschirmungsladungsdichten in einem bestimmten Intervall ( $\sigma$  und  $\sigma + \Delta\sigma$ ) liegen. Die Intervallbreite  $\Delta\sigma$  beträgt  $0.001 e/\text{\AA}^2$ . Anschließend wird durch die Mittelung jedes Intervalls  $p'(\sigma_n)$  mit den beiden jeweiligen benachbarten Intervallen  $p'(\sigma_{n-1})$  und  $p'(\sigma_{n+1})$  das endgültige  $\sigma$ -Profil erzeugt:

$$p(\sigma_n) = \frac{1}{3} \sum_{n-1}^{n+1} p'(\sigma_n) \quad (4-22)$$

Laut Grensemann [119] sind die Oberflächensegmente für ionische Flüssigkeiten aufgrund der Ladung von Anion und Kation stärker polarisiert, so dass in diesen Fällen auch die lokalen Korrelationseffekte zwischen benachbarten Oberflächensegmenten berücksichtigt werden müssen, welche bei ungeladenen Molekülen vernachlässigt werden können. Die Berücksichtigung der lokalen Korrelationseffekte wurde nach Klamt [123] durch die Einführung neuer Ladungsdichten  $\sigma_v^o$  ermöglicht. Diese werden erhalten, indem in Gleichung 4-20 zur Mittelung der Abschirmungsladungsdichten der doppelte Radius ( $2 \cdot r_{av}$ ) verwendet wird. Aus

den neuen Ladungsdichten  $\sigma_v^o$  lässt sich nun eine neue Größe  $\sigma_v^\perp$  zur Berücksichtigung der Korrelationseffekte ableiten.

$$\sigma_v^\perp = \sigma_v^o - 0.816 \sigma_v \quad (4-23)$$

Durch die Mittelung jedes Intervalls  $\rho(\sigma_n, \sigma_m^\perp)$  mit den beiden jeweiligen benachbarten Intervallen  $\rho(\sigma_{n-1}, \sigma_{m-1}^\perp)$  und  $\rho(\sigma_{n+1}, \sigma_{m+1}^\perp)$  ergibt sich ein dreidimensionales  $\sigma$ -Profil.

$$\rho(\sigma_n, \sigma_m^\perp) = \frac{1}{9} \sum_{m-1}^{m+1} \sum_{n-1}^{n+1} \rho(\sigma_n, \sigma_m^\perp) \quad (4-24)$$

Durch die Änderungen gilt für den Misfitenergieterm:

$$E_{misfit} = ((\sigma, \sigma^\perp), (\sigma', \sigma'^\perp)) = \frac{\alpha'}{2} (\sigma, \sigma^\perp) [(\sigma, \sigma^\perp) + f_{corr}(\sigma^\perp, \sigma'^\perp)] \quad (4-25)$$

wobei es sich bei der Größe  $f_{corr}$  mit dem Wert 2.49 um einen anpassbaren Parameter handelt. Für die Berechnung der Wechselwirkungsenergien zwischen zwei Segmenten gilt somit:

$$E(\eta, \eta') = E_{misfit}((\eta, \eta^\perp), (\eta', \eta'^\perp)) \quad (4-26)$$

$$E(\eta, \eta') = E_{misfit}((\eta, \eta^\perp), (\eta', \eta'^\perp)) + E_{hb}((\eta, \eta^\perp), (\eta', \eta'^\perp)) \quad (4-27)$$

## 4.2 Erstellen der COSMO-Dateien

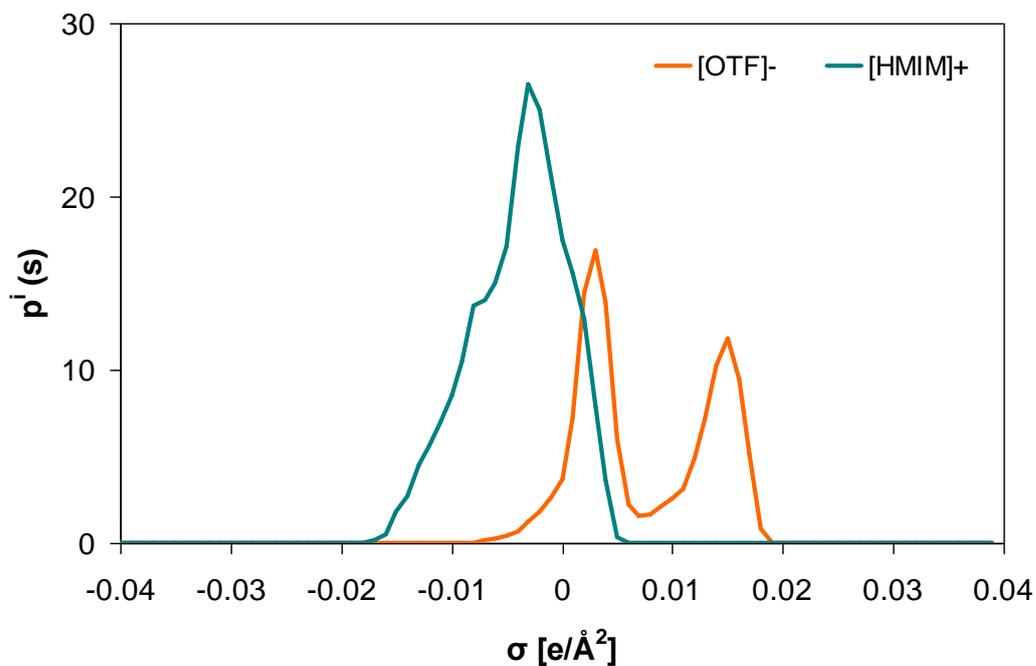
Für die quantenchemischen Berechnungen wurde das Programmpaket Gaussian®03W der Firma Gaussian Inc. [126] verwendet. Für die Berechnung ist es notwendig, ein entsprechendes Input-File zu generieren, welches sowohl Informationen über die Ladung und die Multiplizität des Moleküls als auch über die voroptimierte Molekülgeometrie in Form von kartesischen Koordinaten oder einer sogenannten Z-Matrix enthält. Die Vorgehensweise zur Erstellung der COSMO-Dateien gliedert sich im Wesentlichen in drei Schritte: die Gasphasenoptimierung, die Flüssigphasenoptimierung und die anschließende Single-Point-Rechnung mit der Struktur aus der Flüssigphasenoptimierung. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe des B3LYP (Drei-Parameter Hybridaustauschfunktional nach Becke mit Korrelationsfunktional nach Lee, Yang und Parr) – Basissatzes.

Als Ergebnis der COSMO-Berechnungen wird eine COSMO-Datei erhalten. Diese Datei enthält alle Informationen der betreffenden Molekül- beziehungsweise Ionenstruktur, die für die anschließenden Berechnungen der chemischen Potentiale und Aktivitätskoeffizienten benötigt werden [127].

**Tabelle 4.2.1** Übersicht über die Kationen und Anionen, für die eine COSMO-Datei erstellt wurde

| Kationen und Anionen            | Abkürzung                       |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1,3-Dimethylimidazolium         | [MMIM] <sup>+</sup>             |
| 1-Ethyl-3-methylimidazolium     | [EMIM] <sup>+</sup>             |
| 1-Butyl-3-methylimidazolium     | [BMIM] <sup>+</sup>             |
| 1-Hexyl-3-methylimidazolium     | [HMIM] <sup>+</sup>             |
| 1-Octyl-3-methylimidazolium     | [OMIM] <sup>+</sup>             |
| 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium   | [BMPYR] <sup>+</sup>            |
| 1-Hexyl-1-methylpyrrolidinium   | [HMPYR] <sup>+</sup>            |
| 1-Octyl-1-methylpyrrolidinium   | [OMPYR] <sup>+</sup>            |
| N-Ethylpyridinium               | [EPY] <sup>+</sup>              |
| N-Butylpyridinium               | [BPY] <sup>+</sup>              |
| N-Hexylpyridinium               | [HPY] <sup>+</sup>              |
| Bis(trifluormethylsulfonyl)imid | [BTI] <sup>-</sup>              |
| Trifluormethylsulfonat          | [OTF] <sup>-</sup>              |
| Tetrafluoroborat                | [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> |
| Hexafluorophosphat              | [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> |

Für die Untersuchungen der ionischen Flüssigkeiten mit dem COSMO-RS (OI)-Modell wurden für die jeweiligen Kationen und Anionen separate COSMO-Dateien erstellt. Tabelle 4.2.1 zeigt die vier Anionen und elf Kationen, für die im Rahmen dieser Arbeit COSMO-Dateien erstellt wurden.

**Abbildung 4-2**  $\sigma$ -Profile des Anions Trifluormethylsulfonat [OTF]<sup>-</sup> und des Kations 1-Hexyl-3-methylimidazolium [HMIM]<sup>+</sup>

Durch die Kombination dieser Ionen lassen sich somit für 44 verschiedene ionische Flüssigkeiten Vorhersagen über ihre thermodynamischen Eigenschaften in binären Systemen mit dem COSMO-RS (OI)-Modell durchführen. Die COSMO-Dateien des Anions und des Kations einer ionischen Flüssigkeit werden beim Einlesen in das Programm MolProp automatisch zusammengefasst. Hierfür wird die COSMO-Datei des Anions als <DDBNr>.cosmo und die des Kations als <DDBNr>a.cosmo zusammen mit den COSMO-Dateien der anderen Komponenten abgelegt. Abbildung 4-2 zeigt beispielhaft die  $\sigma$ -Profile des Anions Trifluormethylsulfonat [OTF]<sup>-</sup> und des Kations 1-Hexyl-3-methylimidazolium [HMIM]<sup>+</sup>.

### 4.3 Ergebnisse der Vorhersage mit dem COSMO-RS (OI) Modell

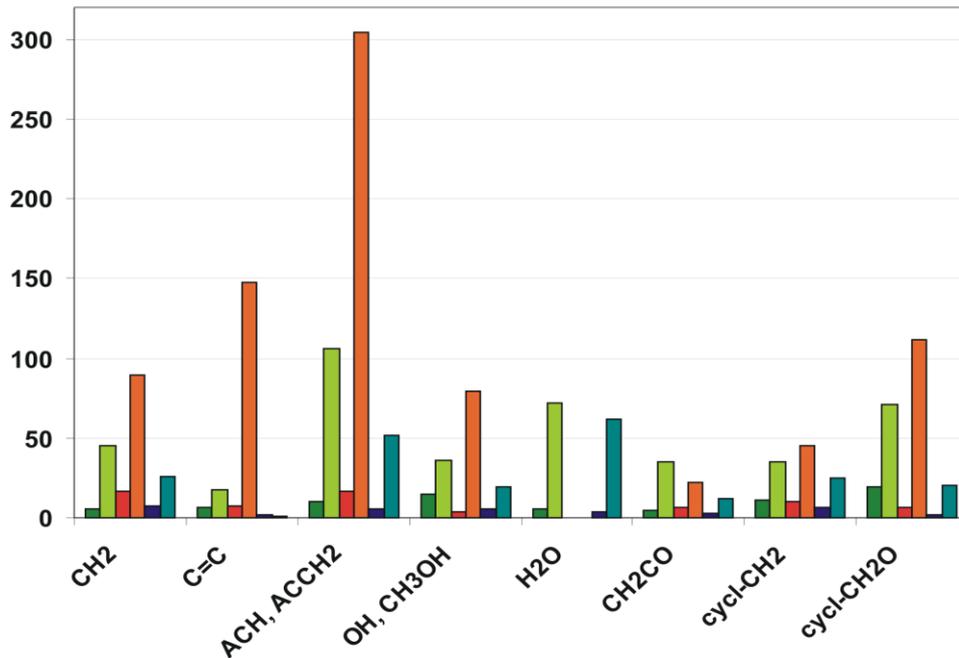
Die Berechnungen der thermodynamischen Gemischeigenschaften mit dem COSMO-RS (OI) Modell wurden unter Zuhilfenahme des von Dr. Grensemann entwickelten Programms MolProp durchgeführt.

#### 4.3.1 Vergleich der Vorhersage mit experimentellen Daten und dem Modified UNIFAC (Dortmund) Modell

Für einen aussagekräftigen Vergleich beider Modelle wurden nur die binären Systeme mit ionischen Flüssigkeiten betrachtet, welche sich sowohl mit dem Modified UNIFAC (Dortmund) Modell als auch mit dem COSMO-RS (OI) Modell berechnen lassen. Der Modellvergleich wurde für die verschiedenen ionischen Flüssigkeiten separat durchgeführt. Weiterhin wurden die Abweichungen der experimentellen und vorausberechneten Ergebnisse nach Hauptgruppen und nach thermodynamischen Eigenschaften getrennt bewertet.

##### 4.3.1.1 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid [RMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>

In den Tabellen 4.3.1 bis 4.3.3 sind die mittleren relativen Abweichungen sowie die Anzahl der Systeme und Datenpunkte der gemeinsam berechenbaren Datenbasis für Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien und Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für die ionischen Flüssigkeiten 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid gegeben. Eine grafische Darstellung der mittleren relativen Abweichungen, sortiert nach funktionellen Gruppen und Eigenschaften, ist als Säulendiagramm in der Abbildung 4-3 gezeigt.



**Abbildung 4-3** Vergleich der mittleren relativen Abweichungen [%] der untersuchten Datenbasis für die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten [RMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>. ( $\gamma^\infty$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI);  $h^E$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI); VLE: ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI))

**Tabelle.4.3.1** Vergleich der Vorhersagen von Grenzaktivitätskoeffizienten für verschiedene Komponenten in 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfon)imid

| Systeme   | Datenpunkte | relative Abweichung in % |               |
|---|-------------|--------------------------|---------------|
|   |             | Mod. UNIFAC (Do)         | COSMO-RS (OI) |
| <b>Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (rel. Abw. in % für <math>\gamma^\infty</math>)</b> |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 260   | 260         | 5.90                     | 44.73         |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 231   | 231         | 6.02                     | 17.49         |
| <b>Aromaten [ACH; ACCH<sub>2</sub>]</b>   |             |                          |               |
| 247   | 247         | 10.60                    | 106.37        |
| <b>Alkohole [OH; CH<sub>3</sub>OH]</b>  |             |                          |               |
| 391   | 391         | 14.52                    | 35.84         |
| <b>Wasser [H<sub>2</sub>O]</b>  |             |                          |               |
| 31  | 31          | 5.76                     | 72.37         |
| <b>Ketone [CH<sub>2</sub>CO]</b>  |             |                          |               |
| 75  | 75          | 4.64                     | 34.45         |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>]</b>   |             |                          |               |
| 168   | 168         | 11.24                    | 34.76         |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>O]</b>  |             |                          |               |
| 21  | 21          | 19.06                    | 70.92         |

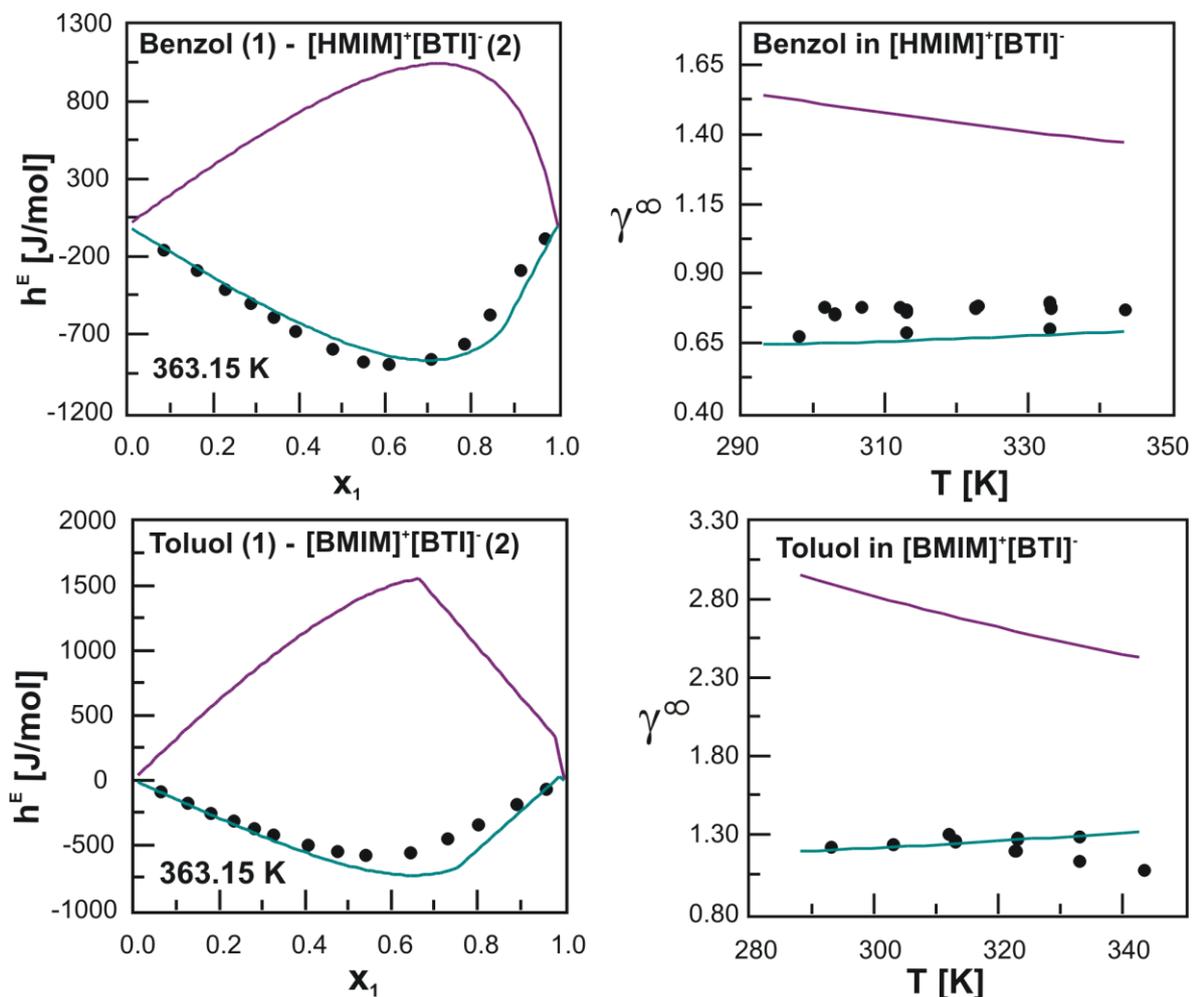
**Tabelle 4.3.2** Vergleich der Vorhersagen von Exzessenthalpien für verschiedene Komponenten mit 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

| Systeme   | Datenpunkte | relative Abweichung in % |               |
|---|-------------|--------------------------|---------------|
|   |             | Mod. UNIFAC (Do)         | COSMO-RS (OI) |
| <b>Exzessenthalpien (rel. Abw. in % für <math>h^E</math>)</b> |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>                                |             |                          |               |
| 4   | 44          | 16.45                    | 89.06         |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 2   | 21          | 7.74                     | 147.29        |
| <b>Aromaten [ACH; ACCH<sub>2</sub>]</b>                       |             |                          |               |
| 6   | 77          | 16.90                    | 304.49        |
| <b>Alkohole [OH; CH<sub>3</sub>OH]</b>                        |             |                          |               |
| 5   | 52          | 3.52                     | 79.73         |
| <b>Ketone [CH<sub>2</sub>CO]</b>                              |             |                          |               |
| 5   | 62          | 6.51                     | 22.08         |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>]</b>           |             |                          |               |
| 4   | 41          | 10.40                    | 45.53         |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>O]</b>          |             |                          |               |
| 1   | 11          | 6.84                     | 111.21        |

**Tabelle 4.3.3** Vergleich der Vorhersagen von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten für verschiedene Komponenten mit 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

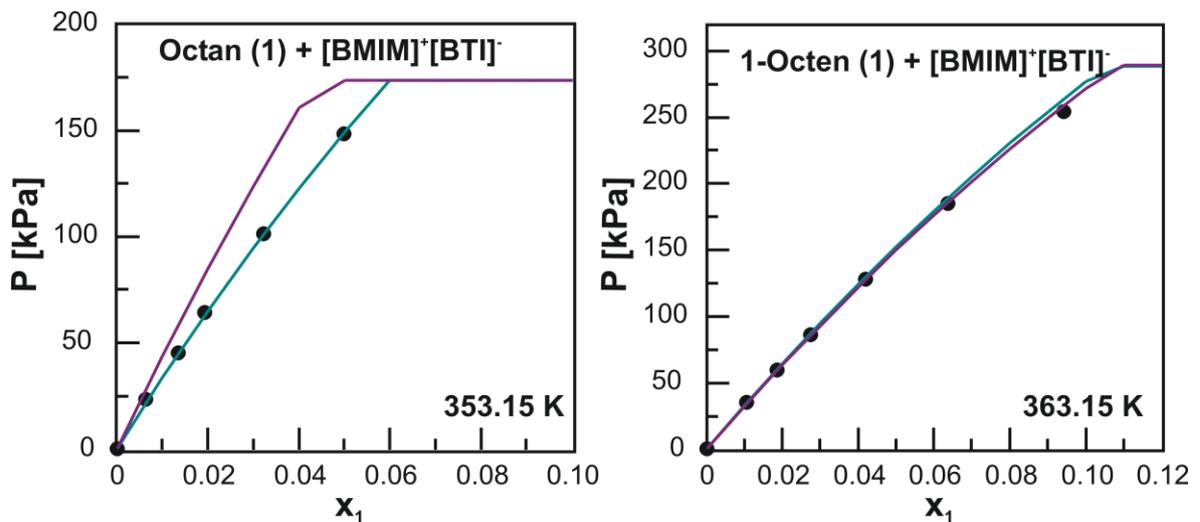
| Systeme   | Datenpunkte | relative Abweichung in % |               |
|---|-------------|--------------------------|---------------|
|   |             | Mod. UNIFAC (Do)         | COSMO-RS (OI) |
| <b>Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (rel. Abw. in % für <math>P</math>)</b> |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 5   | 33          | 7.00                     | 25.73         |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 1   | 6           | 1.64                     | 1.16          |
| <b>Aromaten [ACH; ACCH<sub>2</sub>]</b>                                 |             |                          |               |
| 4   | 104         | 5.37                     | 51.98         |
| <b>Alkohole [OH; CH<sub>3</sub>OH]</b>                                  |             |                          |               |
| 18  | 368         | 5.61                     | 18.95         |
| <b>Wasser [H<sub>2</sub>O]</b>  |             |                          |               |
| 3   | 21          | 3.79                     | 61.66         |
| <b>Ketone [CH<sub>2</sub>CO]</b>  |             |                          |               |
| 2   | 60          | 2.51                     | 11.60         |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>]</b>                     |             |                          |               |
| 6   | 52          | 6.46                     | 24.61         |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>O]</b>                    |             |                          |               |
| 1   | 36          | 1.87                     | 20.16         |

Die verwendete Datenbasis beinhaltet sowohl die in dieser Arbeit gemessenen Daten als auch Literaturdaten. Der Vergleich der Ergebnisse beider Modelle zeigt, dass die Vorhersage der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften mit dem Modified UNIFAC (Do) Modell zu deutlich geringeren Abweichungen von den experimentellen Daten führt. Auffällig hohe Unterschiede im Vergleich zu den experimentellen Werten zeigt das COSMO-RS (Ol) Modell für Systeme mit aromatischen Verbindungen. Anhand der Beispiele für die Exzessenthalpien und Grenzaktivitätskoeffizienten der Systeme Benzol mit  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und Toluol mit  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  in Abbildung 4-4 ist zu erkennen, dass die Berechnungen mit dem COSMO-RS (Ol) Modell eine falsche Temperaturabhängigkeit für die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung liefern.

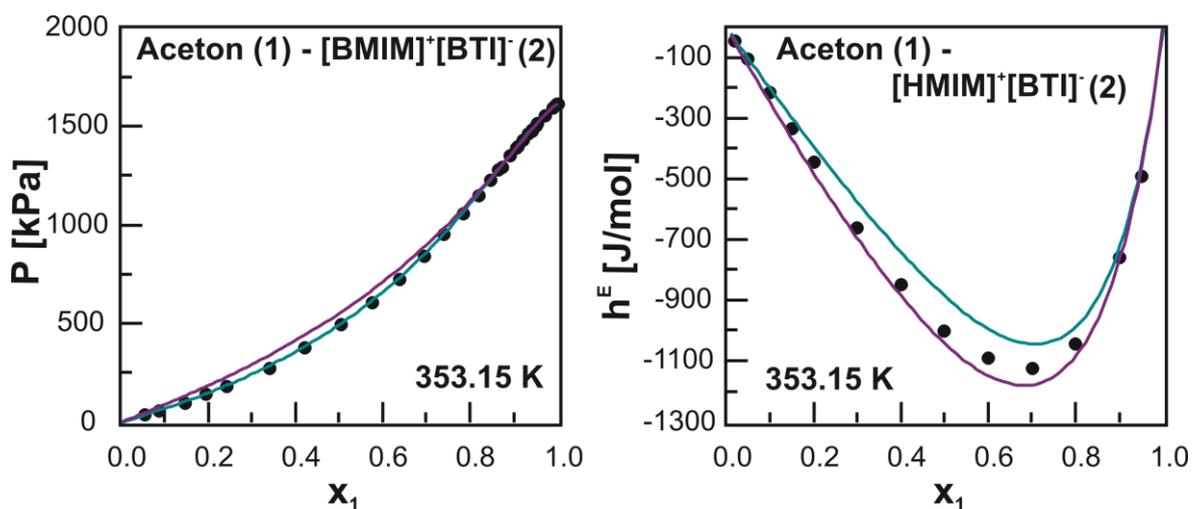


**Abbildung 4-4** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für die Exzessenthalpien und die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung der Systeme Benzol –  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und Toluol –  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$ . ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten [33,40,50,104,106,107,128])

In der Abbildung 4-5 sind die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Octan und 1-Octen in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid als Beispiel für die Vorhersage von Alkanen und Alkenen gezeigt. Während für das System Octan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) die Vorhersage des COSMO-RS (OI) Modells, im Gegensatz zum Modified UNIFAC (Do)-Modell, deutlich von den experimentellen Werten abweicht, ergibt sich im Fall des Systems 1-Octen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) eine zuverlässigere Vorhersage mit dem quantenchemischen Ansatz. Ähnlich gute prädiktive Resultate werden mit dem COSMO-RS (OI)-Modell für einige Systeme mit Ketonen erhalten, so wie in

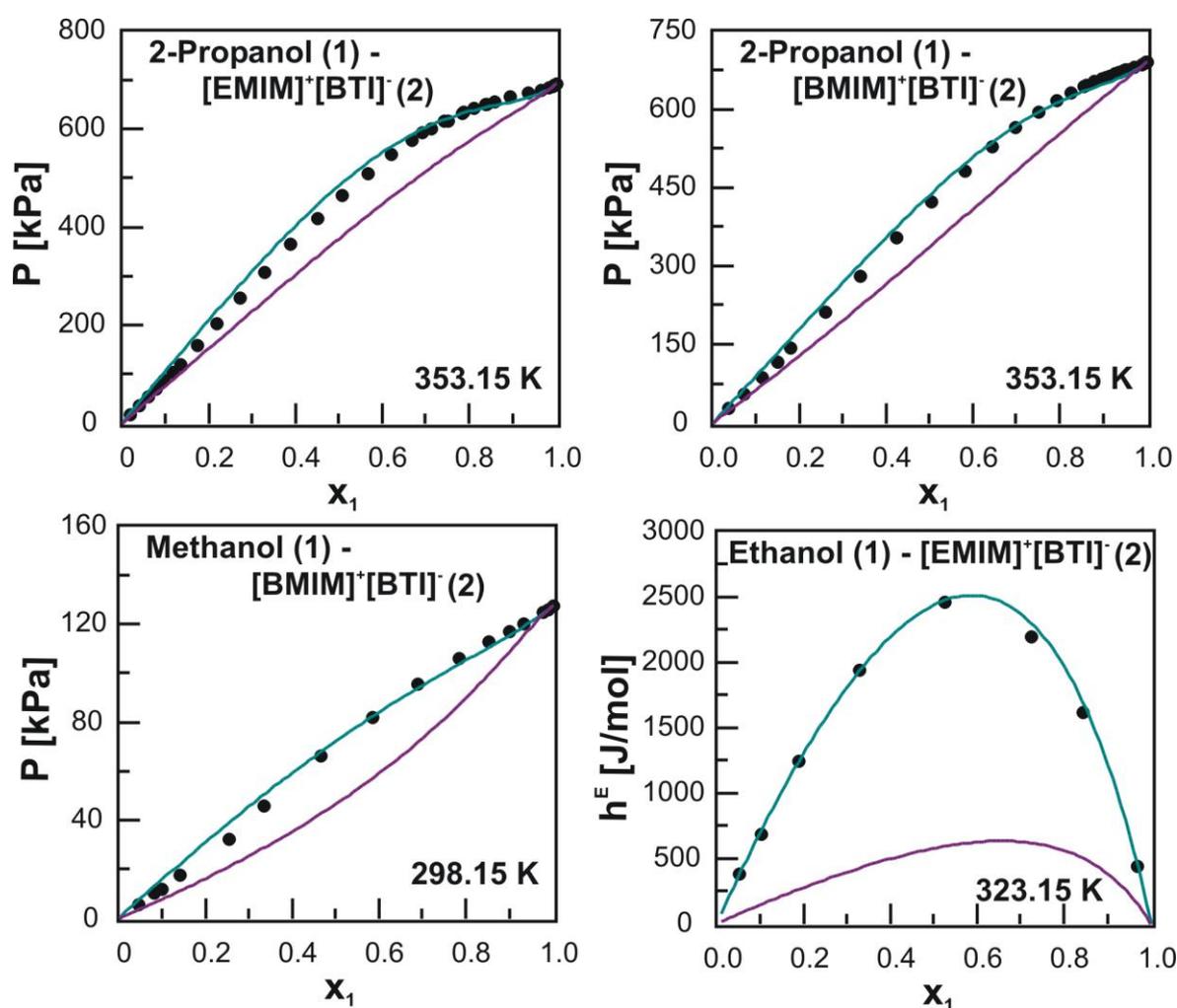


**Abbildung 4-5** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (OI) mit experimentellen Daten für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte der Systeme Octan – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und 1-Octen – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (OI); ● experimentelle Daten)



**Abbildung 4-6** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (OI) mit experimentellen Daten für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Aceton – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und der Exzessenthalpien von Aceton mit [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (OI); ● experimentelle Daten [32])

Abbildung 4-6 für Aceton gezeigt. Für das System Aceton –  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  ist der Druck als Funktion des Molenbruchs von Aceton bei einer Temperatur von 353.15 K gegeben. Die Werte für die mittleren relativen Abweichungen liegen bei 1.39 [%] für das Modified UNIFAC (Do)-Modell und 8.27 [%] für den COSMO-RS (Ol)-Ansatz. Für die Exzessenthalpien des Systems Aceton –  $[\text{HMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  wurde für die Gruppenbeitragsmethode eine mittlere relative Abweichung von 8.86 [%] erhalten. Die Vorhersage der experimentellen Daten mit dem COSMO-RS (Ol) Modell lag mit einer Abweichung von 7.47 [%] geringfügig besser. Als letztes Beispiel dieser Gruppe von ionischen Flüssigkeiten werden verschiedene Systeme mit Alkoholen betrachtet. In Abbildung 4-7 sind die Vorhersagen zusammen mit den experimentellen Dampf-Flüssig-Gleichgewichten für die Systeme 2-Propanol mit  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und Methanol mit  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  gezeigt.

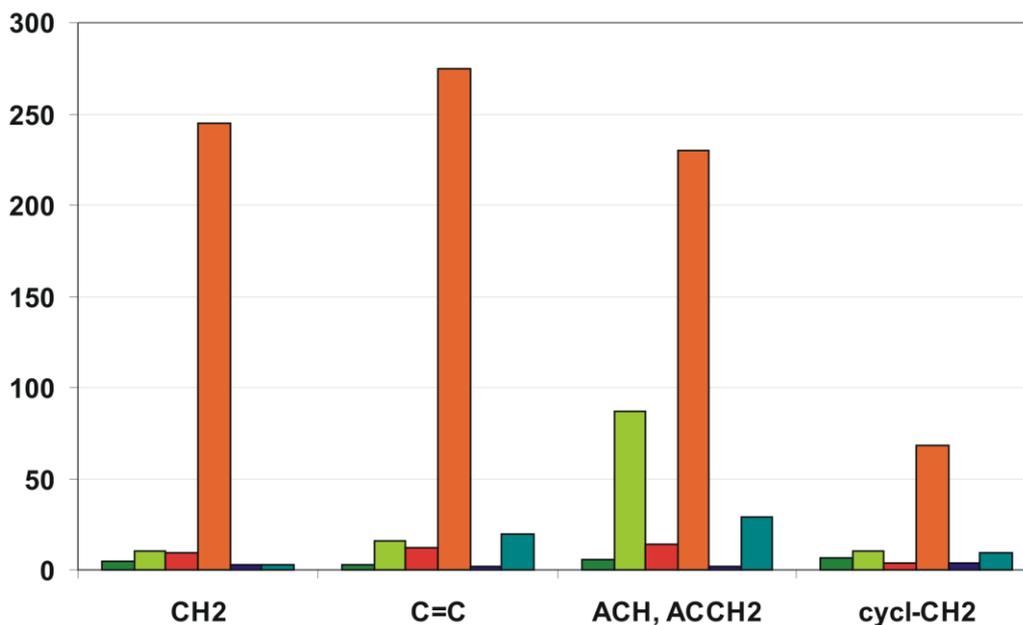


**Abbildung 4-7** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Exzessenthalpien von verschiedenen Alkoholen mit den ionischen Flüssigkeiten  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  und  $[\text{BMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten)

Während mit Modified UNIFAC (Do) die experimentellen Werte recht gut wiedergegeben werden, weist das COSMO-RS-Modell große Abweichungen auf. Gleiches gilt für die Vorhersage der Exzessenthalpie des Systems Ethanol mit  $[\text{EMIM}]^+[\text{BTI}]^-$  bei einer Temperatur von 323.15 K. In beiden Fällen wird ein endothermes Verhalten vorhergesagt, doch liegen die mit dem COSMO-RS (OI)-Modell erhaltenen Werte deutlich unter den experimentellen Ergebnissen.

#### 4.3.1.2 1-Alkyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid $[\text{RMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$

Die Ergebnisse der mittleren relativen Abweichungen der Grenzaktivitätskoeffizienten, Exzessenthalpien und Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für die Systeme der verschiedenen Alkane, Alkene sowie aromatischer und nicht aromatischer cyclischer Kohlenwasserstoffe mit 1-Alkyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden sind in der Tabelle 4.3.4 und in der Abbildung 4-8 (unter Ausschluss der Exzessenthalpien für die Systeme Methylcyclopentan –  $[\text{BMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$  und Methylcyclopentan –  $[\text{HMPYR}]^+[\text{BTI}]^-$ ) gezeigt.

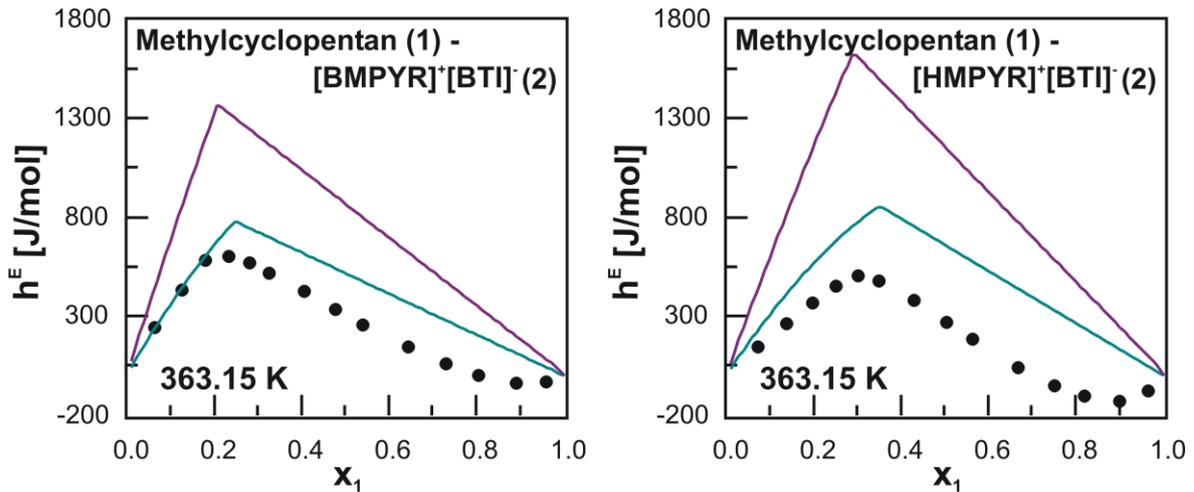


**Abbildung 4-8** Vergleich der mittleren relativen Abweichungen [%] der untersuchten Datenbasis für die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten 1-Alkyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (ohne die in Abbildung 4-8 gezeigten Systeme). ( $\gamma^\infty$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI);  $h^E$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI); VLE: ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI))

**Tabelle 4.3.4** Vergleich der Vorhersagen von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien und Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für verschiedene Komponenten in 1-Alkyl-1-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

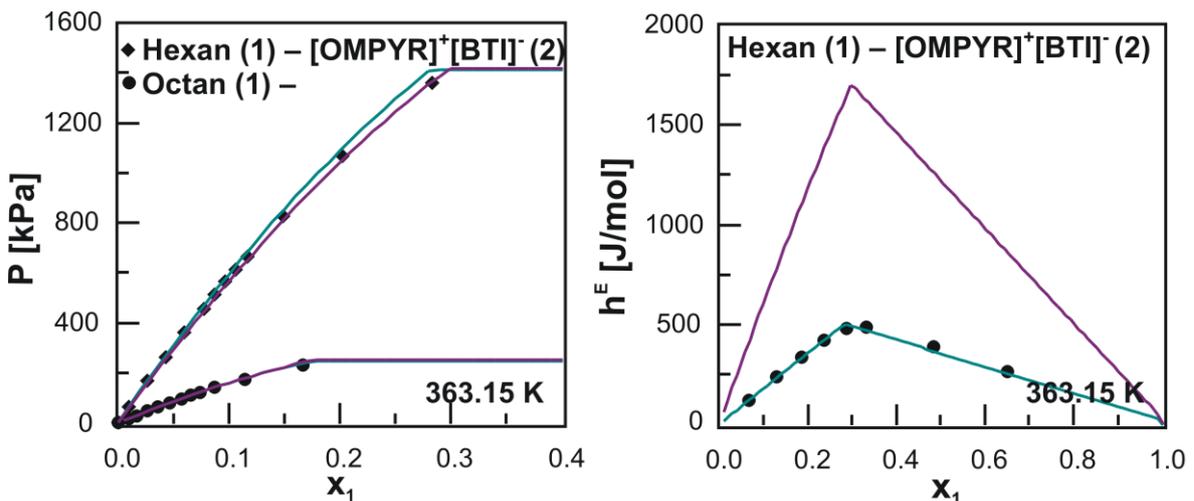
| Systeme   | Datenpunkte | relative Abweichung in % |               |
|---|-------------|--------------------------|---------------|
|   |             | Mod. UNIFAC (Do)         | COSMO-RS (OI) |
| <b>Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (rel. Abw. in % für <math>\gamma^\infty</math>)</b> |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 54  | 54          | 4.77                     | 10.61         |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 52  | 52          | 3.18                     | 15.72         |
| <b>Aromaten [ACH; ACCH<sub>2</sub>]</b>   |             |                          |               |
| 8   | 8           | 5.25                     | 86.90         |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>]</b>   |             |                          |               |
| 44  | 44          | 6.64                     | 10.52         |
| <b>Exzessenthalpien (rel. Abw. in % für <math>h^E</math>)</b>   |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 2   | 21          | 9.23                     | 244.98        |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 2   | 23          | 12.39                    | 274.76        |
| <b>Aromaten [ACH; ACCH<sub>2</sub>]</b>   |             |                          |               |
| 4   | 54          | 13.88                    | 230.37        |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>]</b>   |             |                          |               |
| 4   | 56          | 842.58                   | 1508.29       |
| <b>Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (rel. Abw. in % für <math>P</math>)</b>                                   |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 5   | 53          | 3.25                     | 3.10          |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 3   | 35          | 1.43                     | 19.86         |
| <b>Aromaten [ACH; ACCH<sub>2</sub>]</b>   |             |                          |               |
| 4   | 58          | 1.59                     | 28.66         |
| <b>cyclische Verbindungen [cycl-CH<sub>2</sub>]</b>   |             |                          |               |
| 4   | 45          | 3.71                     | 9.07          |

Die Tabelle enthält zudem Informationen über die für den Vergleich verwendete gemeinsame Datenbasis. Bei der Betrachtung der tabellierten Resultate dieser ionischen Flüssigkeiten fallen insbesondere die mittleren relativen Abweichungen der Exzessenthalpien für die Systeme mit nichtaromatischen cyclischen Kohlenwasserstoffen auf. Die großen Werte, die für beide Modelle erhalten werden, begründen sich in der fehlerhaften Vorhersage der Systeme bestehend aus Methylcyclopentan und den ionischen Flüssigkeiten [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (siehe Abbildung 4-9). Bei Ausschluss dieser Systeme ergeben sich für das Modified UNIFAC (Do)-Modell und dem COSMO-RS (OI) Ansatz für die

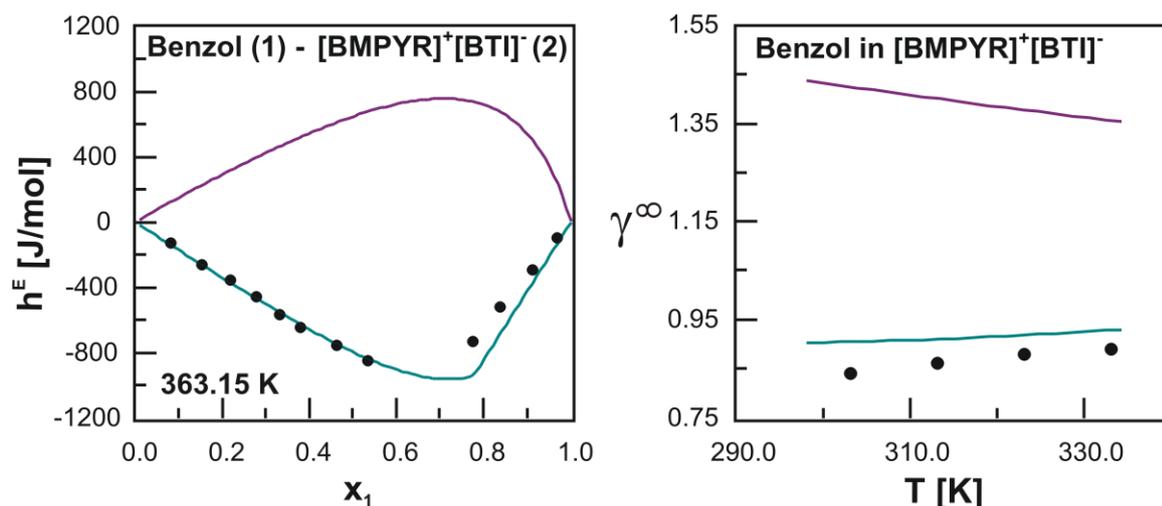


**Abbildung 4-9** Vergleich der Vorhersagen von Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für die Exzessenthalpien von Methylcyclopentan mit den ionischen Flüssigkeiten [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> und [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten)

Exzessenthalpien der cyclischen Alkane mittlere relative Abweichungen von 3.42 [%] beziehungsweise 68.35 [%]. Die Ergebnisse der Vorhersagen der ionischen Flüssigkeiten [RMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> mit Alkanen, Alkenen und aromatischen Kohlenwasserstoffen für die unterschiedlichen thermodynamischen Eigenschaften sind in den Abbildungen 4-10 und 4-11 beispielhaft gezeigt. Während für die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Hexan und Octan mit [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> eine zuverlässige Vorhersage mit beiden Modellen gelingt, weichen die vorhergesagten Resultate für die Exzessenthalpie von Hexan mit [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> stark von einander ab.



**Abbildung 4-10** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Exzessenthalpien für Alkane mit der ionischen Flüssigkeit [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten)

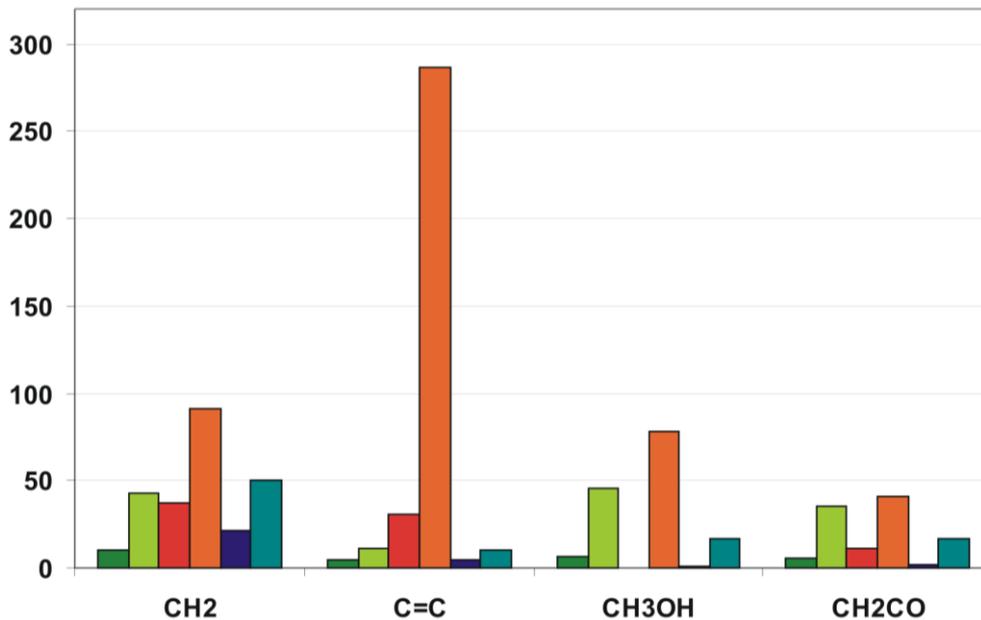


**Abbildung 4-11** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für die Exzessenthalpien und die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung des Systems Benzol – [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten)

Mit Modified UNIFAC (Do) wird für dieses System eine mittlere relative Abweichung von 0.43 [%] und mit dem COSMO-RS-(Ol) von 77.94 [%] erzielt. In Abbildung 4-11 sind sowohl die Exzessenthalpien als auch die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für Benzol mit der ionischen Flüssigkeit [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> dargestellt. Wie auch schon bei den unter 4.3.1.1 besprochenen 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid wird auch bei diesen ionischen Flüssigkeiten die Temperaturabhängigkeit für Systeme mit Aromaten von dem COSMO-RS (Ol) Ansatz falsch vorhergesagt.

#### 4.3.1.3 N-Alkylpyridinium(trifluormethylsulfonyl)imid [RPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>

Dem Säulendiagramm in Abbildung 4-12 und der Tabelle 4.3.5, welche die gemeinsame berechenbare Datenbasis beinhalten, ist deutlich zu entnehmen, dass auch im Falle der ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Form N-Alkylpyridiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid das Modified UNIFAC (Do) die genaueren Vorhersagen der experimentellen Daten für Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien und Dampf-Flüssig-Gleichgewichten liefert. Dies wird anhand einiger ausgewählter Beispiele in den Abbildungen 4-13 und 4-14 gezeigt. In Abbildung 4-13 sind die Ergebnisse für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht und die Exzessenthalpie bei 363.15 K des Systems Methanol (1) – [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> dargestellt.

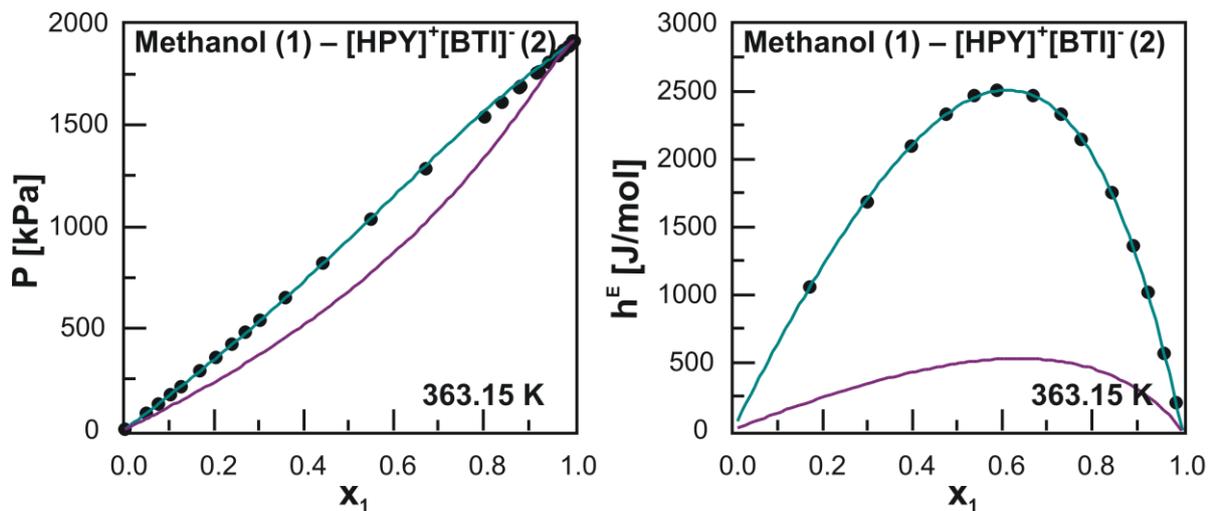


**Abbildung 4-12** Vergleich der mittleren relativen Abweichungen [%] der untersuchten Datenbasis für die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten 1-Alkylpyridiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (ohne die in Abbildung 4-8 gezeigten Systeme). ( $\gamma^\infty$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI);  $h^E$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI); VLE: ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI))

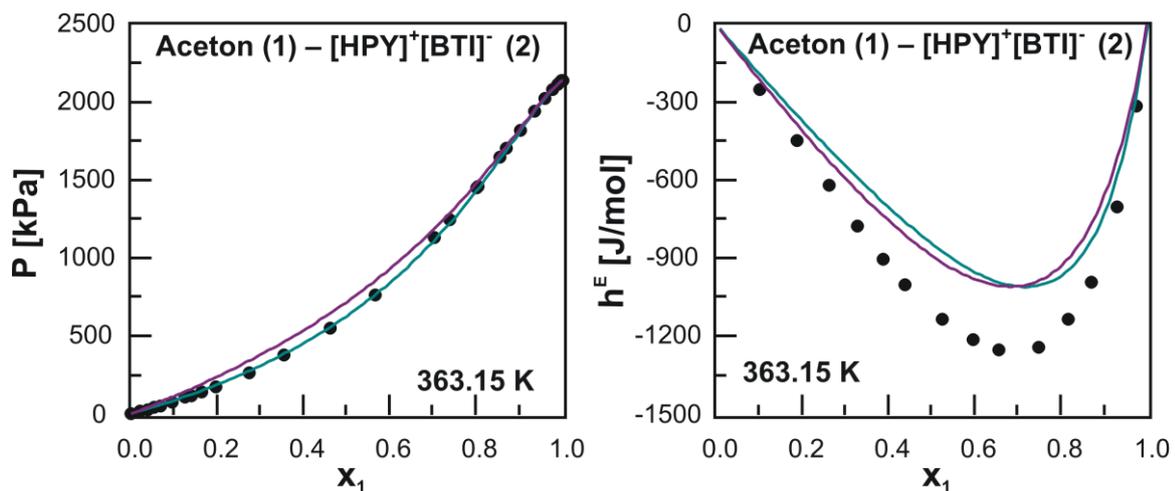
**Tabelle 4.3.5** Vergleich der Vorhersagen von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien und Dampf-Flüssig-Gleichgewichten für verschiedene Komponenten in N-Alkylpyridiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

| Systeme   | Datenpunkte | relative Abweichung in % |               |
|---|-------------|--------------------------|---------------|
|   |             | Mod. UNIFAC (Do)         | COSMO-RS (OI) |
| <b>Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (rel. Abw. in % für <math>\gamma^\infty</math>)</b> |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 95  | 95          | 10.31                    | 42.86         |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 91  | 91          | 4.52                     | 11.23         |
| <b>Alkohole [CH<sub>3</sub>OH]</b>  |             |                          |               |
| 20  | 20          | 6.96                     | 45.56         |
| <b>Ketone</b>   |             |                          |               |
| 56  | 56          | 5.22                     | 35.62         |
| <b>Exzessenthalpien (rel. Abw. in % für <math>h^E</math>)</b>   |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 5   | 57          | 36.87                    | 91.57         |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 2   | 24          | 31.05                    | 286.53        |
| <b>Alkohole [CH<sub>3</sub>OH]</b>  |             |                          |               |
| 1   | 14          | 0.43                     | 77.94         |
| <b>Ketone</b>   |             |                          |               |
| 3   | 34          | 10.98                    | 40.69         |

| Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (rel. Abw. in % für $P$ ) |     |       |       |
|--|-----|-------|-------|
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>                         |     |       |       |
| 6  | 31  | 20.97 | 50.41 |
| <b>Alkene [C=C]</b>                                    |     |       |       |
| 2  | 11  | 4.65  | 10.12 |
| <b>Alkohole [CH<sub>3</sub>OH]</b>                     |     |       |       |
| 2  | 53  | 1.39  | 16.43 |
| <b>Ketone</b>  |     |       |       |
| 4  | 108 | 2.22  | 16.47 |

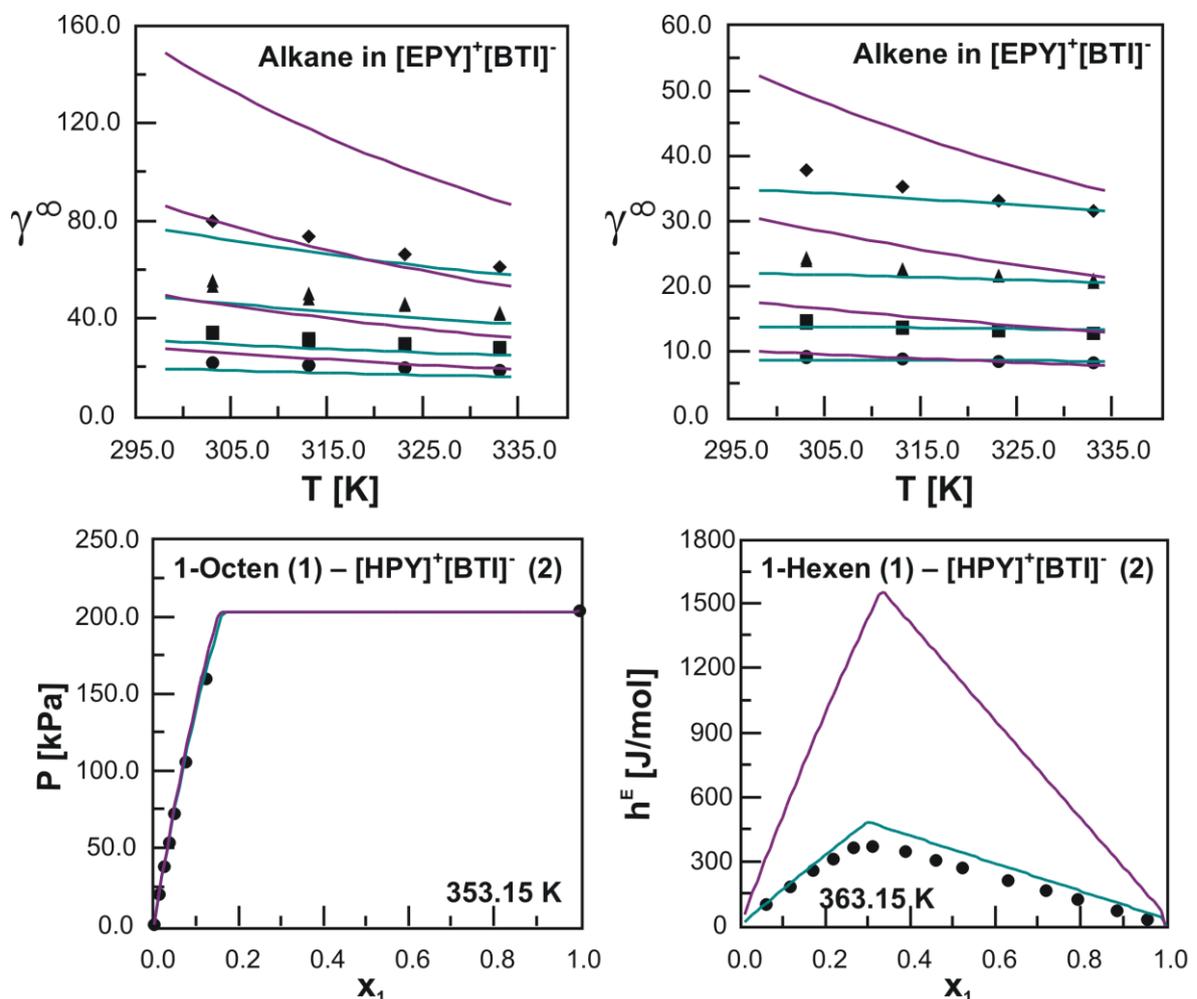


**Abbildung 4-13** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Exzessenthalpien für Methanol mit der ionischen Flüssigkeit [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten)



**Abbildung 4-14** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht und Exzessenthalpien des Systems Aceton – [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup>. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten)

Während mit Modified UNIFAC (Do) die experimentellen Daten des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes (links) richtig wieder gegeben werden, erhält man mit der Vorhersage des COSMO-RS (Ol)-Modells ein unzureichendes Ergebnis. Gleiches gilt für die rechts in der Abbildung dargestellte Vorhersage der Exzessenthalpie dieses Gemisches. Abbildung 4-14 zeigt die Vorhersagen des Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtes und der Mischungswärmen für das System Aceton (1) – [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> bei einer Temperatur von 363.15 K. Bei der Vorhersage der Mischungswärmen dieses Systems zeigen beide Modelle nahezu gleichwertige Ergebnisse. Die mittleren relativen Abweichungen für die Exzessenthalpien liegen bei 20.89 [%] für Modified UNIFAC (Do) und bei 19.82 [%] für das COSMO-RS (Ol)-Modell. Für die Vorhersage des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes liefert jedoch das Modified UNIFAC (Do)-Modell deutlich bessere Vorhersagen.



**Abbildung 4-15** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten und Mischungswärmen. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten (Diagramme unten), experimentelle Daten (Diagramme oben): ● Pentan, 1-Penten; ■ Hexan, 1-Hexen; ▲ Heptan, 1-Hepten; ◆ Octan, 1-Octen)

In Abbildung 4-15 sind die Ergebnisse der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur für verschiedene Alkane und Alkene mit [EPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> dargestellt. Die Vorhersagen des COSMO-RS-Modells liegen dabei in den meisten Fällen über den experimentell erhaltenen Werten, wobei die Abweichungen mit der Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe immer größer werden, also von Pentan bzw. 1-Penten nach Octan bzw. 1-Octen zunehmen. Die Berechnungen der Gruppenbeitragsmethode liegen nahe bei den experimentellen Grenzaktivitätskoeffizienten, wenn auch die Temperaturabhängigkeit in einigen Fällen nicht ganz richtig beschrieben wird. Für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von 1-Octen – [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> liefern sowohl Modified UNIFAC (Do) als auch das COSMO-RS (OI)-Modell durch ihre Vorhersage eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Ebenfalls wird das Auftreten der Mischungslücke in diesem System von beiden Modellen richtig beschrieben. Die Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Do) ist ebenfalls in der Lage, die Mischungswärmen des Systems 1-Hexen – [HPY]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> richtig zu berechnen (mittlere relative Abweichung = 2.62 [%]), während sich für das COSMO-RS (OI) Modell recht große relative Abweichungen ergeben (mittlere relative Abweichung = 16.25 [%]).

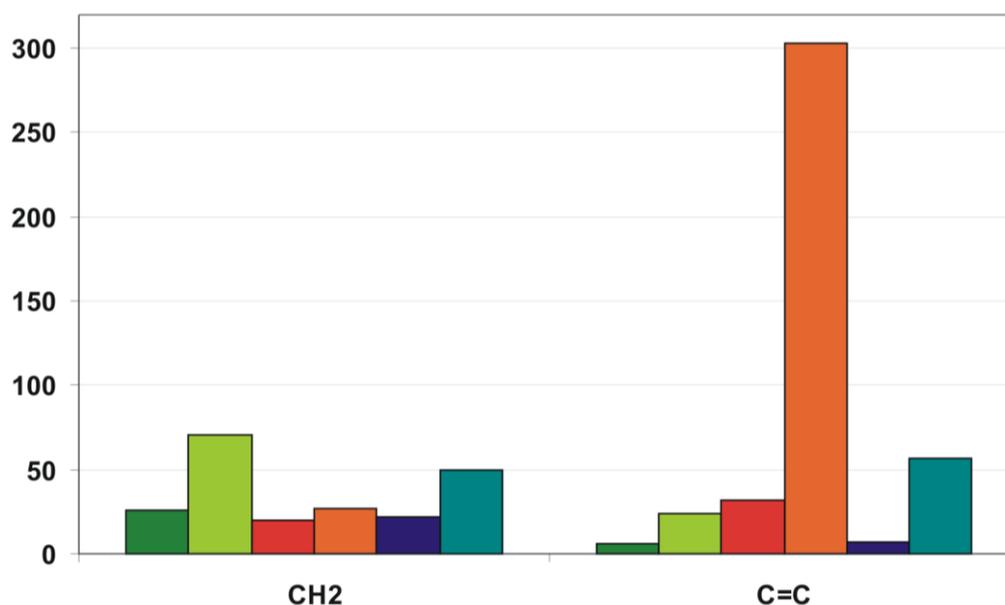
#### 4.3.1.4 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtrifluormethylsulfonat [RMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup>

Die mittleren relativen Abweichungen der Vorhersagen für die Alkan- und Alken-Systeme mit den ionischen Flüssigkeiten der allgemeinen Form 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtrifluormethylsulfonat der beiden prädiktiven Modelle sind zusammen mit der Anzahl der Systeme und Datenpunkte in Tabelle 4.3.6 aufgeführt.

**Tabelle 4.3.6** Vergleich der Vorhersagen von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien und Dampf-Flüssig-Gleichgewichten für verschiedene Alkane und Alkene in 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtrifluormethylsulfonat

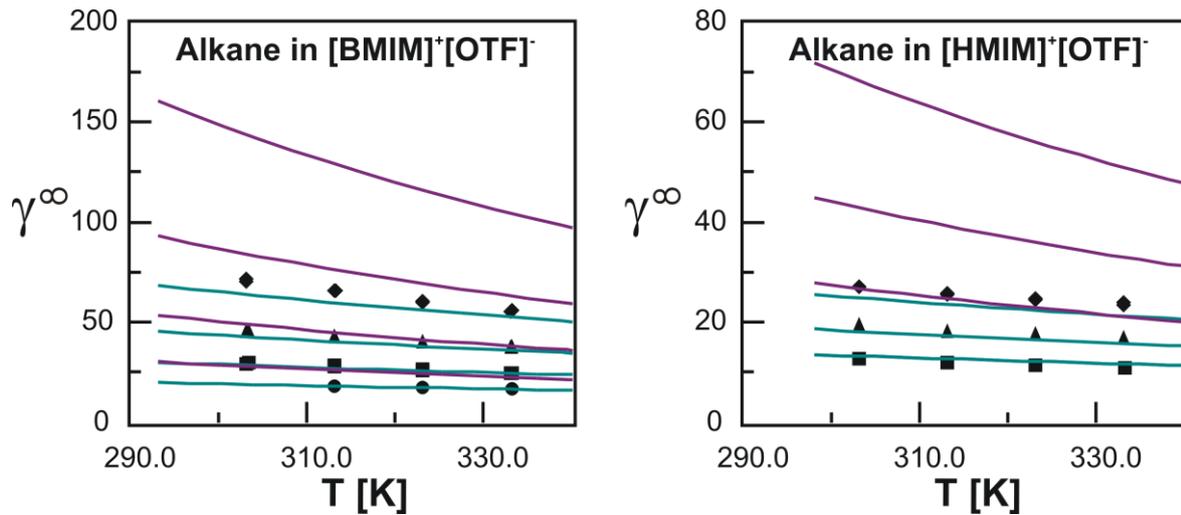
| Systeme   | Datenpunkte | relative Abweichung in % |               |
|---|-------------|--------------------------|---------------|
|   |             | Mod. UNIFAC (Do)         | COSMO-RS (OI) |
| <b>Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (rel. Abw. in % für <math>\gamma^\infty</math>)</b> |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 203   | 203         | 25.7                     | 71            |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 94  | 94          | 6.17                     | 42.13         |
| <b>Exzessenthalpien (rel. Abw. in % für <math>h^E</math>)</b>   |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 3   | 38          | 19.61                    | 26.45         |
| <b>Alkene [C=C]</b>   |             |                          |               |
| 2   | 19          | 31.41                    | 302.93        |

| Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (rel. Abw. in % für $P$ ) |    |       |       |
|--|----|-------|-------|
| Alkane [CH <sub>2</sub> ]                              |    |       |       |
| 2  | 9  | 21.41 | 49.61 |
| Alkene [C=C]   |    |       |       |
| 6  | 42 | 7.21  | 56.42 |

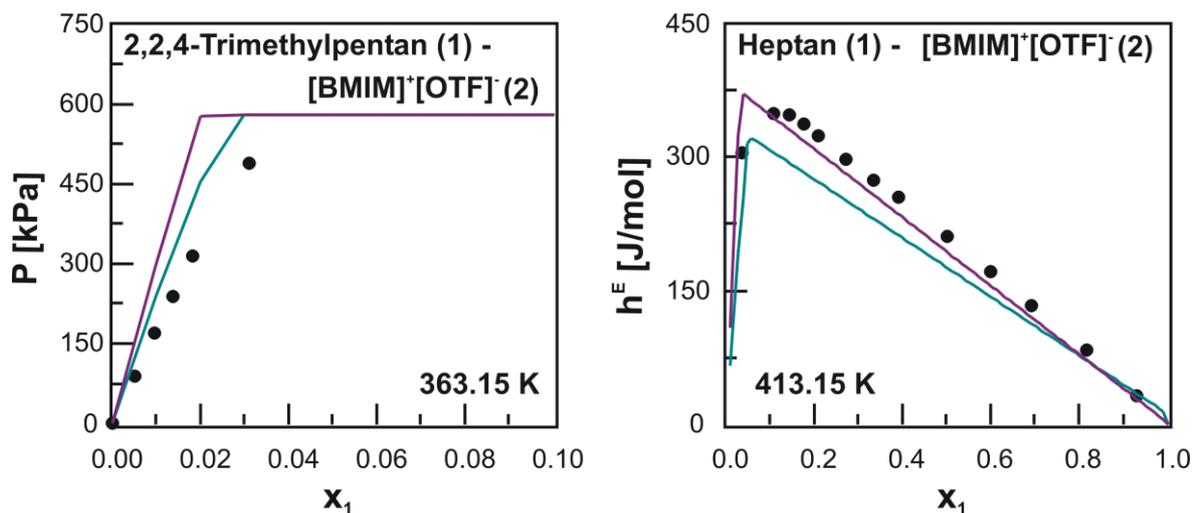


**Abbildung 4-16** Vergleich der mittleren relativen Abweichungen der untersuchten Datenbasis für die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtrifluormethylsulfonat. ( $\gamma^\infty$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI);  $h^E$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI); VLE: ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI))

Für einen anschaulichen Vergleich wurden die erhaltenen Resultate in dem Säulendiagramm in Abbildung 4-16 dargestellt. Die größten Abweichungen wurden dabei für die Vorhersage der Mischungsenthalpien von Alkenen in den zu untersuchenden ionischen Flüssigkeiten mit dem COSMO-RS (OI)-Modell erhalten. Die in Abbildung 2-17 gezeigten Diagramme stellen die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur für verschiedene Alkane in den ionischen Flüssigkeiten [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> und [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> dar. Den Diagrammen ist zu entnehmen, dass Modified UNIFAC (Do) nicht nur eine zuverlässige Beschreibung des Grenzaktivitätskoeffizienten ermöglicht, sondern auch den Einfluss der Alkylkettenlänge des Kations und der Kettenlänge der untersuchten Alkane korrekt beschreibt. Die mit dem COSMO-RS (OI)-Modell erhaltenen Werte der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung liegen dagegen tendenziell zu hoch. Das experimentelle und vorhergesagte Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von 2,2,4-Trimethylpentan mit der ionischen Flüssigkeit [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> ist in Abbildung 4-18 dargestellt.



**Abbildung 4-17** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); experimentelle Daten: ● Pentan, ■ Hexan, ▲ Heptan, ◆ Octan)



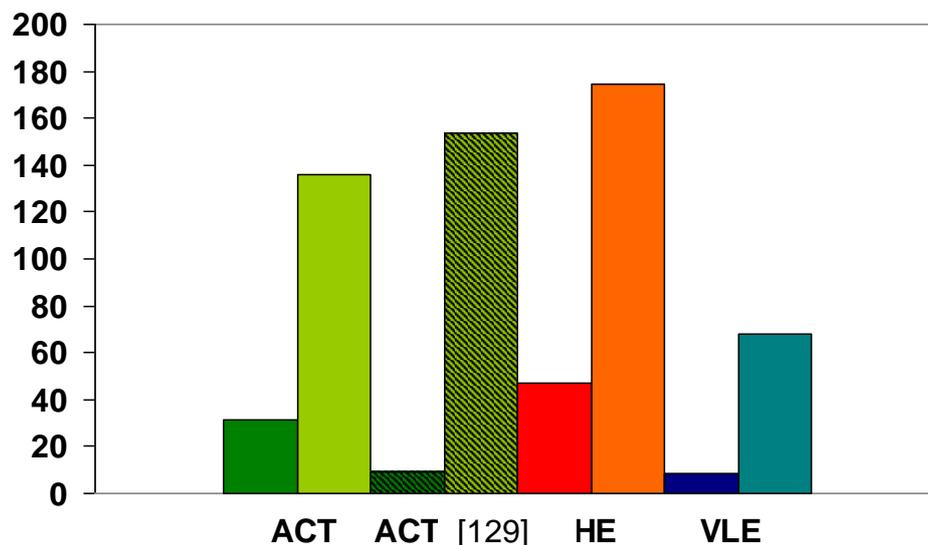
**Abbildung 4-18** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht 2,2,4-Trimethylpentan – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> und den Exzessenthalpien des Systems Heptan – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup>. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); ● experimentelle Daten)

Für dieses System werden große Abweichungen zwischen den experimentellen und den vorhergesagten Resultaten gefunden. Die starken Abweichungen der Vorhersage mit dem Modified UNIFAC (Do)-Modell basieren auf der Tatsache, dass Gruppenbeitragsmethoden aufgrund ihrer Fragmentierung der Moleküle in funktionelle Gruppen nicht in der Lage sind, zwischen den verschiedenen Strukturisomeren zu unterscheiden. Dennoch zeigt das Modified UNIFAC (Do)-Modell für dieses Beispiel eine geringere mittlere relative Abweichung im Vergleich mit dem

COSMO-RS (OI)-Modell. Die experimentellen Exzessenthalpien des heterogenen Systems Heptan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) sind ebenfalls in der Abbildung zusammen mit den Vorhersagen von Modified UNIFAC (Do) und dem COSMO-RS (OI)-Modell gezeigt. Für dieses System liefern beide Modelle vergleichbar zufriedenstellende Ergebnisse.

#### 4.3.1.5 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat [RMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

Es wurden binäre Systeme unterschiedlicher Alkane mit den ionischen Flüssigkeiten 1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat und 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat mit Hilfe des Modified UNIFAC (Do)- und des COSMO-RS (OI)-Modells untersucht. In Tabelle 4.3.7 und in Abbildung 4-19 sind die Ergebnisse der mittleren relativen Abweichungen der Vorhersagen für verschiedene thermodynamische Eigenschaften dargestellt. Die Werte der experimentell ermittelten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung stammen von verschiedenen Autoren und weisen zum Teil sehr große Streuungen auf. Daher wurden zum einen die Abweichungen der Vorhersagen der gesamten Datenbasis der Grenzaktivitätskoeffizienten sowie die von Bahlmann et al. [129] ermittelten und zur Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter des Modified UNIFAC (Dortmund)-Modells verwendeten Werte betrachtet.



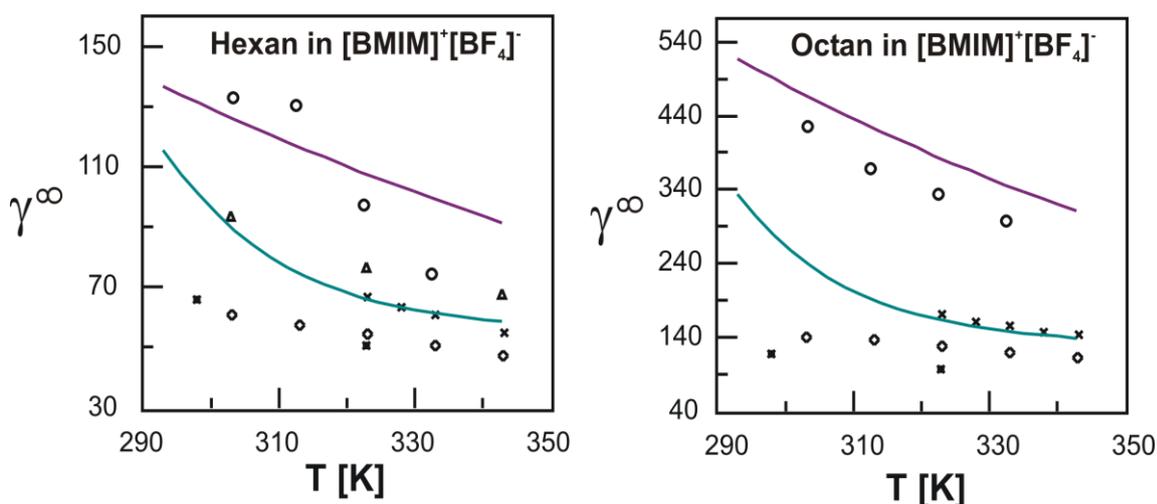
**Abbildung 4-19** Vergleich der mittleren relativen Abweichungen der untersuchten Datenbasis für die verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat. ( $\gamma^\infty$ : ■, ■ Modified UNIFAC (Do), ■, ■ COSMO-RS (OI);  $h^E$ : ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI); VLE: ■ Modified UNIFAC (Do), ■ COSMO-RS (OI))

**Tabelle 4.3.7** Vergleich der Vorhersagen von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien und Dampf-Flüssig-Gleichgewichten für verschiedene Alkane in 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat

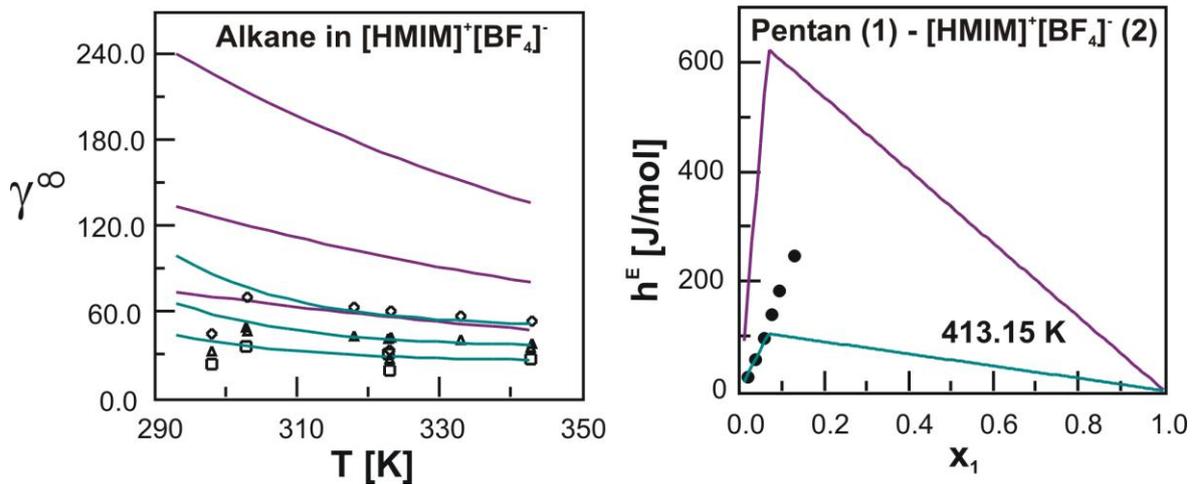
| Systeme   | Datenpunkte | relative Abweichung in % |               |
|---|-------------|--------------------------|---------------|
|   |             | Mod. UNIFAC (Do)         | COSMO-RS (OI) |
| <b>Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (rel. Abw. in % für <math>\gamma^\infty</math>)</b> |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 128   | 128         | 31.49                    | 135.80        |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>] [129]</b>  |             |                          |               |
| 38  | 38          | 8.85                     | 153.42        |
| <b>Exzessenthalpien (rel. Abw. in % für <math>h^E</math>)</b>   |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 3   | 17          | 46.94                    | 174.70        |
| <b>Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (rel. Abw. in % für <math>P</math>)</b>                                   |             |                          |               |
| <b>Alkane [CH<sub>2</sub>]</b>  |             |                          |               |
| 4   | 19          | 8.46                     | 67.68         |

Auch für diese ionischen Flüssigkeiten weist das COSMO-RS (OI)-Modell bei der Vorhersage der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften deutlich größere mittlere relative Abweichung auf als das Modified UNIFAC (Do)-Modell auf.

Abbildung 4-20 zeigt die Vorhersagen der Modelle Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (OI) für die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als Funktion der Temperatur für Hexan und Octan in [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [128,129,130,131,132]. Aufgrund der bereits oben genannten starken Streuung der Daten lässt sich in diesem Fall schwer beurteilen, welches Modell die zuverlässigeren Resultate liefert.



**Abbildung 4-20** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (OI) mit experimentellen Daten für Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (OI); experimentelle Daten:  $\blacktriangle$  [130],  $\diamond$  [131],  $\blacksquare$  [128],  $\circ$  [132],  $\times$  [129])



**Abbildung 4-21** Vergleich der Vorhersagen mit den Modellen Modified UNIFAC (Do) und COSMO-RS (Ol) mit experimentellen Daten für Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und den Exzessenthalpien des Systems Pentan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) ( — Modified UNIFAC (Do); — COSMO-RS (Ol); experimentelle Daten: ●  $h^E$ , □ Hexan [130,133], ▲ Heptan [129,130,133], ◆ Octan [129,133])

In Abbildung 4-21 sind zum einen die Ergebnisse der Vorhersagen der Grenzaktivitätskoeffizienten für verschiedene Alkane in [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> [129,130,133] in Abhängigkeit von der Temperatur und zum anderen die Resultate für die Exzessenthalpien für das System Pentan (1) - [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 413,15 K dargestellt. Bei Betrachtung der Vorhersagen der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zeigt das COSMO-RS (Ol)-Modell deutlich höhere Abweichungen zu den experimentellen Daten. Für die Mischungsenthalpien lässt sich feststellen, dass Modified UNIFAC (Do) in der Lage ist, die Steigung korrekt vorherzusagen, während die Resultate des quantenchemischen Modells deutlich von den experimentell ermittelten Werten abweichen.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, den Anwendungsbereich der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) auf Systeme mit ionischen Flüssigkeiten zu erweitern. Da bisher nur wenige Informationen über das thermodynamische Verhalten von ionischen Flüssigkeiten in binären Mischungen zur Verfügung standen, war die systematische Vergrößerung der experimentellen Datenbasis ein erster wichtiger Schritt, um dieses Ziel zu erreichen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit wurde daher die Datenbasis für Systeme mit ionischen Flüssigkeiten durch systematische Messungen von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Exzessenthalpien, Dampf-Flüssig-Gleichgewichten und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten erheblich erweitert. Zur Ermittlung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung standen mit der Dilutor-Technik und der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) zwei unabhängige Messmethoden zur Verfügung. Mit der Dilutor-Technik wurden insgesamt 287 Datenpunkte in einem Temperaturbereich von 303.15 K bis 343.15 K und mit der Gas-Flüssig-Chromatographie 228 Datenpunkte in einem Temperaturbereich 303.15 K bis 333.15 K bestimmt. Für die Bestimmung der Exzessenthalpien der 53 binären Systeme wurde ein isothermes Durchflusskalorimeter eingesetzt. Der Temperaturbereich der ermittelten endothermen und exothermen Mischungswärmen, welche insbesondere wichtige Informationen über die Temperaturabhängigkeit von  $\gamma_i$  und Stützstellen bei höherer Temperatur liefern, lag zwischen 353.15 K und 413.15 K. Die im Anhang dieser Arbeit ebenfalls aufgeführten binären Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte wurden mit Hilfe einer statischen Phasengleichgewichtsapparatur unter isothermen Bedingungen erhalten. Mit dieser Messmethode wurden insgesamt 48 binäre Gemische mit verschiedenen polaren und unpolaren Komponenten mit ionischen Flüssigkeiten gemessen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit sollte des Weiteren eine Analyseverfahren zur Bestimmung der Zusammensetzung von Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichten gefunden werden. Für die Untersuchungen der ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte wurden zwei unterschiedliche Methoden angewandt. Bei der ersten Methode wurde die Zusammensetzung der Proben mittels  $^1\text{H}$ -Kernspinresonanzspektroskopie ermittelt. Bei dieser Untersuchungsmethode ist die Auswahl der Systeme jedoch stark limitiert, da es in vielen Systemen zur Überlagerung der auswertungsrelevanten Peaks im Spektrum kommt, so dass viele Systeme auf diese Weise gar nicht untersucht werden können oder aufgrund von konzentrationsabhängigen Verschiebungen der Peaks nur in bestimmten Konzentrationsbereichen. Bei der zweiten Ermittlungsmethode wurden die Proben

sowohl gaschromatographisch als auch mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) untersucht. Mit Hilfe des Gaschromatographen ließ sich das Verhältnis der beiden leichtflüchtigen Komponenten bestimmen, während die Anteile der ionischen Flüssigkeit und der aromatischen Verbindung mit zwei unterschiedlichen Detektoren (UV-VIS für Aromaten und Verdampfungsstreulicht für ionische Flüssigkeit) der HPLC ermittelt wurden. Diese Art der Zusammensetzungsbestimmung ist mit einem großen experimentellen Aufwand verbunden und wird dadurch sehr zeitintensiv. Des Weiteren gestaltet sich die zuverlässige Ermittlung der Kalibrierkurve für die ionische Flüssigkeit mit dem Verdampfungsstreulichtdetektor als schwierig, da sich aufgrund der Einwaage nur sehr geringer Mengen an ionischer Flüssigkeit schnell Fehler ergeben. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass beide Methoden noch keine optimale Lösung zur Ermittlung der ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte darstellen.

Im theoretischen Teil dieser Arbeit galt es, wie bereits oben erwähnt, das Modified UNIFAC (Do)-Modell auf Systeme mit ionischen Flüssigkeiten zu erweitern. Die experimentell ermittelten binären Daten der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, der Exzessenthalpien und der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte dienen, zusammen mit bereits vorhandenen und in der Dortmunder Datenbank gespeicherten Literaturdaten, zur Anpassung der für die Entwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Do) erforderlichen Gruppenwechselwirkungsparameter sowie zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Modells. Wie die Untersuchungen im Kapitel 3.4 zeigten, lassen sich mit den im Rahmen der Modellentwicklung erhaltenen Wechselwirkungsparameter für ionische Flüssigkeiten nicht nur die zur Anpassung verwendeten Datensätze beschreiben, sondern auch binäre und ternäre Systeme, die nicht mit in die Anpassung eingeflossen sind. Die gute Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Experiment lässt den Schluss zu, dass sich Modified UNIFAC (Do) auch für die Beschreibung dieser außergewöhnlichen Stoffgruppe eignet.

Beim Vergleich der Gruppenbeitragsmethode mit dem quantenchemischen Modell COSMO-RS (OI) schneidet das Modified UNIFAC (Do)-Modell bei Betrachtung der für die verschiedenen ionischen Flüssigkeiten gemeinsam untersuchten Datenbasis deutlich besser ab. Insbesondere die Vorhersagen der Systeme mit aromatischen Kohlenwasserstoffen führen beim COSMO-RS (OI)-Modell zu einer fehlerhaften Vorhersage der Temperaturabhängigkeit. Nur in einzelnen Fällen zeigen die Vorhersagen mit dem COSMO-RS (OI)-Modell geringere Abweichungen zu den experimentellen Daten. Obwohl Modified UNIFAC (Do) offensichtlich die deutlich besseren prädiktiven Resultate liefert, sollte bei der Bewertung nicht außer Acht gelassen werden, dass die verwendete Datenbasis für einige Gruppenwechselwirkungsparameter sehr klein war und es sich bei der Berechnung dieser Systeme eher um eine Korrelation als um eine richtige Vorhersage handelt.

Eine Überarbeitung der Hauptgruppen, für die bei der Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter nur wenige Datenpunkte zur Verfügung standen, ist aufgrund der Vorhersagefähigkeit des Modells zu einem späteren Zeitpunkt, hinsichtlich einer Anwendung in entsprechenden Softwaretools im Rahmen der Verfahrensentwicklung zur Auswahl der optimalen ionischen Flüssigkeit, beispielsweise als Zusatzstoff in der Trenntechnik, sicherlich erstrebenswert.

Ob ionische Flüssigkeiten abgesehen von den jetzigen Anwendungen zukünftig jedoch in einem breiten Feld eingesetzt werden und ob sie sogar als Mondteleskop mit Flüssigspiegel [134] eine Reise zum Mond antreten werden, steht heute noch in den Sternen.

## Summary

The aim of this work was to extend the range of applicability of the group contribution method modified UNIFAC (Dortmund) to systems containing ionic liquids. Since only few information about the thermodynamic behavior of binary mixtures consisting of ionic liquids were available, the systematic enlargement of the experimental database was an important first step to achieve this goal.

In the experimental part of this work the database for systems with ionic liquids was enhanced by systematical measurements of activity coefficients at infinite dilution, excess enthalpies, vapor-liquid-equilibria and liquid-liquid-equilibria. To determine the activity coefficients at infinite dilution two independent measurement methods were applied: the dilutor technique and the gas-liquid chromatography (GLC). With the dilutor technique 287 data points in a temperature range from 303.15 K to 343.15 K and with the gas-liquid chromatography 228 data points in a temperature range from 303.15 K to 333.15 K were determined. For the determination of the excess enthalpies of 53 binary systems an isothermal flow calorimeter was used. The temperature range of the endothermic and exothermic excess enthalpy data, which provide particularly important information on the temperature dependence of  $\gamma_i$  and supporting points at higher temperatures, was between 353.15 K and 413.15 K.

The binary vapor-liquid equilibria have been measured with the help of a static phase equilibrium apparatus under isothermal conditions. With this method 48 binary mixtures of different polar and nonpolar components with ionic liquids were measured.

In the theoretical part of this work the modified UNIFAC (Dortmund) model was extended to systems with ionic liquids. The experimental binary data of activity coefficients at infinite dilution, excess enthalpies and vapor-liquid equilibria together with literature data stored in the Dortmund Data Bank (DDB), were used for fitting the required group interaction parameters of modified UNIFAC (Dortmund) and to verify the applicability of the model. By using these parameters the modified UNIFAC (Dortmund) model provides good results for binary and ternary mixtures with ionic liquids. Because of the good agreement between prediction and experiment it can be concluded that modified UNIFAC (Dortmund) is suitable for the description of these remarkable group of substances. After the comparison of the group contribution method with the quantum chemical model COSMO-RS (OI), it is quite obvious that the modified UNIFAC (Dortmund) model performs significantly better. In particular, the COSMO-RS (OI) model shows poor results for the temperature dependence for systems with aromatic hydrocarbons. In only a few cases the COSMO-RS (OI) model shows smaller deviations than modified

UNIFAC (Dortmund). Although the modified UNIFAC (Dortmund) model clearly provides much better results, it should not be ignored in the assessment, that for some group interaction parameters the used database was very small and so the calculations of these systems have more a correlative than a predictive character. A revision of the interaction parameters of the main groups, which only were fitted to a few data points, would be desirable to improve the results of modified UNIFAC (Dortmund).

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] Holbrey J. D., Seddon K. R., *Clean Prod. Process.*, **1**, 223-236 (1999).
- [2] Welton T., *Chem. Rev.*, **99**, 2071-2084 (1999).
- [3] Dupont J., de Souza R. F., Suarez P. A., *Chem. Rev.*, **102**, 3667-3692 (2002).
- [4] Freemantle M., *Chem. Eng. News*, **77**, 23-24 (1999).
- [5] Earle M. J., Seddon K. R., Pure R., *Appl. Chem.*, **72**, 1391-1394 (2000).
- [6] Wasserscheid P., Keim W., *Angew. Chem.*, **112**, 3926-3945 (2000).  
Wasserscheid P., Keim W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772-3789 (2000).
- [7] Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [8] Endres F., Zein El Abedin S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2101-2116 (2006).
- [9] Meindersma G. W., Maase M., de Haan A. B., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Ionic Liquids*. (2007).
- [10] Wang X., Ohlin C. A., Lu Q., Fei Z., Hu., Dyson P. J., *Green Chem.*, **9**, 1191-1197 (2007).
- [11] Jastorff H. et al., in *Multiphase Homogenous Catalysis*. Vol. 2, Wiley-VCH, 588-600 (2005).
- [12] Docherty K. M., Hebbeler S. Z., Kulpa C. F., Jr., *Green Chem.*, **8**, 560-567 (2006).
- [13] Pretti C., Chiappe C., Pieraccini D., Gregori M., Abremo F., Monni G., Intorre L., *Green Chem.*, **8**, 238-240 (2006).
- [14] Maase M., *Chem. Unserer Zeit*, **38**, 434-435 (2004).  
<http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/processes/acid.htm>  
[http://www.rsc.org/Publishing/ChemTech/Volume/2008/01/ionic\\_liquids.asp](http://www.rsc.org/Publishing/ChemTech/Volume/2008/01/ionic_liquids.asp)
- [15] Eastman Kodak Co., US 5238889, 1993 (Falling S. N., Godleski S. A., MCGarry L. W., Nolen T. R., Kanel J. S.).
- [16] Eastman Chem. Co., US 5315019, 1994 (Philips G. W., Falling S. N., Godleski S. A. Monnier J. R.).
- [17] Holbrey J. D., Plechkova N. V., Seddon K. R., *Green Chem.*, **8**, 411-414 (2006).
- [18] Plechkova N. V., Seddon K. R., *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123-150 (2008).
- [19] BASF AG, WO/2002/074718 (Arlt W., Jork C., Seiler M., Schneider T.).
- [20] Jork C., Seiler M., Beste Y.-A., Arlt W., *J. Chem. Eng. Data*, **49**, 852-857 (2004).
- [21] <http://www.basionics.com/en/ionic-liquids/processes/distillation.htm>

- [22] Eike D. M., Brennecke J. F., Maginn E. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 1039-1048 (2004).
- [23] Simoni L. D., Lin Y., Brennecke J. F., Stadtherr M. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 256-272 (2008).
- [24] Domańska U., Bogel-Lukasik E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 6986-6992 (2003).
- [25] Domańska U., Mazurowska L., *Fluid Phase Equilib.*, **221**, 73-82 (2004).
- [26] Domańska U., *Thermochim. Acta*, **448**, 19-30 (2006).
- [27] Najdanovic-Visak V., Esperanca J. M. S. S., Rebelo L. P. N., da Ponte M. N., Guedes H. J. R., Seddon K. R., de Sousa H. C., Szydowski J., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12797-12807 (2003).
- [28] Rebelo L. P. N., Najdanovic-Visak V., Visak Z. P., da Ponte M. N., Szydowski J., Cerdeiriña C. A., Troncoso J., Romaní L., Esperança J. M. S. S., Guedes H. J. R., de Sousa H. C., *Green Chem.*, **6**, 369-381 (2004).
- [29] Yang J., Peng C., Liu H., Hu Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6811-6817 (2006).
- [30] Klamt A., Eckert F., *Fluid Phase Equilib.*, **1**, 43-72 (2000).
- [31] Heintz A., *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 525-535 (2005).
- [32] Döker M., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.*, **227**, 255-266 (2005).
- [33] Kato R., Gmehling J., *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 603-619 (2005).
- [34] Dortmund Data Bank 2010, <http://www.ddbst.de>.
- [35] Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*, 2., vollst. überarb. u. erw. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim (2007).
- [36] Sandler S. L., *Fluid Phase Equilib.*, **116**, 343-353 (1996).
- [37] Kojima K., Zhang S., Hiaki T., *Fluid Phase Equilib.*, **131**, 145-179 (1997).
- [38] Leroi J.-C., Masson J. C., Renon H., Fabries J.-C., Sannier H., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 139-144 (1977).
- [39] Fowles I. A., Scott R. P. W., *J. Chromatogr.*, **11**, 1-10 (1963).
- [40] Krummen M., Dissertation, Universität Oldenburg (2002).
- [41] Knopp C., Diplomarbeit, Universität Dortmund (1987).
- [42] Domańska U., Marciniak A., *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11100-11105 (2008).
- [43] Ge M.-L., Wang L.-S., Li M.-Y., Wu J.-S., *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 2257-2260 (2007).
- [44] Ge M.-L., Wang L.-S., *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 846-849 (2008).
- [45] Yang X.-J., Wu J.-S., Ge M.-L., Wang L.-S., Li M.-Y., *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 1220-1222 (2008).
- [46] Klaer A., Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2006).
- [47] David W., Letcher T. M., Ramjugernath D., Raal J. D., *J. Chem. Thermodyn.*, **35**, 1335-1341 (2003).

- 
- [48] Deenadayalu N., Thango S. H., Letcher T. M., Ramjugernath D., *J. Chem. Thermodyn.*, **38**, 542-546 (2006).
- [49] Anthony J. L., Maginn E. J., Brennecke J. F., *J. Phys. Chem B*, **105**, 10942-10949 (2001).
- [50] Krummen M., Wasserscheid P., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 1411-1417 (2002).
- [51] Hampe M. J., *Chem.-Ing.-Tech.*, **57**, 669-681 (1985).
- [52] Kato R., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.*, **226**, 37-44 (2004).
- [53] Krummen M., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.*, **215**, 283-294 (2004).
- [54] Masalsccky T., Popescu R., *Revista Chim. (Bucharest)*, **27**, 292-295 (1976).
- [55] Gruber D., Krummen M., Gmehling J., *Chem. Eng. Technol.*, **22**, 827-831 (1999).
- [56] Gu Z. - G., Mao M. - F., Zhi H. - Z., Lin J., *Proceedings*, Nanjing, China, 1-4, 2004.
- [57] Möllmann C., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data*, **42**, 35-40 (1997).
- [58] Vega A., Diez F., Estban R., Coca J., *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 98-101 (2001).
- [59] Wardencki W., Tameesh A. H., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 86-92 (1981).
- [60] Domańska U., Marciniak A., *J. Chem. Thermodyn.*, **40**, 860-866 (2008).
- [61] Domańska U., Laskowska M., *J. Chem. Thermodyn.*, **41**, 645-650 (2009).
- [62] Domańska U., Redhi G. G., Marciniak A., *Fluid Phase Equilib.*, **278**, 97-102 (2009).
- [63] Christensen C., Gmehling J., Rasmussen P., Weidlich U., Heats of Mixing Data Collection, DECHEMA Chemistry Data Series, Frankfurt ab 1984.
- [64] Gmehling J., Kolbe B., *Thermodynamik*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 2., überarbeitete Auflage, Weinheim (1992).
- [65] Abbott M. M., *Fluid Phase Equilib.*, **29**, 193-207 (1986).
- [66] Rarey J., Dissertation, Universität Dortmund (1991).
- [67] Rogalski M., Malanowski S., *Fluid Phase Equilib.*, **5**, 97-112 (1980).
- [68] Rarey J. R., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.*, **83**, 279-287 (1993).
- [69] Liebert V., Nebig, S.; Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.*, **268**, 14-20 (2008).
- [70] Fischer K., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 309-315 (1994).
- [71] Döker M., Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2004).
- [72] Kato R., Krummen M., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.*, **224**, 47-54 (2004).
- [73] Baerns M., Behr A., Brehm A., Gmehling J., Hofmann H., Onken U., Renken A., *Technische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006).

- [74] Meindersma G. W., Podt A., de Haan A. B., *Fluid Phase Equilib.*, **247**, 158-168 (2006).
- [75] Meindersma G. W., Podt A., de Haan A. B., *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1814-1819 (2006).
- [76] Arce A., Rodríguez O., Soto A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 8323-8327 (2004).
- [77] Bedienungsanleitung Sedex Modell 75;  
[http://www.knauer.net/dwnld-fls/elsd2000\\_manual\\_e.pdf](http://www.knauer.net/dwnld-fls/elsd2000_manual_e.pdf)
- [78] Young C. S., Dolan J. W., *LCGC North America*, **21(2)**, 120-128 (2003).
- [79] Gaile, A. A., Zalishchevskii, G. D., Gafur, N. N., Semenov, L. V., Varshavskii, O. M., Fedyanin, N. P., Kaifadzhyan, E.A., *Chem. Techn. of Fuels and Oils*, **40**, 101-136 (2004).
- [80] Rawat B. S., Gulati I. B., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 425-435 (1976).
- [81] Kreft I., Paschke A., Winkelmann J., *Z. Phys. Chem.(Leipzig)*, **271**, 695-702 (1990).
- [82] Tripathi R. P., Ram A. R., Rao P. B., *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 261-264 (1975).
- [83] De Fre R. M., Verhoeve L. A., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **26**, 1-19 (1976).
- [84] Cassell G. W., Hassan M. M., Hines A. L., *J. Chem. Eng. Data*, **34**, 434-438 (1989).
- [85] Lin W.-C., Tsai T.-H., Lin T.-Y., Yang C.-H., *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 760-764 (2008).
- [86] Wilson G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127-130 (1964).
- [87] Renon H., Prausnitz J. M., *AIChE J.*, **14**, 135-144 (1968).
- [88] Abrams D., Prausnitz J. M., *AIChE J.*, **21**, 116-128 (1975).
- [89] Gmehling J., *Vakuum in Forschung und Praxis*, **14**, 272-279 (2002).
- [90] Fredenslund Aa., Jones R. L., Prausnitz J. M., *AIChE J.*, **21**, 1086-1099 (1975).
- [91] Fredenslund Aa., Gmehling J., Rasmussen P., *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*, Elsevier, Amsterdam (1977).
- [92] Derr E. L., Deal C. H., *Int. Dist. Symp.*, Brighton, 40-51 (1969).
- [93] Tochigi K., Tiegs D., Gmehling J., Kojima K., *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 453-463 (1990).
- [94] Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company, New York (1988).
- [95] Bondi A., *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, J. Wiley & Sons, Inc. New York (1968).
- [96] Skjold-Jørgensen S., Kolbe B., Gmehling J., Rasmussen P., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 714-722 (1979).

- [97] Gmehling J., Rasmussen P., Fredenslund Aa., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **21**, 118-127 (1982).
- [98] Kikic T., Alessi P., Rasmussen P., Fredenslund Aa., *Can. J. Chem. Eng.*, **58**, 253-258 (1980).
- [99] Weidlich U., Dissertation, Universität Dortmund (1985).
- [100] Weidlich U., Gmehling J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1372-1381 (1987).
- [101] Gmehling J., Li J., Schiller M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 178-193 (1993).
- [102] Gmehling J., Wittig R., Lohmann J., Ralph J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1678-1688 (2002).
- [103] Nelder J. A., Mead R. A., *Comput. J.*, **7**, 308-313 (1965).
- [104] Heintz A., Casas L. M., Nesterov I. A., Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 1510-1514 (2005).
- [105] Heintz A., Kulikov D. V., Verevkin S. P., Ondo D., *J. Chem. Eng. Data*, **47**, 894-899 (2002).
- [106] Letcher T. M., Marciniak A., Marciniak M., Domańska U., *J. Chem. Thermodyn.*, **37**, 1327-1331 (2005).
- [107] Heintz A., Verevkin S. P., Ondo D., *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 434-437 (2006).
- [108] Marczak W., Verevkin S. P., Heintz A., *J. Solution Chem.*, **32**, 519-526 (2003).
- [109] Kato R., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.*, **231**, 38-43 (2005).
- [110] Verevkin S. P., Safarov J., Bich E., Hassel E., Heintz A., *Fluid Phase Equilib.*, **236**, 222-228 (2005).
- [111] Arce A., Earle M. J., Rodriguez H., Seddon K.R., *Green Chem.*, **9**, 70-74 (2007).
- [112] Kroll S., Diplomarbeit, Universität Oldenburg (2007).
- [113] Lei Z., Zhang J., Li Q., Chen B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2697-2704 (2009).
- [114] Chen C.-C., Simoni L. D., Brennecke J. F., Stadtherr M. A., *J. Eng. Chem. Res.*, **47**, 7081-7093 (2008).
- [115] Chen C.-C., Song Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 8354-8362 (2004).
- [116] Chen C.-C., Crafts P. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 4816-4824 (2006).
- [117] Klamt A., *J. Phys. Chem.*, **99**, 2224-2235 (1995).
- [118] Klamt A., Schüürmann G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **5**, 799-805 (1993).
- [119] Grensemann H., Dissertation, Universität Oldenburg (2004).
- [120] Grensemann H., Gmehling J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 1610-1624 (2005).
- [121] Spuhl, O., Arlt, W., del Río Hernández, A., *Chem.-Ing.-Tech.*, **75**, 58-62 (2003).

- [122] Eckert F., Klamt A., *AIChE J.*, **48**, 369-385 (2002).
- [123] Klamt A., Jonas V., Bürger T., Lohrenz J. C. W., *J. Phys. Chem. A.*, **102**, 5074-5085 (1998).
- [124] Guggenheim E. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A183**, 203-212 (1944).
- [125] Staverman A. J., *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **69**, 163-174 (1950).
- [126] Gaussian 03, Revision B.03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- [127] Lei Z., Chen B., Li C., Liu H., *Chem. Rev.*, **108**, 1419-1455 (2008).
- [128] Zhang J., Zhang Q., Qiao B., Deng Y., *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 2277-2283 (2007).
- [129] Bahlmann M, Nebig S., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.*, **282**, 113-116 (2009).
- [130] Foco G. M., Bottini S. B., Quezada N., de la Fuente J. C., Peters C. J., *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1088-1091 (2006).
- [131] Zhou Q., Wang L.-S., *J. Chem. Eng. Data*, **51**, 1698-1701 (2006).
- [132] Revelli A.-L., Mutelet F., Turmine M., Solimando R., Jaubert J.-N., *J. Chem. Eng. Data*, **54**, 90-101 (2009).
- [133] Letcher T. M., Soko B., Reddy P., Deenadayalu N., *J. Chem. Eng. Data*, **48**, 1587-1590, 2003
- [134] Borra E. F., Seddiki O., Angel R., Eisenstein D., Hickson P., Seddon K. R., Worden S. P., *Nature*, **447**, 979-981 (2007).

## 7 Anhang

### 7.1 Experimentell ermittelte Dichten ionischer Flüssigkeiten

Tabelle 7.1.1 Experimentell ermittelte Dichten ionischer Flüssigkeiten

| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> |                             | [OMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> |                             | [HMPYR] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> |                             | [MOPYR] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> |                             |
|--|-----------------------------|--|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| T [K]                                  | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] | T [K]                                  | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] | T [K]                                   | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] | T [K]                                   | $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ] |
| 308.16                                 | 1.2314                      | 293.15                                 | 1.1970                      | 278.16                                  | 1.3521                      | 298.15                                  | 1.2912                      |
| 313.16                                 | 1.2276                      | 298.15                                 | 1.1932                      | 283.14                                  | 1.3477                      | 303.15                                  | 1.2869                      |
| 318.16                                 | 1.2238                      | 303.15                                 | 1.1895                      | 288.14                                  | 1.3434                      | 308.14                                  | 1.2830                      |
| 323.16                                 | 1.2200                      | 308.14                                 | 1.1858                      | 293.15                                  | 1.3395                      | 313.15                                  | 1.2791                      |
| 328.16                                 | 1.2162                      | 313.15                                 | 1.1821                      | 298.14                                  | 1.3353                      | 318.15                                  | 1.2751                      |
| 333.16                                 | 1.2125                      | 318.15                                 | 1.1784                      | 303.14                                  | 1.3311                      | 323.14                                  | 1.2714                      |
| 338.16                                 | 1.2087                      | 323.14                                 | 1.1747                      | 308.14                                  | 1.3268                      | 328.14                                  | 1.2675                      |
| 343.16                                 | 1.2050                      | 328.14                                 | 1.1711                      | 313.14                                  | 1.3226                      | 333.14                                  | 1.2637                      |
| 348.15                                 | 1.2013                      | 333.14                                 | 1.1674                      | 318.14                                  | 1.3183                      | 338.14                                  | 1.2597                      |
|  |                             | 338.14                                 | 1.1637                      | 323.14                                  | 1.3141                      | 343.14                                  | 1.2557                      |
|  |                             | 343.15                                 | 1.1601                      | 328.14                                  | 1.3099                      | 348.15                                  | 1.2517                      |
|  |                             | 348.15                                 | 1.1565                      | 333.14                                  | 1.3056                      |   |                             |
|  |                             | 353.14                                 | 1.1529                      | 338.15                                  | 1.3014                      |   |                             |
|  |                             |  |                             | 343.14                                  | 1.2971                      |   |                             |

## 7.2 Experimentell ermittelte Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

**Tabelle 7.2.1** Mit der Dilutor-Technik ermittelte  $\gamma_i^\infty$ -Werte für das Lösungsmittel 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat und berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten des jeweiligen Solutes

| Lösungsmittel: [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> |        |                   |              |            |       |
|---|--------|-------------------|--------------|------------|-------|
| Solute  | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ | $P_i^s$ [Pa] | $\phi_i^s$ |       |
| Pentan  | 313.19 | 18.01             | 115904       | 0.955      |       |
|   | 323.16 | 17.46             | 159476       | 0.945      |       |
|   | 333.22 | 16.75             | 215275       | 0.933      |       |
| Hexan   | 303.16 | 29.01             | 24962        | 0.983      |       |
|   | 313.19 | 27.67             | 37323        | 0.976      |       |
|   | 323.16 | 25.95             | 54072        | 0.969      |       |
| 333.22  | 24.50  | 76557             | 0.961        |            |       |
|   | Heptan | 303.12            | 45.01        | 7792       | 0.991 |
|   |        | 313.15            | 42.32        | 12360      | 0.988 |
| 323.12  |        | 39.80             | 18891        | 0.984      |       |
| 333.21  |        | 36.90             | 28132        | 0.979      |       |
| Octan   | 303.12 | 70.26             | 2458         | 0.997      |       |
|   | 313.15 | 65.62             | 4149         | 0.995      |       |
|   | 323.12 | 60.07             | 6709         | 0.993      |       |
|   | 333.21 | 55.72             | 10523        | 0.989      |       |
| 1-Penten  | 313.15 | 9.55              | 140611       | 0.949      |       |
|   | 323.15 | 9.34              | 192269       | 0.938      |       |
|   | 333.18 | 9.06              | 257932       | 0.926      |       |
| 1-Hexen   | 303.17 | 14.29             | 30482        | 0.980      |       |
|   | 313.15 | 13.82             | 44969        | 0.974      |       |
|   | 323.15 | 13.47             | 64585        | 0.967      |       |
|   | 333.18 | 12.95             | 90577        | 0.959      |       |
| 1-Hepten  | 303.17 | 22.12             | 9546         | 0.991      |       |
|   | 313.13 | 21.25             | 14918        | 0.987      |       |
|   | 323.16 | 20.25             | 22618        | 0.983      |       |
|   | 333.16 | 19.74             | 33245        | 0.978      |       |
| 1-Octen   | 303.17 | 33.34             | 3040         | 0.996      |       |
|   | 313.13 | 31.47             | 5040         | 0.994      |       |
|   | 323.16 | 29.92             | 8068         | 0.991      |       |
|   | 333.16 | 28.99             | 12461        | 0.988      |       |
| Cyclopentan   | 303.18 | 10.43             | 51378        | 0.979      |       |
|   | 313.12 | 9.82              | 73851        | 0.974      |       |
|   | 323.13 | 9.40              | 103712       | 0.967      |       |
|   | 333.20 | 8.91              | 142560       | 0.960      |       |
| Cyclohexan  | 303.18 | 14.24             | 16245        | 0.989      |       |
|   | 313.12 | 13.09             | 24590        | 0.985      |       |
|   | 323.13 | 12.17             | 36210        | 0.981      |       |
|   | 333.20 | 11.60             | 51989        | 0.976      |       |
| Cyclopenten   | 303.16 | 5.65              | 60632        | 0.975      |       |
|   | 313.19 | 5.43              | 87810        | 0.968      |       |
|   | 323.16 | 5.22              | 122473       | 0.960      |       |
|   | 333.20 | 4.99              | 167364       | 0.952      |       |

|            |        |       |        |       |
|------------|--------|-------|--------|-------|
| Cyclohexen | 303.16 | 8.62  | 14830  | 0.990 |
|            | 313.19 | 8.19  | 22649  | 0.986 |
|            | 323.16 | 7.86  | 33457  | 0.982 |
|            | 333.20 | 7.62  | 48199  | 0.978 |
| Benzol     | 303.20 | 1.47  | 15937  | 0.991 |
|            | 313.13 | 1.49  | 24347  | 0.988 |
|            | 323.20 | 1.51  | 36240  | 0.984 |
|            | 333.12 | 1.53  | 52141  | 0.979 |
| Toluol     | 303.20 | 2.18  | 4899   | 0.996 |
|            | 313.13 | 2.22  | 7879   | 0.994 |
|            | 323.20 | 2.25  | 12308  | 0.991 |
|            | 333.12 | 2.29  | 18508  | 0.988 |
| Aceton     | 303.16 | 0.662 | 37777  | 0.973 |
|            | 313.17 | 0.676 | 56275  | 0.966 |
|            | 323.16 | 0.699 | 81424  | 0.957 |
|            | 333.12 | 0.719 | 114743 | 0.948 |
| Butanon    | 303.16 | 0.935 | 15237  | 0.986 |
|            | 313.17 | 0.959 | 23667  | 0.982 |
|            | 323.16 | 0.976 | 35561  | 0.977 |
|            | 333.12 | 1.004 | 51856  | 0.971 |
| 2-Pentanon | 303.16 | 1.266 | 6093   | 0.992 |
|            | 313.17 | 1.305 | 9891   | 0.988 |
|            | 323.16 | 1.328 | 15469  | 0.985 |
|            | 333.12 | 1.364 | 23389  | 0.980 |
| Methanol   | 303.19 | 0.679 | 21870  | 0.984 |
|            | 313.15 | 0.659 | 35379  | 0.980 |
|            | 323.19 | 0.632 | 55561  | 0.976 |
|            | 333.18 | 0.618 | 84487  | 0.971 |
| Ethanol    | 303.19 | 1.021 | 10459  | 0.989 |
|            | 313.15 | 0.970 | 17862  | 0.985 |
|            | 323.19 | 0.916 | 29481  | 0.980 |
|            | 333.18 | 0.889 | 46896  | 0.975 |
| 1-Propanol | 303.19 | 1.382 | 7900   | 0.995 |
|            | 313.15 | 1.280 | 13941  | 0.992 |
|            | 323.19 | 1.181 | 23653  | 0.988 |
|            | 333.18 | 1.130 | 38505  | 0.983 |
| 2-Propanol | 303.19 | 1.280 | 3854   | 0.997 |
|            | 313.15 | 1.181 | 6923   | 0.996 |
|            | 323.19 | 1.109 | 12001  | 0.993 |
|            | 333.18 | 1.049 | 20008  | 0.990 |

**Tabelle 7.2.2** Mit der Dilutor-Technik ermittelte  $\gamma_i^\infty$ -Werte für das Lösungsmittel 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat und berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten des jeweiligen Solute

| Lösungsmittel: [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> |        |                   |              |            |
|---|--------|-------------------|--------------|------------|
| Solute  | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ | $P_i^s$ [Pa] | $\phi_i^s$ |
| Pentan  | 303.11 | 7.06              | 81902        | 0.964      |
|   | 313.16 | 6.86              | 115788       | 0.955      |
|   | 323.17 | 6.72              | 159525       | 0.945      |
|   | 333.17 | 6.60              | 214965       | 0.933      |

|             |        |       |        |       |
|-------------|--------|-------|--------|-------|
| Hexan       | 303.11 | 12.75 | 24910  | 0.983 |
|             | 313.16 | 11.90 | 37280  | 0.976 |
|             | 323.17 | 11.38 | 54092  | 0.969 |
|             | 333.17 | 10.92 | 76430  | 0.961 |
| Heptan      | 303.16 | 19.17 | 7807   | 0.991 |
|             | 313.18 | 18.02 | 12376  | 0.988 |
|             | 323.16 | 17.35 | 18922  | 0.984 |
|             | 333.14 | 16.65 | 28057  | 0.979 |
| Octan       | 303.16 | 27.07 | 2463   | 0.997 |
|             | 313.18 | 25.49 | 4155   | 0.995 |
|             | 323.16 | 24.58 | 6721   | 0.993 |
|             | 333.14 | 23.36 | 10492  | 0.990 |
| 1-Penten    | 303.18 | 4.62  | 100695 | 0.959 |
|             | 313.15 | 4.58  | 140611 | 0.949 |
|             | 323.16 | 4.54  | 192327 | 0.938 |
|             | 333.15 | 4.51  | 257712 | 0.926 |
| 1-Hexen     | 303.18 | 7.40  | 30495  | 0.980 |
|             | 313.15 | 7.23  | 44969  | 0.974 |
|             | 323.16 | 7.03  | 64608  | 0.967 |
|             | 333.15 | 6.86  | 90489  | 0.959 |
| 1-Hepten    | 303.16 | 10.96 | 9542   | 0.991 |
|             | 313.17 | 10.60 | 14943  | 0.985 |
|             | 323.15 | 10.40 | 22608  | 0.983 |
|             | 333.18 | 10.07 | 33270  | 0.978 |
| 1-Octen     | 303.16 | 15.00 | 3038   | 0.995 |
|             | 313.17 | 14.51 | 5050   | 0.993 |
|             | 323.15 | 14.19 | 8064   | 0.991 |
|             | 333.18 | 13.72 | 12471  | 0.988 |
| Cyclopentan | 303.16 | 5.47  | 51340  | 0.979 |
|             | 313.17 | 5.31  | 73981  | 0.973 |
|             | 323.20 | 5.20  | 103950 | 0.967 |
|             | 333.19 | 5.12  | 142516 | 0.960 |
| Cyclohexan  | 303.16 | 8.57  | 16231  | 0.989 |
|             | 313.17 | 8.25  | 24639  | 0.985 |
|             | 323.20 | 7.83  | 36304  | 0.981 |
|             | 333.19 | 7.51  | 51971  | 0.976 |
| Cyclopenten | 303.18 | 3.55  | 60678  | 0.975 |
|             | 313.15 | 3.45  | 87418  | 0.990 |
|             | 323.18 | 3.40  | 122949 | 0.960 |
|             | 333.13 | 3.34  | 168475 | 0.951 |
| Cyclohexen  | 303.18 | 5.43  | 14843  | 0.990 |
|             | 313.15 | 5.09  | 22613  | 0.986 |
|             | 323.18 | 4.87  | 33482  | 0.982 |
|             | 333.13 | 4.68  | 48081  | 0.978 |
| Benzol      | 303.11 | 1.04  | 24377  | 0.988 |
|             | 313.16 | 1.07  | 36158  | 0.984 |
|             | 323.14 | 1.09  | 52178  | 0.979 |
|             | 333.14 | 1.11  | 15874  | 0.991 |
| Toluol      | 303.11 | 1.33  | 7890   | 0.994 |
|             | 313.16 | 1.39  | 12277  | 0.991 |
|             | 323.14 | 1.43  | 18523  | 0.988 |
|             | 333.14 | 1.47  | 12277  | 0.991 |

**Tabelle 7.2.3** Mit der Dilutor-Technik ermittelte  $\gamma_i^\infty$ -Werte für das Lösungsmittel 1-Octyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat und berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten des jeweiligen Solute

| Lösungsmittel: [OMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> |        |                   |              |            |
|---|--------|-------------------|--------------|------------|
| Solute  | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ | $P_i^s$ [Pa] | $\phi_i^s$ |
| Hexan   | 303.15 | 7.25              | 24951        | 0.983      |
|   | 323.16 | 7.15              | 54072        | 0.969      |
|   | 333.18 | 7.09              | 76455        | 0.961      |
| Heptan  | 303.16 | 9.59              | 7807         | 0.991      |
|   | 313.14 | 9.42              | 12355        | 0.988      |
|   | 323.14 | 9.26              | 18906        | 0.984      |
|   | 333.11 | 9.06              | 28025        | 0.979      |
| Octan   | 303.16 | 12.57             | 2463         | 0.997      |
|   | 313.14 | 12.21             | 4147         | 0.995      |
|   | 323.14 | 11.99             | 6715         | 0.993      |
|   | 333.11 | 11.65             | 10478        | 0.990      |
| 1-Hexen   | 303.13 | 4.68              | 30433        | 0.980      |
|   | 313.13 | 4.61              | 44935        | 0.974      |
|   | 323.16 | 4.57              | 64608        | 0.967      |
|   | 333.16 | 4.53              | 90518        | 0.959      |
| 1-Hepten  | 303.21 | 6.11              | 9564         | 0.993      |
|   | 313.15 | 6.03              | 14930        | 0.989      |
|   | 323.14 | 5.97              | 22599        | 0.984      |
|   | 333.12 | 5.89              | 33196        | 0.978      |
| 1-Octen   | 303.21 | 8.00              | 3046         | 0.995      |
|   | 313.15 | 7.86              | 5045         | 0.993      |
|   | 323.14 | 7.79              | 8061         | 0.991      |
|   | 333.12 | 7.66              | 12440        | 0.988      |
| Cyclopentan   | 303.16 | 3.60              | 51340        | 0.979      |
|   | 313.13 | 3.46              | 73877        | 0.974      |
|   | 323.16 | 3.38              | 103814       | 0.967      |
|   | 333.14 | 3.27              | 142169       | 0.960      |
| Cyclohexan  | 303.16 | 4.99              | 16231        | 0.989      |
|   | 313.13 | 4.81              | 24600        | 0.985      |
|   | 323.16 | 4.70              | 36250        | 0.981      |
|   | 333.14 | 4.59              | 51827        | 0.976      |
| Cyclopenten   | 303.13 | 2.44              | 61193        | 0.975      |
|   | 313.14 | 2.41              | 87658        | 0.968      |
|   | 323.14 | 2.36              | 122394       | 0.960      |
|   | 333.16 | 2.33              | 167163       | 0.952      |
| Cyclohexen  | 303.13 | 3.22              | 14811        | 0.990      |
|   | 313.14 | 3.17              | 22603        | 0.986      |
|   | 323.14 | 3.14              | 33431        | 0.982      |
|   | 333.16 | 3.09              | 48132        | 0.978      |
| Benzol  | 303.09 | 0.668             | 15860        | 0.991      |
|   | 313.20 | 0.673             | 24417        | 0.988      |
|   | 323.18 | 0.678             | 36213        | 0.984      |
|   | 333.17 | 0.685             | 52233        | 0.980      |
| Toluol  | 303.09 | 0.860             | 4873         | 0.995      |
|   | 313.20 | 0.873             | 7905         | 0.993      |
|   | 323.18 | 0.889             | 12298        | 0.990      |
|   | 333.17 | 0.905             | 18545        | 0.987      |

|            |        |       |        |       |
|------------|--------|-------|--------|-------|
| Aceton     | 303.14 | 0.573 | 37730  | 0.973 |
|            | 313.14 | 0.579 | 56211  | 0.966 |
|            | 323.20 | 0.585 | 81540  | 0.957 |
|            | 333.15 | 0.588 | 114857 | 0.948 |
| Butanon    | 303.14 | 0.677 | 15216  | 0.986 |
|            | 313.14 | 0.692 | 23637  | 0.982 |
|            | 323.20 | 0.709 | 35617  | 0.977 |
|            | 333.15 | 0.720 | 51913  | 0.971 |
| 2-Pentanon | 303.14 | 0.776 | 6083   | 0.992 |
|            | 313.14 | 0.805 | 9878   | 0.988 |
|            | 323.20 | 0.825 | 15495  | 0.985 |
|            | 333.15 | 0.855 | 23417  | 0.980 |

**Tabelle 7.2.4** Mit der Dilutor-Technik ermittelte  $\gamma_i^\infty$ -Werte für das Lösungsmittel 1-Hexyl-3-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid und berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten des jeweiligen Solutes

| Lösungsmittel: [HMPYR] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> |        |                   |              |            |
|--|--------|-------------------|--------------|------------|
| Solute   | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ | $P_i^s$ [Pa] | $\phi_i^s$ |
| Pentan   | 303.15 | 5.66              | 82019        | 0.962      |
|  | 313.19 | 5.31              | 115904       | 0.953      |
|  | 323.16 | 4.80              | 159649       | 0.943      |
|  | 333.14 | 4.51              | 215918       | 0.926      |
| Hexan  | 303.15 | 8.40              | 24951        | 0.982      |
|  | 313.19 | 7.85              | 37323        | 0.976      |
|  | 323.16 | 7.21              | 54072        | 0.969      |
|  | 333.14 | 6.57              | 76353        | 0.962      |
| Heptan   | 303.16 | 11.37             | 7807         | 0.991      |
|  | 313.16 | 10.76             | 12365        | 0.988      |
|  | 323.15 | 10.26             | 18914        | 0.984      |
|  | 333.12 | 9.89              | 28035        | 0.979      |
| Octan  | 303.16 | 15.75             | 2463         | 0.996      |
|  | 313.16 | 14.71             | 4151         | 0.994      |
|  | 323.15 | 13.93             | 6718         | 0.992      |
|  | 333.12 | 13.30             | 10483        | 0.989      |
| Nonan  | 303.13 | 21.35             | 780          | 0.998      |
|  | 313.17 | 19.95             | 1407         | 0.997      |
|  | 323.16 | 18.81             | 2415         | 0.996      |
|  | 333.16 | 18.11             | 3978         | 0.994      |
|  | 343.13 | 17.13             | 6309         | 0.991      |
| Decan  | 303.13 | 28.10             | 246          | 0.999      |
|  | 313.17 | 26.98             | 475          | 0.999      |
|  | 323.16 | 25.14             | 868          | 0.998      |
|  | 333.16 | 24.30             | 1512         | 0.997      |
|  | 343.13 | 23.01             | 2523         | 0.995      |
| 1-Penten   | 303.16 | 3.41              | 100625       | 0.959      |
|  | 313.17 | 3.37              | 140702       | 0.949      |
|  | 323.15 | 3.33              | 192269       | 0.938      |
|  | 333.15 | 3.31              | 257712       | 0.926      |

|             |        |       |        |       |
|-------------|--------|-------|--------|-------|
| 1-Hexen     | 303.16 | 4.77  | 30470  | 0.980 |
|             | 313.17 | 4.63  | 45003  | 0.974 |
|             | 323.15 | 4.55  | 64585  | 0.967 |
|             | 333.15 | 4.45  | 90489  | 0.959 |
| 1-Hepten    | 303.14 | 6.50  | 9533   | 0.991 |
|             | 313.16 | 6.31  | 14937  | 0.987 |
|             | 323.37 | 6.11  | 22808  | 0.983 |
|             | 333.16 | 6.00  | 33245  | 0.978 |
| 1-Octen     | 303.14 | 8.93  | 3035   | 0.996 |
|             | 313.16 | 8.61  | 5047   | 0.994 |
|             | 323.37 | 8.39  | 8145   | 0.991 |
|             | 333.16 | 8.20  | 12461  | 0.988 |
| 1-Decen     | 303.16 | 18.76 | 246    | 0.999 |
|             | 313.15 | 17.99 | 475    | 0.999 |
|             | 323.15 | 17.26 | 867    | 0.998 |
|             | 333.16 | 16.85 | 1512   | 0.997 |
| Cyclopentan | 303.10 | 3.68  | 51223  | 0.979 |
|             | 313.11 | 3.53  | 73825  | 0.974 |
|             | 323.18 | 3.43  | 103882 | 0.967 |
|             | 333.13 | 3.32  | 142256 | 0.960 |
| Cyclohexan  | 303.10 | 5.12  | 16189  | 0.988 |
|             | 313.11 | 4.95  | 24580  | 0.985 |
|             | 323.18 | 4.85  | 36277  | 0.981 |
|             | 333.13 | 4.71  | 51863  | 0.976 |
| Cyclopenten | 303.10 | 2.43  | 61124  | 0.975 |
|             | 313.11 | 2.27  | 87567  | 0.968 |
|             | 323.16 | 2.18  | 122868 | 0.960 |
|             | 333.18 | 2.04  | 168733 | 0.951 |
| Cyclohexen  | 303.10 | 3.72  | 14791  | 0.990 |
|             | 313.11 | 3.41  | 22576  | 0.986 |
|             | 323.16 | 3.19  | 33457  | 0.982 |
|             | 333.18 | 3.07  | 48165  | 0.978 |

**Tabelle 7.2.5** Mit der Dilutor-Technik ermittelte  $\gamma_i^\infty$ -Werte für das Lösungsmittel 1-Octyl-3-methylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid und berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten des jeweiligen Solutes

| Lösungsmittel: [OMPYR] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> |        |                   |              |            |
|--|--------|-------------------|--------------|------------|
| Solute   | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ | $P_i^s$ [Pa] | $\phi_i^s$ |
| Hexan  | 303.16 | 5.24              | 24962        | 0.982      |
|  | 313.13 | 5.05              | 37237        | 0.976      |
|  | 323.17 | 4.90              | 54092        | 0.969      |
|  | 333.19 | 4.80              | 76481        | 0.962      |
| Heptan   | 303.10 | 6.94              | 7784         | 0.991      |
|  | 313.15 | 6.73              | 12360        | 0.988      |
|  | 323.09 | 6.54              | 18868        | 0.984      |
|  | 333.13 | 6.36              | 28046        | 0.979      |

|             |        |      |        |       |
|-------------|--------|------|--------|-------|
| Octan       | 303.10 | 8.78 | 2455   | 0.996 |
|             | 313.15 | 8.55 | 4149   | 0.994 |
|             | 323.09 | 8.39 | 6700   | 0.992 |
|             | 333.13 | 8.22 | 10487  | 0.989 |
| 1-Penten    | 303.14 | 2.50 | 100555 | 0.959 |
|             | 313.13 | 2.43 | 140520 | 0.949 |
|             | 323.11 | 2.33 | 192036 | 0.938 |
|             | 333.11 | 2.25 | 257420 | 0.926 |
| 1-Hexen     | 303.14 | 3.41 | 30445  | 0.980 |
|             | 313.13 | 3.29 | 44935  | 0.974 |
|             | 323.11 | 3.22 | 64495  | 0.967 |
|             | 333.11 | 3.15 | 90371  | 0.959 |
| 1-Hepten    | 313.11 | 4.37 | 14905  | 0.987 |
|             | 323.14 | 4.22 | 22599  | 0.983 |
|             | 333.17 | 4.10 | 33257  | 0.978 |
|             | 343.21 | 4.02 | 47665  | 0.971 |
| 1-Octen     | 313.11 | 5.54 | 5035   | 0.994 |
|             | 323.14 | 5.40 | 8061   | 0.991 |
|             | 333.17 | 5.27 | 12466  | 0.988 |
|             | 343.21 | 5.21 | 18700  | 0.984 |
| Cyclopentan | 303.12 | 2.72 | 51262  | 0.979 |
|             | 313.17 | 2.67 | 73981  | 0.973 |
|             | 323.12 | 2.62 | 103678 | 0.967 |
|             | 333.14 | 2.55 | 142299 | 0.960 |
| Cyclohexan  | 303.11 | 3.76 | 16219  | 0.989 |
|             | 313.17 | 3.65 | 24639  | 0.985 |
|             | 323.12 | 3.54 | 36196  | 0.981 |
|             | 333.14 | 3.41 | 51881  | 0.976 |
| Cyclopenten | 303.08 | 1.90 | 61079  | 0.975 |
|             | 313.15 | 1.85 | 87689  | 0.968 |
|             | 323.17 | 1.82 | 122909 | 0.960 |
|             | 333.18 | 1.78 | 168733 | 0.951 |
| Cyclohexen  | 303.08 | 2.64 | 14778  | 0.990 |
|             | 313.15 | 2.51 | 22613  | 0.986 |
|             | 323.17 | 2.38 | 33469  | 0.982 |
|             | 333.18 | 2.29 | 48165  | 0.978 |

**Tabelle 7.2.6** Mit der GLC ermittelte  $\gamma_i^\infty$ -Werte für das Lösungsmittel 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat und berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten des jeweiligen Solutes

| Lösungsmittel: [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> |        |                   |              |            |
|---|--------|-------------------|--------------|------------|
| Solute  | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ | $P_i^s$ [Pa] | $\phi_i^s$ |
| Hexan   | 303.45 | 29.79             | 25217        | 0.987      |
|   | 313.15 | 28.35             | 37145        | 0.982      |
|   | 323.14 | 26.51             | 53837        | 0.976      |
|   | 333.15 | 24.79             | 76130        | 0.969      |

|                    |        |       |        |       |
|--------------------|--------|-------|--------|-------|
| Heptan             | 303.45 | 44.95 | 7906   | 0.994 |
|                    | 313.15 | 42.41 | 12326  | 0.992 |
|                    | 323.14 | 39.75 | 18841  | 0.989 |
|                    | 333.15 | 36.97 | 27971  | 0.984 |
| Octan              | 303.15 | 71.25 | 2462   | 0.998 |
|                    | 313.36 | 65.48 | 4193   | 0.996 |
|                    | 323.15 | 60.32 | 6718   | 0.995 |
|                    | 333.15 | 55.19 | 10496  | 0.992 |
| 1-Penten           | 303.45 | 10.08 | 102490 | 0.964 |
|                    | 313.15 | 9.69  | 141620 | 0.955 |
|                    | 323.15 | 9.48  | 193110 | 0.944 |
|                    | 333.15 | 9.18  | 257820 | 0.931 |
| 1-Hexen            | 303.45 | 14.38 | 30829  | 0.985 |
|                    | 313.36 | 14.00 | 45324  | 0.980 |
|                    | 323.14 | 13.51 | 64563  | 0.974 |
|                    | 333.14 | 12.99 | 90459  | 0.966 |
| 1-Hepten           | 303.45 | 21.82 | 9668   | 0.993 |
|                    | 313.15 | 21.32 | 14925  | 0.991 |
|                    | 323.14 | 20.57 | 22592  | 0.987 |
|                    | 333.15 | 19.92 | 33222  | 0.983 |
| 1-Octen            | 303.45 | 33.70 | 3085   | 0.997 |
|                    | 313.15 | 32.01 | 5046   | 0.996 |
|                    | 323.14 | 30.61 | 8062   | 0.994 |
|                    | 333.15 | 29.28 | 12458  | 0.992 |
| Cyclohexen         | 303.45 | 9.20  | 15020  | 0.993 |
|                    | 313.36 | 8.91  | 22806  | 0.990 |
|                    | 323.15 | 8.52  | 33444  | 0.987 |
|                    | 333.15 | 8.14  | 48115  | 0.982 |
| Benzol             | 303.45 | 1.70  | 16121  | 0.993 |
|                    | 313.15 | 1.75  | 24375  | 0.991 |
|                    | 323.14 | 1.77  | 36184  | 0.987 |
|                    | 333.15 | 1.80  | 52214  | 0.983 |
| Toluol             | 303.45 | 2.43  | 4960   | 0.997 |
|                    | 313.36 | 2.55  | 7962   | 0.996 |
|                    | 323.14 | 2.62  | 12281  | 0.994 |
|                    | 333.15 | 2.68  | 18529  | 0.992 |
| 1,4-Dimethylbenzol | 303.45 | 3.74  | 1576   | 0.999 |
|                    | 313.15 | 3.81  | 2645   | 0.998 |
|                    | 323.15 | 3.86  | 4335   | 0.997 |
|                    | 333.14 | 3.90  | 6852   | 0.996 |
| 1,3-Dimethylbenzol | 303.45 | 3.92  | 1489   | 0.999 |
|                    | 313.15 | 4.07  | 2498   | 0.998 |
|                    | 323.15 | 4.21  | 4099   | 0.997 |
|                    | 333.15 | 4.35  | 6500   | 0.996 |
| 1,2-Dimethylbenzol | 303.45 | 3.31  | 1181   | 0.999 |
|                    | 313.15 | 3.39  | 2046   | 0.999 |
|                    | 323.15 | 3.46  | 3440   | 0.998 |
|                    | 333.15 | 3.54  | 5547   | 0.997 |
| Aceton             | 303.45 | 0.73  | 38243  | 0.987 |
|                    | 313.15 | 0.78  | 56247  | 0.982 |
|                    | 323.14 | 0.81  | 81415  | 0.976 |
|                    | 333.15 | 0.84  | 114880 | 0.969 |

|                                  |        |       |        |       |
|----------------------------------|--------|-------|--------|-------|
| Butanon                          | 303.45 | 1.07  | 15434  | 0.993 |
|                                  | 313.15 | 1.09  | 23638  | 0.990 |
|                                  | 323.14 | 1.11  | 35535  | 0.986 |
|                                  | 333.15 | 1.14  | 51896  | 0.982 |
| 2-Pentanon                       | 303.45 | 1.46  | 6179   | 0.996 |
|                                  | 313.36 | 1.50  | 9975   | 0.995 |
|                                  | 323.15 | 1.53  | 15449  | 0.992 |
|                                  | 333.14 | 1.57  | 23398  | 0.989 |
| Methanol                         | 303.15 | 0.75  | 21832  | 0.995 |
|                                  | 313.36 | 0.72  | 35735  | 0.992 |
|                                  | 323.15 | 0.70  | 55478  | 0.989 |
|                                  | 333.15 | 0.68  | 84403  | 0.985 |
| Ethanol                          | 303.45 | 1.09  | 10588  | 0.997 |
|                                  | 313.36 | 1.05  | 18021  | 0.995 |
|                                  | 323.15 | 1.01  | 29369  | 0.992 |
|                                  | 333.15 | 0.98  | 46751  | 0.989 |
| 1-Propanol                       | 303.15 | 1.45  | 3774   | 0.998 |
|                                  | 313.15 | 1.37  | 6927   | 0.997 |
|                                  | 323.15 | 1.28  | 12106  | 0.996 |
|                                  | 333.14 | 1.22  | 20256  | 0.993 |
| 2-Propanol                       | 303.15 | 1.38  | 7880   | 0.997 |
|                                  | 313.15 | 1.32  | 13938  | 0.995 |
|                                  | 323.15 | 1.23  | 23601  | 0.992 |
|                                  | 333.15 | 1.16  | 38444  | 0.988 |
| Wasser                           | 303.45 | 0.98  | 4305   | 0.999 |
|                                  | 313.36 | 0.94  | 7441   | 0.999 |
|                                  | 323.15 | 0.87  | 12306  | 0.998 |
|                                  | 333.14 | 0.79  | 19861  | 0.998 |
| Diisopropylether                 | 303.45 | 10.20 | 25005  | 0.986 |
|                                  | 313.15 | 10.38 | 37071  | 0.981 |
|                                  | 323.15 | 10.48 | 54071  | 0.975 |
|                                  | 333.15 | 10.60 | 76923  | 0.968 |
| Ethyl-tert-butylether<br>(ETBE)  | 303.45 | 9.51  | 21096  | 0.988 |
|                                  | 313.15 | 9.65  | 31557  | 0.984 |
|                                  | 323.15 | 9.78  | 46410  | 0.978 |
|                                  | 333.15 | 9.87  | 66518  | 0.971 |
| Methyl tert-amylether<br>(TAME)  | 303.45 | 6.08  | 12814  | 0.992 |
|                                  | 313.15 | 6.32  | 19535  | 0.989 |
|                                  | 323.14 | 6.53  | 29211  | 0.985 |
|                                  | 333.15 | 6.70  | 42464  | 0.980 |
| Methyl tert-butylether<br>(MTBE) | 303.45 | 4.10  | 41334  | 0.982 |
|                                  | 313.15 | 4.29  | 59646  | 0.976 |
|                                  | 323.15 | 4.39  | 84863  | 0.969 |
|                                  | 333.15 | 4.54  | 117960 | 0.960 |
| Acetaldehyd                      | 303.45 | 0.70  | 144890 | 0.968 |
|                                  | 313.15 | 0.72  | 200590 | 0.959 |
|                                  | 323.15 | 0.74  | 274120 | 0.949 |
|                                  | 333.15 | 0.77  | 366780 | 0.938 |
| Vinylacetat                      | 303.45 | 1.58  | 19575  | 0.992 |
|                                  | 313.36 | 1.64  | 30126  | 0.988 |
|                                  | 323.15 | 1.70  | 44747  | 0.984 |
|                                  | 333.15 | 1.75  | 65185  | 0.979 |

|               |        |      |        |       |
|---------------|--------|------|--------|-------|
| THF           | 303.45 | 1.23 | 27149  | 0.991 |
|               | 313.36 | 1.30 | 40554  | 0.987 |
|               | 323.15 | 1.36 | 58605  | 0.983 |
|               | 333.15 | 1.39 | 83171  | 0.977 |
| Dichlormethan | 303.45 | 0.81 | 71324  | 0.983 |
|               | 313.36 | 0.85 | 102810 | 0.977 |
|               | 323.15 | 0.88 | 143850 | 0.971 |
|               | 333.15 | 0.91 | 198060 | 0.963 |
| Chloroform    | 303.45 | 0.65 | 32729  | 0.989 |
|               | 313.36 | 0.71 | 48385  | 0.986 |
|               | 323.15 | 0.76 | 69258  | 0.981 |
|               | 333.15 | 0.83 | 97403  | 0.975 |

**Tabelle 7.2.7** Mit der GLC ermittelte  $\gamma_i^\infty$ -Werte für das Lösungsmittel 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtrifluormethansulfonat und berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten des jeweiligen Solutes

| Lösungsmittel: [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup> |        |                   |              |            |
|---|--------|-------------------|--------------|------------|
| Solute  | T [K]  | $\gamma_i^\infty$ | $P_i^s$ [Pa] | $\phi_i^s$ |
| Octan   | 303.14 | 27.16             | 2460         | 0.998      |
|   | 313.15 | 25.79             | 4149         | 0.996      |
|   | 323.15 | 24.83             | 6718         | 0.995      |
|   | 333.14 | 23.80             | 10492        | 0.992      |
| 1-Hepten  | 303.14 | 11.20             | 9529         | 0.994      |
|   | 313.15 | 10.85             | 14925        | 0.991      |
|   | 323.15 | 10.60             | 22601        | 0.987      |
|   | 333.14 | 10.40             | 33209        | 0.983      |
| 1-Octen   | 303.14 | 15.41             | 3035         | 0.997      |
|   | 313.15 | 15.02             | 5046         | 0.996      |
|   | 323.15 | 14.58             | 8066         | 0.994      |
|   | 333.14 | 14.28             | 12453        | 0.992      |
| Cyclohexan  | 303.15 | 8.84              | 16228        | 0.992      |
|   | 313.15 | 8.55              | 24626        | 0.989      |
|   | 323.15 | 8.20              | 36246        | 0.986      |
|   | 333.14 | 7.85              | 51894        | 0.981      |
| Cyclohexen  | 303.15 | 5.21              | 14824        | 0.993      |
|   | 313.15 | 5.10              | 22613        | 0.990      |
|   | 323.15 | 5.05              | 33444        | 0.987      |
|   | 333.14 | 4.96              | 48098        | 0.982      |
| Benzol  | 303.14 | 1.22              | 15901        | 0.993      |
|   | 313.15 | 1.24              | 24375        | 0.991      |
|   | 323.15 | 1.26              | 36184        | 0.987      |
|   | 333.14 | 1.28              | 52195        | 0.983      |
| Toluol  | 303.15 | 1.71              | 4887         | 0.997      |
|   | 313.15 | 1.75              | 7886         | 0.996      |
|   | 323.15 | 1.80              | 12281        | 0.994      |
|   | 333.14 | 1.83              | 18522        | 0.992      |

|                                 |        |      |        |       |
|---------------------------------|--------|------|--------|-------|
| 1,4-Dimethylbenzol              | 303.15 | 2.44 | 1550   | 0.999 |
|                                 | 313.15 | 2.48 | 2645   | 0.998 |
|                                 | 323.15 | 2.54 | 4335   | 0.997 |
|                                 | 333.14 | 2.56 | 6852   | 0.996 |
| 1,3-Dimethylbenzol              | 303.15 | 2.53 | 1464   | 0.999 |
|                                 | 313.15 | 2.57 | 2498   | 0.998 |
|                                 | 323.15 | 2.65 | 4099   | 0.997 |
|                                 | 333.14 | 2.70 | 6497   | 0.996 |
| 1,2-Dimethylbenzol              | 303.15 | 2.18 | 1160   | 0.999 |
|                                 | 313.15 | 2.20 | 2046   | 0.999 |
|                                 | 323.15 | 2.23 | 3440   | 0.998 |
|                                 | 333.14 | 2.26 | 5545   | 0.997 |
| Aceton                          | 303.15 | 0.65 | 37772  | 0.987 |
|                                 | 313.15 | 0.67 | 56247  | 0.982 |
|                                 | 323.15 | 0.69 | 81415  | 0.976 |
|                                 | 333.14 | 0.71 | 114850 | 0.969 |
| Butanon                         | 303.15 | 0.83 | 15224  | 0.993 |
|                                 | 313.15 | 0.85 | 23638  | 0.990 |
|                                 | 323.15 | 0.88 | 35535  | 0.986 |
|                                 | 333.14 | 0.90 | 51877  | 0.982 |
| 2-Pentanon                      | 303.15 | 1.07 | 6087   | 0.996 |
|                                 | 313.15 | 1.10 | 9878   | 0.995 |
|                                 | 323.15 | 1.12 | 15455  | 0.992 |
|                                 | 333.14 | 1.15 | 23398  | 0.989 |
| Methanol                        | 303.15 | 0.69 | 21832  | 0.995 |
|                                 | 313.15 | 0.67 | 35387  | 0.992 |
|                                 | 323.15 | 0.65 | 55478  | 0.989 |
|                                 | 333.14 | 0.62 | 84369  | 0.985 |
| Ethanol                         | 303.15 | 0.94 | 10412  | 0.997 |
|                                 | 313.15 | 0.91 | 17826  | 0.995 |
|                                 | 323.15 | 0.87 | 29369  | 0.992 |
|                                 | 333.14 | 0.83 | 46730  | 0.989 |
| 1-Propanol                      | 303.15 | 1.14 | 3774   | 0.998 |
|                                 | 313.15 | 1.08 | 6927   | 0.997 |
|                                 | 323.15 | 1.03 | 12106  | 0.996 |
|                                 | 333.14 | 0.97 | 20256  | 0.993 |
| 2-Propanol                      | 303.14 | 1.10 | 7875   | 0.997 |
|                                 | 313.15 | 1.07 | 13938  | 0.995 |
|                                 | 323.15 | 1.02 | 23601  | 0.992 |
|                                 | 333.14 | 0.97 | 38426  | 0.988 |
| Wasser                          | 303.15 | 1.08 | 4232   | 0.999 |
|                                 | 313.15 | 1.03 | 7358   | 0.999 |
|                                 | 323.15 | 1.00 | 12306  | 0.998 |
|                                 | 333.14 | 0.96 | 19861  | 0.998 |
| Diisopropylether                | 303.14 | 5.90 | 24680  | 0.986 |
|                                 | 313.15 | 6.00 | 37071  | 0.981 |
|                                 | 323.15 | 6.09 | 54091  | 0.975 |
|                                 | 333.14 | 6.19 | 76897  | 0.968 |
| Ethyl-tert-butylether<br>(ETBE) | 303.14 | 5.56 | 20816  | 0.988 |
|                                 | 313.15 | 5.60 | 31557  | 0.984 |
|                                 | 323.15 | 5.68 | 46427  | 0.978 |
|                                 | 333.14 | 5.76 | 66495  | 0.971 |

|                                  |        |      |        |       |
|----------------------------------|--------|------|--------|-------|
| Methyl tert-amylether<br>(TAME)  | 303.14 | 3.74 | 12636  | 0.992 |
|                                  | 313.15 | 3.80 | 19535  | 0.989 |
|                                  | 323.15 | 3.91 | 29222  | 0.985 |
|                                  | 333.14 | 4.00 | 42449  | 0.980 |
| Methyl tert-butylether<br>(MTBE) | 303.14 | 2.68 | 40835  | 0.982 |
|                                  | 313.15 | 2.76 | 59646  | 0.976 |
|                                  | 323.15 | 2.85 | 84863  | 0.969 |
|                                  | 333.14 | 2.94 | 117920 | 0.960 |
| Acetaldehyd                      | 303.15 | 0.60 | 143380 | 0.968 |
|                                  | 313.15 | 0.61 | 200590 | 0.959 |
|                                  | 323.15 | 0.63 | 274120 | 0.949 |
|                                  | 333.14 | 0.64 | 366680 | 0.938 |
| Vinylacetat                      | 303.14 | 1.30 | 19302  | 0.992 |
|                                  | 313.15 | 1.32 | 29862  | 0.988 |
|                                  | 323.15 | 1.35 | 44747  | 0.984 |
|                                  | 333.14 | 1.38 | 65161  | 0.979 |
| THF                              | 303.15 | 0.93 | 26808  | 0.990 |
|                                  | 313.15 | 0.96 | 40223  | 0.987 |
|                                  | 323.15 | 0.99 | 58605  | 0.983 |
|                                  | 333.14 | 1.02 | 83143  | 0.977 |
| Dichlormethan                    | 303.15 | 0.66 | 70508  | 0.983 |
|                                  | 313.15 | 0.68 | 102040 | 0.977 |
|                                  | 323.15 | 0.70 | 143850 | 0.971 |
|                                  | 333.14 | 0.72 | 198000 | 0.963 |
| Chloroform                       | 303.15 | 0.51 | 32329  | 0.990 |
|                                  | 313.15 | 0.56 | 48001  | 0.986 |
|                                  | 323.15 | 0.60 | 69258  | 0.981 |
|                                  | 333.14 | 0.63 | 97371  | 0.975 |

### 7.3 Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten dieser Arbeit mit Literaturdaten

**Tabelle 7.3.1** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten für [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> dieser Arbeit mit Literaturdaten: \* [43], \*\* [44], \*\*\* [42] interpolierte Werte

| System  | T [K]  | $\gamma_i^\infty$<br>Dilutor | T [K]  | $\gamma_i^\infty$<br>GLC | T [K]  | $\gamma_i^\infty$<br>[42] | T [K]  | $\gamma_i^\infty$<br>[43,44] |
|---|--------|------------------------------|--------|--------------------------|--------|---------------------------|--------|------------------------------|
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Pentan | -      | -                            | -      | -                        | 303.15 | 32.95***                  | 303.15 | 26.47*                       |
|   | 313.19 | 18.01                        | -      | -                        | 313.15 | 29.50***                  | 313.15 | 24.90*                       |
|   | 323.16 | 17.46                        | -      | -                        | 323.15 | 26.47***                  | 323.15 | 23.89*                       |
|   | 333.22 | 16.75                        | -      | -                        | 333.15 | 23.87***                  | 333.15 | 23.19*                       |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Hexan  | 303.16 | 29.01                        | 303.45 | 29.79                    | 303.15 | 39.76***                  | 303.15 | 37.76*                       |
|   | 313.19 | 27.67                        | 313.15 | 28.35                    | 313.15 | 36.41***                  | 313.15 | 35.74*                       |
|   | 323.16 | 25.95                        | 323.14 | 26.51                    | 323.15 | 33.43***                  | 323.15 | 33.93*                       |
|   | 333.22 | 24.50                        | 333.15 | 24.79                    | 333.15 | 30.84***                  | 333.15 | 32.09*                       |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Heptan | 303.12 | 45.01                        | 303.45 | 44.95                    | 303.15 | 53.52***                  | 303.15 | 56.69*                       |
|   | 313.15 | 42.32                        | 313.15 | 42.41                    | 313.15 | 49.35***                  | 313.15 | 51.63*                       |
|   | 323.12 | 39.80                        | 323.14 | 39.75                    | 323.15 | 45.60***                  | 323.15 | 48.52*                       |
|   | 333.21 | 36.90                        | 333.15 | 36.97                    | 333.15 | 42.27***                  | 333.15 | 45.97*                       |

|  |        |       |        |       |        |          |        |        |
|--|--------|-------|--------|-------|--------|----------|--------|--------|
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Octan       | 303.12 | 70.26 | 303.15 | 71.25 | 303.15 | 74.90*** | 303.15 | 87.19* |
|  | 313.15 | 65.62 | 313.36 | 65.48 | 313.15 | 69.98*** | 313.15 | 79.91* |
|  | 323.12 | 60.07 | 323.15 | 60.32 | 323.15 | 63.65*** | 323.15 | 74.07* |
|  | 333.21 | 55.72 | 333.15 | 55.19 | 333.15 | 58.94*** | 333.15 | 68.34* |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>1-Penten    | -      | -     | 303.45 | 10.08 | 303.15 | 13.27*** | -      | -      |
|  | 313.15 | 9.55  | 313.15 | 9.69  | 313.15 | 12.44*** | -      | -      |
|  | 323.15 | 9.34  | 323.15 | 9.48  | 323.15 | 11.70*** | -      | -      |
|  | 333.18 | 9.06  | 333.15 | 9.18  | 333.15 | 11.03*** | -      | -      |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>1-Hexen     | 303.17 | 14.29 | 303.45 | 14.38 | 303.15 | 17.14*** | -      | -      |
|  | 313.15 | 13.82 | 313.36 | 14.00 | 313.15 | 16.31*** | -      | -      |
|  | 323.15 | 13.47 | 323.14 | 13.51 | 323.15 | 15.55*** | -      | -      |
|  | 333.18 | 12.95 | 333.14 | 12.99 | 333.15 | 14.86*** | -      | -      |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>1-Hepten    | 303.17 | 22.12 | 303.45 | 21.82 | 303.15 | 24.08*** | -      | -      |
|  | 313.13 | 21.25 | 313.15 | 21.32 | 313.15 | 22.95*** | -      | -      |
|  | 323.16 | 20.25 | 323.14 | 20.57 | 323.15 | 21.90*** | -      | -      |
|  | 333.16 | 19.74 | 333.15 | 19.92 | 333.15 | 20.95*** | -      | -      |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>1-Octen     | 303.17 | 33.34 | 303.45 | 33.70 | 303.15 | 34.50*** | -      | -      |
|  | 313.13 | 31.47 | 313.15 | 32.01 | 313.15 | 32.68*** | -      | -      |
|  | 323.16 | 29.92 | 323.14 | 30.61 | 323.15 | 31.03*** | -      | -      |
|  | 333.16 | 28.99 | 333.15 | 29.28 | 333.15 | 29.53*** | -      | -      |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Cyclopentan | 303.18 | 10.43 | -      | -     | 303.15 | 14.28*** | -      | -      |
|  | 313.12 | 9.82  | -      | -     | 313.15 | 13.18*** | -      | -      |
|  | 323.13 | 9.40  | -      | -     | 323.15 | 12.21*** | -      | -      |
|  | 333.20 | 8.91  | -      | -     | 333.15 | 11.35*** | -      | -      |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Cyclohexan  | 303.18 | 14.24 | -      | -     | 303.15 | 19.73*** | 303.15 | 21.79* |
|  | 313.12 | 13.09 | -      | -     | 313.15 | 18.24*** | 313.15 | 20.46* |
|  | 323.13 | 12.17 | -      | -     | 323.15 | 16.89*** | 323.15 | 19.16* |
|  | 333.20 | 11.60 | -      | -     | 333.15 | 15.68*** | 333.15 | 18.06* |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Cyclohexen  | 303.16 | 8.62  | 303.45 | 9.20  | -      | -        | 303.15 | 10.86* |
|  | 313.19 | 8.19  | 313.36 | 8.91  | -      | -        | 313.15 | 10.43* |
|  | 323.16 | 7.86  | 323.15 | 8.52  | -      | -        | 323.15 | 10.07* |
|  | 333.20 | 7.62  | 333.15 | 8.14  | -      | -        | 333.15 | 9.686* |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Benzol      | 303.20 | 1.47  | 303.45 | 1.70  | 303.15 | 1.56***  | 303.15 | 1.812* |
|  | 313.13 | 1.49  | 313.15 | 1.75  | 313.15 | 1.57***  | 313.15 | 1.825* |
|  | 323.20 | 1.51  | 323.14 | 1.77  | 323.15 | 1.59***  | 323.15 | 1.831* |
|  | 333.12 | 1.53  | 333.15 | 1.80  | 333.15 | 1.60***  | 333.15 | 1.841* |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Toluol      | 303.20 | 2.18  | 303.45 | 2.43  | 303.15 | 2.32***  | 303.15 | 2.723* |
|  | 313.13 | 2.22  | 313.36 | 2.55  | 313.15 | 2.34***  | 313.15 | 2.749* |
|  | 323.20 | 2.25  | 323.14 | 2.62  | 323.15 | 2.36***  | 323.15 | 2.777* |
|  | 333.12 | 2.29  | 333.15 | 2.68  | 333.15 | 2.39***  | 333.15 | 2.804* |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>o-Xylol     | -      | -     | 303.45 | 3.31  | 303.15 | 3.04***  | 303.15 | 3.659* |
|  | -      | -     | 313.15 | 3.39  | 313.15 | 3.07***  | 313.15 | 3.668* |
|  | -      | -     | 323.15 | 3.46  | 323.15 | 3.10***  | 323.15 | 3.676* |
|  | -      | -     | 333.15 | 3.54  | 333.15 | 3.12***  | 333.15 | 3.704* |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>m-Xylol     | -      | -     | 303.45 | 3.92  | 303.15 | 3.62***  | 303.15 | 4.717* |
|  | -      | -     | 313.15 | 4.07  | 313.15 | 3.64***  | 313.15 | 4.658* |
|  | -      | -     | 323.15 | 4.21  | 323.15 | 3.66***  | 323.15 | 4.577* |
|  | -      | -     | 333.15 | 4.35  | 333.15 | 3.68***  | 333.15 | 4.472* |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>p-Xylol     | -      | -     | 303.45 | 3.74  | 303.15 | 3.48***  | 303.15 | 4.302* |
|  | -      | -     | 313.15 | 3.81  | 313.15 | 3.51***  | 313.15 | 4.317* |
|  | -      | -     | 323.15 | 3.86  | 323.15 | 3.54***  | 323.15 | 4.332* |
|  | -      | -     | 333.14 | 3.90  | 333.15 | 3.56***  | 333.15 | 4.369* |

|  |        |       |        |      |        |          |        |         |
|--|--------|-------|--------|------|--------|----------|--------|---------|
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Aceton        | 303.16 | 0.662 | 303.45 | 0.73 | -      | -        | 303.15 | 0.864** |
|  | 313.17 | 0.676 | 313.15 | 0.78 | -      | -        | 313.15 | 0.887** |
|  | 323.16 | 0.699 | 323.14 | 0.81 | -      | -        | 323.15 | 0.902** |
|  | 333.12 | 0.719 | 333.15 | 0.84 | -      | -        | 333.15 | 0.919** |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Methanol      | 303.19 | 0.679 | 303.15 | 0.75 | 303.15 | 0.718*** | -      | -       |
|  | 313.15 | 0.659 | 313.36 | 0.72 | 313.15 | 0.686*** | 313.15 | 0.675** |
|  | 323.19 | 0.632 | 323.15 | 0.70 | 323.15 | 0.656*** | 323.15 | 0.665** |
|  | 333.18 | 0.618 | 333.15 | 0.68 | 333.15 | 0.628*** | 333.15 | 0.654** |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Ethanol       | 303.19 | 1.021 | 303.45 | 1.09 | 303.15 | 1.04***  | 303.15 | 1.142** |
|  | 313.15 | 0.970 | 313.36 | 1.05 | 313.15 | 0.985*** | 313.15 | 1.085** |
|  | 323.19 | 0.916 | 323.15 | 1.01 | 323.15 | 0.935*** | 323.15 | 1.027** |
|  | 333.18 | 0.889 | 333.15 | 0.98 | 333.15 | 0.890*** | 333.15 | 0.972** |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>1-Propanol    | 303.19 | 1.382 | 303.45 | 1.38 | 303.15 | 1.30***  | 303.15 | 1.475** |
|  | 313.15 | 1.280 | 313.36 | 1.32 | 313.15 | 1.23***  | 313.15 | 1.401** |
|  | 323.19 | 1.181 | 323.15 | 1.23 | 323.15 | 1.17***  | 323.15 | 1.349** |
|  | 333.18 | 1.130 | 333.14 | 1.16 | 333.15 | 1.11***  | 333.15 | 1.289** |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>2-Propanol    | 303.19 | 1.280 | 303.45 | 1.45 | -      | -        | 303.15 | 1.445** |
|  | 313.15 | 1.181 | 313.36 | 1.37 | -      | -        | 313.15 | 1.371** |
|  | 323.19 | 1.109 | 323.14 | 1.28 | -      | -        | 323.15 | 1.308** |
|  | 333.18 | 1.049 | 333.14 | 1.22 | -      | -        | 333.15 | 1.260** |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Wasser        | -      | -     | 303.45 | 0.98 | 303.15 | 0.901*** | -      | -       |
|  | -      | -     | 313.36 | 0.94 | 313.15 | 0.862*** | -      | -       |
|  | -      | -     | 323.15 | 0.87 | 323.15 | 0.826*** | -      | -       |
|  | -      | -     | 333.14 | 0.79 | 333.15 | 0.792*** | -      | -       |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>THF           | -      | -     | 303.45 | 1.23 | 303.15 | 1.22***  | 303.15 | 1.238** |
|  | -      | -     | 313.36 | 1.30 | 313.15 | 1.23***  | 313.15 | 1.319** |
|  | -      | -     | 323.15 | 1.36 | 323.15 | 1.23***  | 323.15 | 1.383** |
|  | -      | -     | 333.15 | 1.39 | 333.15 | 1.24***  | 333.15 | 1.450** |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>MTBE          | -      | -     | 303.45 | 4.10 | 303.15 | 4.20***  | -      | -       |
|  | -      | -     | 313.15 | 4.29 | 313.15 | 4.18***  | -      | -       |
|  | -      | -     | 323.15 | 4.39 | 323.15 | 4.16***  | -      | -       |
|  | -      | -     | 333.15 | 4.54 | 333.15 | 4.14***  | -      | -       |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Dichlormethan | -      | -     | 303.45 | 0.81 | -      | -        | 303.15 | 0.932** |
|  | -      | -     | 313.36 | 0.85 | -      | -        | 313.15 | 1.023** |
|  | -      | -     | 323.15 | 0.88 | -      | -        | 323.15 | 1.077** |
|  | -      | -     | 333.15 | 0.91 | -      | -        | 333.15 | 1.103** |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Chloroform    | -      | -     | 303.45 | 0.65 | -      | -        | 303.15 | 0.827** |
|  | -      | -     | 313.36 | 0.71 | -      | -        | 313.15 | 0.865** |
|  | -      | -     | 323.15 | 0.76 | -      | -        | 323.15 | 0.924** |
|  | -      | -     | 333.15 | 0.83 | -      | -        | 333.15 | 0.980** |

**Tabelle 7.3.2** Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten für [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> dieser Arbeit mit Literaturdaten

| System  | T [K]  | $\gamma_i^\infty$<br>Dilutor | T [K] | $\gamma_i^\infty$<br>GLC | T [K]  | $\gamma_i^\infty$<br>[45] |
|---|--------|------------------------------|-------|--------------------------|--------|---------------------------|
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Pentan | 303.11 | 7.06                         | -     | -                        | 303.15 | 14.79                     |
|   | 313.16 | 6.86                         | -     | -                        | 313.15 | 14.63                     |
|   | 323.17 | 6.72                         | -     | -                        | 323.15 | 14.46                     |
|   | 333.17 | 6.60                         | -     | -                        | 333.15 | 14.32                     |

|   |        |       |        |       |        |       |
|---|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Hexan      | 303.11 | 12.75 | -      | -     | 303.15 | 21.33 |
|   | 313.16 | 11.90 | -      | -     | 313.15 | 21.24 |
|   | 323.17 | 11.38 | -      | -     | 323.15 | 21.08 |
|   | 333.17 | 10.92 | -      | -     | 333.15 | 20.89 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Heptan     | 303.16 | 19.17 | -      | -     | 303.15 | 26.91 |
|   | 313.18 | 18.02 | -      | -     | 313.15 | 26.73 |
|   | 323.16 | 17.35 | -      | -     | 323.15 | 26.61 |
|   | 333.14 | 16.65 | -      | -     | 333.15 | 26.47 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Octan      | 303.16 | 27.07 | 303.14 | 27.16 | 303.15 | 35.02 |
|   | 313.18 | 25.49 | 313.15 | 25.79 | 313.15 | 34.48 |
|   | 323.16 | 24.58 | 323.15 | 24.83 | 323.15 | 33.94 |
|   | 333.14 | 23.36 | 333.14 | 23.80 | 333.15 | 33.42 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Cyclohexan | 303.16 | 8.57  | 303.15 | 8.84  | 303.15 | 10.98 |
|   | 313.17 | 8.25  | 313.15 | 8.55  | 313.15 | 10.90 |
|   | 323.20 | 7.83  | 323.15 | 8.20  | 323.15 | 10.77 |
|   | 333.19 | 7.51  | 333.14 | 7.85  | 333.15 | 10.71 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Cyclohexen | 303.18 | 5.43  | 303.15 | 5.21  | 303.15 | 6.12  |
|   | 313.15 | 5.09  | 313.15 | 5.10  | 313.15 | 6.20  |
|   | 323.18 | 4.87  | 323.15 | 5.05  | 323.15 | 6.26  |
|   | 333.13 | 4.68  | 333.14 | 4.96  | 333.15 | 6.36  |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Benzol     | 303.11 | 1.04  | 303.14 | 1.22  | 303.15 | 1.43  |
|   | 313.16 | 1.07  | 313.15 | 1.24  | 313.15 | 1.48  |
|   | 323.14 | 1.09  | 323.15 | 1.26  | 323.15 | 1.50  |
|   | 333.14 | 1.11  | 333.14 | 1.28  | 333.15 | 1.55  |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>Toluol     | 303.11 | 1.33  | 303.15 | 1.71  | 303.15 | 1.98  |
|   | 313.16 | 1.39  | 313.15 | 1.75  | 313.15 | 2.03  |
|   | 323.14 | 1.43  | 323.15 | 1.80  | 323.15 | 2.07  |
|   | 333.14 | 1.47  | 333.14 | 1.83  | 333.15 | 2.14  |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>o-Xylol    | -      | -     | 303.15 | 2.18  | 303.15 | 2.39  |
|   | -      | -     | 313.15 | 2.20  | 313.15 | 2.47  |
|   | -      | -     | 323.15 | 2.23  | 323.15 | 2.56  |
|   | -      | -     | 333.14 | 2.26  | 333.15 | 2.64  |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>m-Xylol    | -      | -     | 303.15 | 2.53  | 303.15 | 2.82  |
|   | -      | -     | 313.15 | 2.57  | 313.15 | 2.88  |
|   | -      | -     | 323.15 | 2.65  | 323.15 | 2.97  |
|   | -      | -     | 333.14 | 2.70  | 333.15 | 3.03  |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>/<br>p-Xylol    | -      | -     | 303.15 | 2.44  | 303.15 | 2.76  |
|   | -      | -     | 313.15 | 2.48  | 313.15 | 2.84  |
|   | -      | -     | 323.15 | 2.54  | 323.15 | 2.91  |
|   | -      | -     | 333.14 | 2.56  | 333.15 | 2.97  |

## 7.4 Selektivitäten und Kapazitäten bei unendlicher Verdünnung

**Tabelle 7.4.1** Selektivitäten bei unendlicher Verdünnung und Kapazitäten der verschiedenen Lösungsmittel für das Trennproblem Cyclohexan (1) – Benzol (2)

| Trennproblem: Cyclohexan (1) – Benzol (2)              |        |                   |       |   |        |                   |       |
|--|--------|-------------------|-------|---|--------|-------------------|-------|
| Lösungsmittel  | T [K]  | $S_{12}^{\infty}$ | $k_2$ | Lösungsmittel                                   | T [K]  | $S_{12}^{\infty}$ | $k_2$ |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup>                 | 303.15 | 9.69              | 0.680 | [BMPYR] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>[62] | 298.15 | 18.23             | 0.709 |
|  | 313.15 | 8.79              | 0.671 |   | 308.15 | 16.25             | 0.694 |
|  | 323.15 | 8.06              | 0.662 |   | 318.15 | 14.66             | 0.685 |
|  | 333.15 | 7.58              | 0.654 |   | 328.15 | 13.31             | 0.676 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup>                 | 303.15 | 8.24              | 0.962 | [EMIM] <sup>+</sup> [SCN] <sup>-</sup> [60]     | 338.15 | 12.07             | 0.667 |
|  | 313.15 | 7.71              | 0.935 |   | 348.15 | 10.98             | 0.654 |
|  | 323.15 | 7.18              | 0.917 |   | 358.15 | 10.13             | 0.649 |
|  | 333.15 | 6.77              | 0.901 |   | 368.15 | 9.36              | 0.641 |
| [OMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup>                 | 303.15 | 7.47              | 1.497 | [BMIM] <sup>+</sup> [SCN] <sup>-</sup> [61]     | 298.15 | 33.21             | 0.292 |
|  | 313.15 | 7.15              | 1.486 |   | 308.15 | 29.91             | 0.290 |
|  | 323.15 | 6.93              | 1.475 |   | 318.15 | 26.95             | 0.288 |
|  | 333.15 | 6.70              | 1.460 |   | 328.15 | 24.36             | 0.287 |
| [MMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [50]            | 303.15 | 17.0              | 0.746 | NMP [53]  | 338.15 | 22.34             | 0.285 |
|  | 313.15 | 15.5              | 0.741 |   | 348.15 | 20.57             | 0.283 |
|  | 323.15 | 14.2              | 0.735 |   | 358.15 | 19.07             | 0.282 |
|  | 333.15 | 13.1              | 0.730 |   | 298.15 | 29.25             | 0.469 |
| [BMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [50]            | 293.15 | 10.5              | 1.147 | DMSO [58]                                       | 308.15 | 24.88             | 0.465 |
|  | 303.15 | 9.81              | 1.135 |   | 318.15 | 21.71             | 0.461 |
|  | 313.15 | 9.15              | 1.121 |   | 328.15 | 18.85             | 0.459 |
|  | 323.15 | 8.56              | 1.107 |   | 338.15 | 16.73             | 0.455 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [33]            | 303.15 | 7.31              | 1.333 | Sulfolan [57]                                   | 348.15 | 15.09             | 0.450 |
|  | 313.15 | 6.78              | 1.316 |   | 358.15 | 13.82             | 0.444 |
|  | 323.15 | 6.28              | 1.282 |   | 303.15 | 7.95              | 1.010 |
|  | 333.15 | 6.01              | 1.266 |   | 313.15 | 7.12              | 0.990 |
| [BMPYR] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [33]           | 303.15 | 10.4              | 1.190 | Ethandiol [59]                                  | 323.15 | 6.50              | 0.971 |
|  | 313.15 | 9.80              | 1.163 |   | 333.15 | 5.93              | 0.952 |
|  | 323.15 | 8.99              | 1.136 |   | 328.15 | 7.62              | 0.322 |
|  | 333.15 | 8.34              | 1.124 |   | 343.15 | 6.40              | 0.331 |
| [EPY] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [52]             | 303.15 | 14.68             | 0.794 | Sulfolan [57]                                   | 353.15 | 6.00              | 0.375 |
|  | 313.15 | 13.23             | 0.769 |   | 303.15 | 11.72             | 0.420 |
|  | 323.15 | 11.85             | 0.741 |   | 318.15 | 9.28              | 0.425 |
|  | 333.15 | 10.50             | 0.714 |   | 333.15 | 6.78              | 0.431 |
| [EMIM] <sup>+</sup> [Ethylsulfat] <sup>-</sup><br>[50] | 303.15 | 20.8              | 0.366 | Ethandiol [59]                                  | 293.15 | 7.60              | 0.030 |
|  | 313.15 | 18.4              | 0.362 |   | 298.15 | 7.30              | 0.031 |
|  | 323.15 | 16.5              | 0.358 |   | 303.15 | 6.50              | 0.031 |
|  | 333.15 | 14.8              | 0.354 |   | 308.15 | 6.20              | 0.032 |

**Tabelle 7.4.2** Selektivitäten bei unendlicher Verdünnung und Kapazitäten der verschiedenen Lösungsmittel für das Trennproblem Hexan (1) – 1-Hexen (2)

| Trennproblem: Hexan (1) – 1-Hexen (2)        |   |                 |        |  |        |                 |       |
|--|---|-----------------|--------|--|--------|-----------------|-------|
| Lösungsmittel                                | T [K]                                   | $S_{12}^\infty$ | $k_2$  | Lösungsmittel  | T [K]  | $S_{12}^\infty$ | $k_2$ |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup>       | 303.15                                  | 2.03            | 0.0700 | [EMIM] <sup>+</sup> [Ethylsulfat] <sup>-</sup><br>[50] | 303.15 | 2.20            | 0.021 |
|  | 313.15                                  | 2.00            | 0.0724 |  | 313.15 | 2.10            | 0.023 |
|  | 323.15                                  | 1.93            | 0.0742 |  | 323.15 | 2.01            | 0.025 |
|  | 333.15                                  | 1.89            | 0.0772 |  | 333.15 | 1.90            | 0.026 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup>       | 303.15                                  | 1.72            | 0.135  | [BMPYR] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup><br>[62]        | 298.15 | 2.58            | 0.046 |
|  | 313.15                                  | 1.65            | 0.138  |  | 308.15 | 2.50            | 0.050 |
|  | 323.15                                  | 1.62            | 0.142  |  | 318.15 | 2.42            | 0.052 |
|  | 333.15                                  | 1.59            | 0.146  |  | 328.15 | 2.33            | 0.055 |
| [OMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup>       | 303.15                                  | 1.55            | 0.214  | 338.15   | 2.24   | 0.058           |       |
|  | 323.15                                  | 1.56            | 0.219  | 348.15   | 2.18   | 0.061           |       |
|  | 333.15                                  | 1.57            | 0.221  | 358.15   | 2.12   | 0.064           |       |
|  | [BMPYR] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> | 303.15          | 1.76   | 0.210  | 368.15 | 2.09            | 0.067 |
| 313.15                                       |   | 1.70            | 0.216  | [EMIM] <sup>+</sup> [SCN] <sup>-</sup> [60]            | 298.15 | 3.13            | 0.010 |
| 323.15                                       |   | 1.58            | 0.220  |  | 308.15 | 3.00            | 0.010 |
| 333.15                                       |   | 1.48            | 0.225  |  | 318.15 | 2.85            | 0.011 |
| [HMPYR] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup>      | 303.15                                  | 1.54            | 0.293  |  | 328.15 | 2.73            | 0.012 |
|  | 313.15                                  | 1.53            | 0.304  | 338.15   | 2.62   | 0.012           |       |
|  | 323.15                                  | 1.52            | 0.311  |  |        |                 |       |
|  | 333.15                                  | 1.52            | 0.317  |  |        |                 |       |
| [MMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [50]  | 303.15                                  | 2.32            | 0.058  | [BMIM] <sup>+</sup> [SCN] <sup>-</sup> [61]            | 298.15 | 3.67            | 0.016 |
|  | 313.15                                  | 2.24            | 0.061  |  | 308.15 | 3.45            | 0.018 |
|  | 323.15                                  | 2.15            | 0.064  |  | 318.15 | 3.33            | 0.020 |
|  | 333.15                                  | 2.10            | 0.067  |  | 328.15 | 3.18            | 0.022 |
| [BMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [50]  | 293.15                                  | 2.00            | 0.132  | 338.15   | 3.04   | 0.024           |       |
|  | 303.15                                  | 1.93            | 0.136  | 348.15   | 2.82   | 0.026           |       |
|  | 313.15                                  | 1.89            | 0.140  | 358.15   | 2.75   | 0.027           |       |
|  | 323.15                                  | 1.82            | 0.143  | NMP [55]   | 303.15 | 1.99            | 0.152 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [33]  | 303.15                                  | 1.69            | 0.216  |  | 313.15 | 1.89            | 0.161 |
|  | 313.15                                  | 1.66            | 0.219  |  | 323.15 | 1.81            | 0.166 |
|  | 323.15                                  | 1.55            | 0.223  |  | 333.15 | 1.76            | 0.176 |
|  | 333.15                                  | 1.49            | 0.228  | NFM [53]   | 303.35 | 2.17            | 0.058 |
| [BMPYR] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [33] | 303.15                                  | 1.95            | 0.141  |  | 313.35 | 2.11            | 0.064 |
|  | 313.15                                  | 1.92            | 0.145  |  | 323.35 | 2.01            | 0.069 |
|  | 323.15                                  | 1.77            | 0.147  |  | 333.35 | 1.95            | 0.075 |
|  | 333.15                                  | 1.66            | 0.151  | DMF [54]   | 288.15 | 2.02            | 0.106 |
| [EPY] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [52]   | 303.15                                  | 2.41            | 0.070  |  | 298.15 | 1.93            | 0.120 |
|  | 313.15                                  | 2.33            | 0.074  |  | 318.15 | 1.82            | 0.149 |
|  | 323.15                                  | 2.27            | 0.076  |  | 333.15 | 1.75            | 0.169 |
|  | 333.15                                  | 2.21            | 0.079  |  |        |                 |       |

**Tabelle 7.4.3** Selektivitäten bei unendlicher Verdünnung und Kapazitäten der verschiedenen Lösungsmittel für das Trennproblem Ethanol (1) – Wasser (2)

| <b>Trennproblem: Ethanol (1) – Wasser (2)</b> |              |                   |       |   |              |                   |       |
|---|--------------|-------------------|-------|---|--------------|-------------------|-------|
| <b>Lösungsmittel</b>                          | <b>T [K]</b> | $S_{12}^{\infty}$ | $k_2$ | <b>Lösungsmittel</b>                        | <b>T [K]</b> | $S_{12}^{\infty}$ | $k_2$ |
| [BMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup>        | 303.15       | 1.11              | 1.02  | [BMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [40] | 303.15       | 0.42              | 0.294 |
|   | 313.15       | 1.12              | 1.06  |   | 313.15       | 0.47              | 0.360 |
|   | 323.15       | 1.16              | 1.15  |   | 323.15       | 0.51              | 0.410 |
|   | 333.15       | 1.24              | 1.27  |   | 333.15       | 0.55              | 0.467 |
| [HMIM] <sup>+</sup> [OTF] <sup>-</sup>        | 303.15       | 0.87              | 0.926 | [EPY] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [52]  | 303.15       | 0.68              | 0.360 |
|   | 313.15       | 0.88              | 0.971 |   | 313.15       | 0.73              | 0.422 |
|   | 323.15       | 0.87              | 1.000 |   | 323.15       | 0.76              | 0.500 |
|   | 333.15       | 0.86              | 1.042 | 1,2-Ethandiol [56]                          | 343.25       | 1.61              | 0.796 |
| [MMIM] <sup>+</sup> [BTI] <sup>-</sup> [40]   | 303.15       | 0.68              | 0.344 |   | 348.05       | 1.58              | 0.812 |
|   | 313.15       | 0.71              | 0.391 |   | 353.45       | 1.54              | 0.822 |
|   | 323.15       | 0.75              | 0.441 |   |              |                   |       |
|   | 333.15       | 0.28              | 0.490 |   |              |                   |       |

## 7.5 Experimentell ermittelte Exzessenthalpien

**Tabelle 7.5.1** Hexan (1) – [EMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1686 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0239 | 124.4                        | 0.2162 | 288.0                        |
| 0.0472 | 223.8                        | 0.3916 | 218.0                        |
| 0.0700 | 276.3                        | 0.6588 | 120.7                        |
| 0.0923 | 329.4                        | 0.8528 | 52.2                         |
| 0.1354 | 316.4                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.2** Hexan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1203 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0200 | 55.9                         | 0.3004 | 393.8                        |
| 0.0501 | 147.9                        | 0.5004 | 277.0                        |
| 0.1002 | 288.1                        | 0.7004 | 159.2                        |
| 0.1503 | 397.2                        | 0.9002 | 48.7                         |
| 0.2003 | 454.9                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.3** Methylcyclohexan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1410 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.1067 | 463.8                        | 0.4932 | 414.3                        |
| 0.2014 | 619.7                        | 0.6022 | 323.4                        |
| 0.2449 | 599.9                        | 0.6942 | 245.4                        |
| 0.2860 | 574.1                        | 0.7730 | 183.8                        |
| 0.3621 | 516.0                        | 0.8720 | 108.1                        |
| 0.4308 | 463.4                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.4** Benzol (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2339 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0498 | -98.2                        | 0.5991 | -863.7                       |
| 0.0997 | -188.6                       | 0.6992 | -829.9                       |
| 0.1495 | -283.8                       | 0.7994 | -613.1                       |
| 0.1994 | -366.2                       | 0.8495 | -470.1                       |
| 0.2992 | -529.5                       | 0.8997 | -299.5                       |
| 0.4491 | -735.8                       | 0.9498 | -147.6                       |

**Tabelle 7.5.5** Benzol (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 1548 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.1462 | -288.0                       | 0.5823 | -920.2                       |
| 0.2087 | -399.3                       | 0.6844 | -909.7                       |
| 0.2654 | -500.4                       | 0.7648 | -778.6                       |
| 0.3172 | -594.1                       | 0.8299 | -595.6                       |
| 0.3647 | -695.6                       | 0.9070 | -331.5                       |
| 0.4485 | -820.3                       | 0.9670 | -131.0                       |
| 0.5202 | -885.0                       |        |                              |

**Tabelle 7.5.6** Toluol (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1445 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0653 | -96.09                       | 0.4761 | -555.8                       |
| 0.1255 | -182.1                       | 0.5389 | -579.9                       |
| 0.1811 | -261.2                       | 0.6451 | -564.8                       |
| 0.2325 | -322.9                       | 0.7317 | -451.9                       |
| 0.2803 | -380.0                       | 0.8035 | -344.6                       |
| 0.3249 | -422.4                       | 0.8911 | -187.2                       |
| 0.4054 | -508.5                       | 0.9608 | -71.58                       |

**Tabelle 7.5.7** Aceton (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1823 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0500 | -129.9                       | 0.5998 | -1217                        |
| 0.0999 | -254.5                       | 0.6998 | -1239                        |
| 0.1499 | -384.9                       | 0.7999 | -1110                        |
| 0.1999 | -512.0                       | 0.8499 | -984.6                       |
| 0.2998 | -730.2                       | 0.8999 | -778.2                       |
| 0.4498 | -1037                        | 0.9500 | -492.5                       |

**Tabelle 7.5.8** 2-Butanon (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1652 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0508 | -122.0                       | 0.6039 | -1179                        |
| 0.1015 | -247.5                       | 0.7034 | -1208                        |
| 0.1521 | -379.0                       | 0.8026 | -1082                        |
| 0.2026 | -491.9                       | 0.8521 | -958.5                       |
| 0.3035 | -721.4                       | 0.9015 | -758.9                       |
| 0.4541 | -1002                        | 0.9508 | -470.7                       |

**Tabelle 7.5.9** Hexan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1203 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0200 | 51.9                         | 0.5004 | 367.2                        |
| 0.0501 | 146.3                        | 0.6004 | 297.4                        |
| 0.1002 | 305.4                        | 0.7003 | 213.8                        |
| 0.1503 | 434.2                        | 0.8002 | 137.3                        |
| 0.2003 | 516.7                        | 0.9001 | 65.7                         |
| 0.3003 | 527.0                        | 0.9501 | 33.5                         |
| 0.4004 | 446.9                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.10** Octan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1548 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0486 | 203.6                        | 0.3993 | 367.0                        |
| 0.0950 | 369.2                        | 0.4608 | 331.0                        |
| 0.1392 | 449.8                        | 0.5707 | 266.3                        |
| 0.1814 | 483.5                        | 0.6660 | 202.2                        |
| 0.2217 | 462.9                        | 0.7495 | 160.8                        |
| 0.2603 | 443.1                        | 0.8568 | 95.1                         |
| 0.3327 | 401.1                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.11** 1-Octen (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2158 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0504 | 168.9                        | 0.4082 | 484.4                        |
| 0.0982 | 305.1                        | 0.4700 | 429.5                        |
| 0.1437 | 426.9                        | 0.5797 | 341.0                        |
| 0.1869 | 546.7                        | 0.6742 | 258.2                        |
| 0.2281 | 596.1                        | 0.7563 | 197.3                        |
| 0.2675 | 588.4                        | 0.8613 | 114.0                        |
| 0.3409 | 543.0                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.12** Methylcyclohexan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1617 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0612 | 192.0                        | 0.4586 | 569.3                        |
| 0.1180 | 385.0                        | 0.5213 | 502.5                        |
| 0.1708 | 553.3                        | 0.6288 | 394.6                        |
| 0.2202 | 695.4                        | 0.7176 | 302.1                        |
| 0.2663 | 735.3                        | 0.7922 | 219.8                        |
| 0.3096 | 723.4                        | 0.8840 | 112.5                        |
| 0.3885 | 643.7                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.13** Benzol (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1445 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0854 | -158.1                       | 0.5482 | -879.4                       |
| 0.1608 | -291.9                       | 0.6094 | -897.3                       |
| 0.2279 | -415.3                       | 0.7082 | -862.1                       |
| 0.2880 | -502.8                       | 0.7845 | -765.5                       |
| 0.3421 | -593.2                       | 0.8452 | -576.2                       |
| 0.3912 | -681.3                       | 0.9161 | -285.6                       |
| 0.4765 | -798.2                       | 0.9704 | -88.75                       |

**Tabelle 7.5.14** Toluol (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2442 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0501 | -91.4                        | 0.6003 | -765.4                       |
| 0.1001 | -184.4                       | 0.7002 | -685.5                       |
| 0.1501 | -269.7                       | 0.8002 | -487.4                       |
| 0.2002 | -362.2                       | 0.8501 | -363.0                       |
| 0.3002 | -523.1                       | 0.9001 | -239.0                       |
| 0.4503 | -707.4                       | 0.9501 | -120.3                       |

**Tabelle 7.5.15** Ethanol (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1446 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0506 | 270.9                        | 0.4534 | 2132.7                       |
| 0.1012 | 551.5                        | 0.6033 | 2304.5                       |
| 0.1517 | 846.3                        | 0.9012 | 1074.3                       |
| 0.2022 | 1126.6                       | 0.9506 | 577.8                        |

**Tabelle 7.5.16** Aceton (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1687 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0200 | -44.8                        | 0.4996 | -998.5                       |
| 0.0499 | -105.9                       | 0.5996 | -1088.5                      |
| 0.0999 | -214.4                       | 0.6997 | -1123.3                      |
| 0.1498 | -332.8                       | 0.7998 | -1045.0                      |
| 0.1998 | -444.3                       | 0.8999 | -760.3                       |
| 0.2997 | -661.3                       | 0.9499 | -488.6                       |
| 0.3996 | -846.2                       |        |                              |

**Tabelle 7.5.17** 2-Butanon (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1755 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0200 | -52.4                        | 0.5001 | -1046.9                      |
| 0.0500 | -123.8                       | 0.6001 | -1145.0                      |
| 0.1000 | -242.0                       | 0.7001 | -1164.9                      |
| 0.1500 | -377.5                       | 0.8001 | -1067.0                      |
| 0.2001 | -502.0                       | 0.9000 | -757.6                       |
| 0.3001 | -713.3                       | 0.9500 | -478.5                       |
| 0.4001 | -900.3                       |        |                              |

**Tabelle 7.5.18** 3-Pentanon (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1687 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0503 | -103.5                       | 0.5013 | -1005.5                      |
| 0.1005 | -220.5                       | 0.6013 | -1113.0                      |
| 0.1507 | -332.4                       | 0.7011 | -1154.7                      |
| 0.2009 | -448.2                       | 0.8009 | -1042.2                      |
| 0.3011 | -653.9                       | 0.9005 | -741.5                       |
| 0.4013 | -829.0                       | 0.9503 | -454.8                       |

**Tabelle 7.5.19** Hexan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2168 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0413 | 239.0                        | 0.4186 | 206.5                        |
| 0.1199 | 316.3                        | 0.5283 | 172.8                        |
| 0.1573 | 302.0                        | 0.6269 | 132.7                        |
| 0.1936 | 287.5                        | 0.7159 | 103.9                        |
| 0.2287 | 274.1                        | 0.8344 | 61.9                         |
| 0.2958 | 248.9                        | 0.9380 | 28.6                         |
| 0.3590 | 228.2                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.20** Heptan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1547 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0200 | 74.5                         | 0.4003 | 130.4                        |
| 0.0501 | 134.5                        | 0.5003 | 110.0                        |
| 0.1001 | 176.0                        | 0.6003 | 86.5                         |
| 0.1502 | 182.2                        | 0.7003 | 63.4                         |
| 0.2002 | 174.8                        | 0.8002 | 41.3                         |
| 0.3003 | 154.8                        | 0.9001 | 20.6                         |

**Tabelle 7.5.21** Heptan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2168 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0371 | 305.3                        | 0.3915 | 255.5                        |
| 0.1085 | 348.6                        | 0.5002 | 211.5                        |
| 0.1430 | 347.6                        | 0.6002 | 171.1                        |
| 0.1766 | 337.0                        | 0.6925 | 133.5                        |
| 0.2094 | 324.2                        | 0.8183 | 83.0                         |
| 0.2729 | 298.2                        | 0.9311 | 31.8                         |
| 0.3335 | 274.1                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.22** 1-Hexen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2168 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0431 | 98.1                         | 0.4292 | 177.0                        |
| 0.0845 | 185.3                        | 0.5391 | 140.2                        |
| 0.1632 | 251.9                        | 0.6370 | 112.6                        |
| 0.2004 | 240.9                        | 0.7247 | 86.0                         |
| 0.2364 | 232.1                        | 0.8404 | 52.1                         |
| 0.3049 | 212.5                        | 0.9405 | 20.4                         |
| 0.3691 | 195.8                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.23** Benzol (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1548 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0597 | -59.9                        | 0.4520 | -502.6                       |
| 0.1152 | -122.7                       | 0.5146 | -547.4                       |
| 0.1671 | -186.5                       | 0.6225 | -570.4                       |
| 0.2156 | -250.9                       | 0.7121 | -508.8                       |
| 0.2611 | -319.3                       | 0.7877 | -363.3                       |
| 0.3039 | -357.6                       | 0.8813 | -204.9                       |
| 0.3821 | -436.5                       | 0.9570 | -75.6                        |

**Tabelle 7.5.24** 1-Propanol (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1962 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0201 | 68.4                         | 0.5018 | 1572.5                       |
| 0.0503 | 174.4                        | 0.6018 | 1681.4                       |
| 0.1007 | 345.8                        | 0.7015 | 1668.5                       |
| 0.1509 | 533.1                        | 0.8012 | 1446.5                       |
| 0.2012 | 725.0                        | 0.9007 | 903.5                        |
| 0.3015 | 1064.7                       | 0.9503 | 496.8                        |
| 0.4018 | 1347.3                       |        |                              |

**Tabelle 7.5.25** Aceton (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 353.15 K und 1548 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0200 | -36.9                        | 0.4998 | -787.9                       |
| 0.0500 | -96.4                        | 0.5998 | -853.6                       |
| 0.0999 | -192.8                       | 0.6998 | -859.1                       |
| 0.1499 | -286.8                       | 0.7999 | -771.3                       |
| 0.1999 | -376.2                       | 0.8999 | -542.9                       |
| 0.2998 | -543.5                       | 0.9500 | -342.8                       |
| 0.3998 | -682.5                       |        |                              |

**Tabelle 7.5.26** 2-Butanon (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2236 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0592 | -117.9                       | 0.4498 | -810.9                       |
| 0.1143 | -232.3                       | 0.5124 | -877.0                       |
| 0.1659 | -321.7                       | 0.6205 | -957.0                       |
| 0.2141 | -422.9                       | 0.7103 | -937.4                       |
| 0.2594 | -500.6                       | 0.7863 | -872.1                       |
| 0.3020 | -565.2                       | 0.8803 | -663.8                       |
| 0.3801 | -689.4                       | 0.9567 | -337.7                       |

**Tabelle 7.5.27** 1-Hexen (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2411 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0407 | 33.7                         | 0.0987 | 85.8                         |
| 0.0604 | 48.8                         | 0.1172 | 102.3                        |
| 0.0797 | 66.6                         | 0.1353 | 117.9                        |

**Tabelle 7.5.28** Benzol (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1445 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0680 | -70.7                        | 0.4867 | -556.7                       |
| 0.1302 | -138.9                       | 0.5494 | -603.6                       |
| 0.1874 | -221.4                       | 0.6547 | -614.2                       |
| 0.2402 | -289.1                       | 0.7399 | -525.0                       |
| 0.2889 | -338.2                       | 0.8101 | -406.4                       |
| 0.3342 | -412.4                       | 0.8951 | -252.0                       |
| 0.4156 | -494.1                       | 0.9624 | -81.0                        |

**Tabelle 7.5.29** 2-Butanon (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1342 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0674 | -106.2                       | 0.4844 | -679.8                       |
| 0.1292 | -190.3                       | 0.5471 | -714.2                       |
| 0.1860 | -268.7                       | 0.6527 | -751.7                       |
| 0.2385 | -355.2                       | 0.7381 | -734.9                       |
| 0.2871 | -417.5                       | 0.8087 | -665.4                       |
| 0.3322 | -485.8                       | 0.8942 | -497.4                       |
| 0.4134 | -598.7                       | 0.9621 | -253.0                       |

**Tabelle 7.5.30** Cyclohexan (1) – [OMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1755 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0635 | 136.4                        | 0.3980 | 528.5                        |
| 0.1222 | 260.3                        | 0.4686 | 475.7                        |
| 0.1766 | 349.6                        | 0.5313 | 424.5                        |
| 0.2271 | 423.8                        | 0.6381 | 330.6                        |
| 0.2742 | 469.7                        | 0.7256 | 251.2                        |
| 0.3182 | 514.9                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.31** 1-Hexen (1) – [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2239 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0587 | 139.1                        | 0.5104 | 361.4                        |
| 0.1135 | 267.7                        | 0.6185 | 278.6                        |
| 0.1647 | 349.4                        | 0.7086 | 222.9                        |
| 0.2579 | 435.0                        | 0.7849 | 166.9                        |
| 0.3781 | 459.2                        | 0.8795 | 84.9                         |
| 0.4477 | 412.8                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.32** 1-Hepten (1) – [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2239 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0525 | 134.8                        | 0.4810 | 337.8                        |
| 0.1022 | 259.7                        | 0.5904 | 260.4                        |
| 0.1492 | 375.8                        | 0.6838 | 209.8                        |
| 0.2762 | 470.9                        | 0.7643 | 146.5                        |
| 0.3509 | 418.6                        | 0.8664 | 85.2                         |
| 0.4189 | 381.9                        | 0.9511 | 38.1                         |

**Tabelle 7.5.33** Cyclohexan (1) – [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2342 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0677 | 326.0                        | 0.4856 | 567.1                        |
| 0.1297 | 598.3                        | 0.5483 | 501.0                        |
| 0.1868 | 757.0                        | 0.6538 | 380.0                        |
| 0.2394 | 782.4                        | 0.7391 | 285.0                        |
| 0.2881 | 770.8                        | 0.8095 | 206.5                        |
| 0.3333 | 734.2                        | 0.8947 | 109.7                        |
| 0.4146 | 650.0                        | 0.9623 | 36.2                         |

**Tabelle 7.5.34** Methylcyclopentan (1) – [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2342 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0654 | 238.6                        | 0.4762 | 331.5                        |
| 0.1255 | 431.9                        | 0.5389 | 255.8                        |
| 0.1811 | 582.2                        | 0.6451 | 142.6                        |
| 0.2325 | 599.6                        | 0.7317 | 57.6                         |
| 0.2804 | 567.4                        | 0.8036 | -0.477                       |
| 0.3249 | 516.7                        | 0.8911 | -39.9                        |
| 0.4054 | 422.1                        | 0.9609 | -30.5                        |

**Tabelle 7.5.35** Benzol (1) – [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2239 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0815 | -129.4                       | 0.4639 | -758.1                       |
| 0.1541 | -260.1                       | 0.5357 | -848.1                       |
| 0.2191 | -356.2                       | 0.7758 | -732.8                       |
| 0.2777 | -460.1                       | 0.8385 | -524.8                       |
| 0.3308 | -569.6                       | 0.9121 | -293.1                       |
| 0.3792 | -646.1                       | 0.9689 | -97.1                        |

**Tabelle 7.5.36** Toluol (1) – [BMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2342 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0687 | -121.2                       | 0.4896 | -702.1                       |
| 0.1315 | -253.3                       | 0.5523 | -694.7                       |
| 0.1892 | -364.7                       | 0.6574 | -641.2                       |
| 0.2423 | -431.7                       | 0.7421 | -516.5                       |
| 0.2914 | -498.6                       | 0.8119 | -393.3                       |
| 0.3368 | -568.0                       | 0.8962 | -227.2                       |
| 0.4184 | -670.9                       | 0.9628 | -75.9                        |

**Tabelle 7.5.37** Pentan (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2135 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0699 | 111.0                        | 0.5568 | 310.1                        |
| 0.1337 | 217.7                        | 0.6615 | 234.2                        |
| 0.1921 | 293.6                        | 0.7457 | 175.0                        |
| 0.2952 | 401.5                        | 0.8147 | 129.6                        |
| 0.3410 | 438.2                        | 0.8979 | 78.1                         |
| 0.4229 | 403.5                        | 0.9635 | 33.3                         |
| 0.4942 | 355.1                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.38** Cyclohexan (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2273 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0748 | 278.2                        | 0.5124 | 694.7                        |
| 0.1423 | 509.3                        | 0.5747 | 596.7                        |
| 0.2036 | 692.4                        | 0.6776 | 452.4                        |
| 0.2594 | 840.3                        | 0.7592 | 335.3                        |
| 0.3106 | 898.5                        | 0.8255 | 244.6                        |
| 0.3575 | 892.9                        | 0.9044 | 129.5                        |
| 0.4408 | 794.0                        | 0.9660 | 36.8                         |

**Tabelle 7.5.39** Methylcyclopentan (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2375 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0722 | 142.5                        | 0.5030 | 268.4                        |
| 0.1378 | 258.6                        | 0.5654 | 179.4                        |
| 0.1975 | 363.6                        | 0.6693 | 36.8                         |
| 0.2522 | 451.0                        | 0.7522 | -54.642                      |
| 0.3025 | 502.2                        | 0.8199 | -106.1                       |
| 0.3488 | 478.7                        | 0.9011 | -128.9                       |
| 0.4315 | 377.3                        | 0.9647 | -78.9                        |

**Tabelle 7.5.40** Benzol (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 393.15 K und 2342 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0899 | -176.7                       | 0.5622 | -1053.9                      |
| 0.1686 | -362.9                       | 0.6228 | -1102.2                      |
| 0.2380 | -504.9                       | 0.7198 | -985.6                       |
| 0.2998 | -607.1                       | 0.7939 | -796.8                       |
| 0.3550 | -740.4                       | 0.8525 | -588.6                       |
| 0.4047 | -833.2                       | 0.9204 | -307.3                       |
| 0.4906 | -950.9                       | 0.9720 | -103.0                       |

**Tabelle 7.5.41** Toluol (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2342 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0759 | -153.2                       | 0.5165 | -832.5                       |
| 0.1443 | -294.5                       | 0.5787 | -848.9                       |
| 0.2063 | -404.7                       | 0.6812 | -785.8                       |
| 0.2626 | -507.2                       | 0.7622 | -633.4                       |
| 0.3140 | -605.7                       | 0.8278 | -469.8                       |
| 0.3612 | -689.6                       | 0.9058 | -269.0                       |
| 0.4448 | -789.2                       | 0.9665 | -108.2                       |

**Tabelle 7.5.42** 2-Butanon (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 413.15 K und 2997 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.1060 | -217.2                       | 0.4894 | -875.8                       |
| 0.1679 | -343.3                       | 0.6217 | -985.7                       |
| 0.2500 | -511.0                       | 0.7931 | -901.0                       |
| 0.3215 | -633.8                       | 0.8995 | -652.5                       |
| 0.4035 | -766.3                       |        |                              |

**Tabelle 7.5.43** Hexan (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 1720 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0670 | 123.3                        | 0.2859 | 479.0                        |
| 0.1285 | 240.3                        | 0.3309 | 487.1                        |
| 0.1852 | 337.6                        | 0.4830 | 386.7                        |
| 0.2375 | 420.4                        | 0.6514 | 263.3                        |

**Tabelle 7.5.44** Pentan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2308 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0165 | 78.2                         | 0.0648 | 154.2                        |
| 0.0328 | 128.0                        | 0.0805 | 158.9                        |
| 0.0489 | 144.0                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.45** Hexan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2411 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0171 | 31.383                       | 0.0671 | 144.412                      |
| 0.0340 | 67.986                       | 0.0833 | 172.695                      |
| 0.0507 | 110.476                      | 0.1150 | 201.120                      |

**Tabelle 7.5.46** 1-Hepten (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2928 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0135 | 50.1                         | 0.0533 | 113.0                        |
| 0.0268 | 84.7                         | 0.0664 | 125.6                        |
| 0.0401 | 102.4                        |        |                              |

**Tabelle 7.5.47** Thiophen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2997 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0695 | -108.5                       | 0.3764 | -599.2                       |
| 0.1127 | -183.7                       | 0.5085 | -750.1                       |
| 0.1735 | -292.0                       | 0.7071 | -744.1                       |
| 0.2298 | -384.7                       | 0.8492 | -393.1                       |
| 0.2987 | -489.0                       |        |                              |

**Tabelle 7.5.48** Pentan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2308 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0194 | 24.1                         | 0.0756 | 138.1                        |
| 0.0385 | 56.1                         | 0.0936 | 182.9                        |
| 0.0572 | 94.1                         | 0.1287 | 246.1                        |

**Tabelle 7.5.49** 1-Hexen (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2411 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0179 | 23.7                         | 0.0701 | 114.7                        |
| 0.0356 | 52.0                         | 0.0869 | 153.1                        |
| 0.0530 | 82.4                         |        |                              |

**Tabelle 7.5.50** 1-Octen (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2997 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0426 | 97.2                         | 0.2648 | 23.2                         |
| 0.0705 | 109.9                        | 0.3817 | -44.3                        |
| 0.1113 | 109.6                        | 0.5902 | -154.3                       |
| 0.1511 | 88.5                         | 0.7707 | -179.5                       |
| 0.2027 | 57.4                         |        |                              |

**Tabelle 7.5.51** Benzol (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2997 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0249 | -30.9                        | 0.1597 | -199.9                       |
| 0.0490 | -62.9                        | 0.2378 | -300.6                       |
| 0.0724 | -92.0                        | 0.3408 | -423.6                       |
| 0.0952 | -120.4                       | 0.5972 | -578.6                       |
| 0.1173 | -145.1                       |        |                              |

**Tabelle 7.5.52** Toluol (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2997 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0209 | -28.0                        | 0.1371 | -163.7                       |
| 0.0413 | -56.5                        | 0.2069 | -213.2                       |
| 0.0808 | -105.4                       | 0.3018 | -263.6                       |
| 0.1000 | -127.8                       | 0.5534 | -295.8                       |

**Tabelle 7.5.53** Thiophen (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei 363.15 K und 2997 kPa

| $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] | $x_1$  | $h^E$ [J·mol <sup>-1</sup> ] |
|--------|------------------------------|--------|------------------------------|
| 0.0810 | -134.0                       | 0.4161 | -684.5                       |
| 0.1305 | -224.8                       | 0.5499 | -828.6                       |
| 0.1986 | -345.4                       | 0.7403 | -797.4                       |
| 0.2605 | -452.3                       | 0.8693 | -470.1                       |
| 0.3347 | -550.7                       |        |                              |

## 7.6 Experimentell ermittelte Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

**Tabelle 7.6.1** Octan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 353.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00646 | 3.150     | 0.03231 | 13.53     |
| 0.01342 | 6.069     | 0.04981 | 19.79     |
| 0.01939 | 8.613     |         |           |

**Tabelle 7.6.2** Nonan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 353.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00468 | 1.462     | 0.01445 | 3.962     |
| 0.00959 | 2.732     | 0.02619 | 6.736     |

**Tabelle 7.6.3** 1-Octen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01069 | 4.741     | 0.04186 | 17.07     |
| 0.01856 | 7.939     | 0.06352 | 24.72     |
| 0.02741 | 11.54     | 0.09406 | 33.87     |

**Tabelle 7.6.4** Toluol (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.02449 | 1.823     | 0.10096 | 7.667     |
| 0.03404 | 2.541     | 0.11656 | 8.897     |
| 0.04083 | 3.077     | 0.16165 | 12.47     |
| 0.05281 | 4.010     | 0.22099 | 17.24     |
| 0.06564 | 4.953     | 0.31513 | 24.99     |
| 0.07725 | 5.856     | 0.44850 | 36.03     |
| 0.08988 | 6.804     | 0.63056 | 49.56     |

**Tabelle 7.6.5** Hexan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 353.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01124 | 9.561     | 0.08387 | 66.92     |
| 0.02433 | 20.22     | 0.13800 | 102.6     |
| 0.04358 | 35.92     | 0.19440 | 133.0     |
| 0.05780 | 46.98     |         |           |

**Tabelle 7.6.6** Wasser (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 353.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.10158 | 12.18     | 0.29712 | 33.62     |
| 0.17077 | 20.02     | 0.39965 | 43.08     |
| 0.21219 | 24.66     |         |           |

**Tabelle 7.6.7** Hexan (1) – [OMIM]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 353.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01542 | 9.398     | 0.08932 | 50.66     |
| 0.03365 | 19.96     | 0.15951 | 86.09     |
| 0.05133 | 30.07     | 0.22573 | 114.4     |
| 0.07040 | 40.38     | 0.30499 | 139.8     |

**Tabelle 7.6.8** Hexan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00355 | 15.79     | 0.01949 | 79.76     |
| 0.00754 | 32.19     | 0.03099 | 117.7     |
| 0.01329 | 55.99     | 0.04670 | 165.7     |

**Tabelle 7.6.9** 2,2,4-Trimethylpentan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00517 | 11.86     | 0.01842 | 41.89     |
| 0.00979 | 22.61     | 0.03102 | 65.21     |
| 0.01388 | 31.84     |         |           |

**Tabelle 7.6.10** Decan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00397 | 2.000     | 0.01225 | 5.424     |
| 0.00800 | 3.923     | 0.02220 | 6.202     |

**Tabelle 7.6.11** 1-Hexen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00894 | 22.54     | 0.04471 | 102.9     |
| 0.01714 | 41.27     | 0.05172 | 118.0     |
| 0.02483 | 59.44     | 0.06010 | 134.7     |
| 0.03054 | 72.19     | 0.06871 | 150.7     |
| 0.03837 | 89.35     | 0.08521 | 180.9     |

**Tabelle 7.6.12** 1-Nonen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00458 | 2.599     | 0.02448 | 12.390    |
| 0.01000 | 5.645     | 0.03925 | 16.340    |
| 0.01493 | 8.276     |         |           |

**Tabelle 7.6.13** 1-Decen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00319 | 1.132     | 0.01742 | 5.432     |
| 0.00824 | 2.809     | 0.02060 | 6.145     |
| 0.01133 | 3.711     | 0.02720 | 6.989     |
| 0.01441 | 4.613     |         |           |

**Tabelle 7.6.14** Cyclohexan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00522 | 4.710     | 0.04738 | 39.22     |
| 0.01117 | 9.894     | 0.05390 | 44.31     |
| 0.01741 | 15.10     | 0.06303 | 51.05     |
| 0.02374 | 20.34     | 0.09558 | 73.30     |
| 0.03625 | 30.37     | 0.13977 | 99.50     |
| 0.04179 | 34.65     |         |           |

**Tabelle 7.6.15** 1-Hexen (1) – [OMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01690 | 16.19     | 0.11484 | 97.75     |
| 0.03401 | 32.08     | 0.13064 | 109.0     |
| 0.05190 | 48.14     | 0.14603 | 119.8     |
| 0.06770 | 61.56     | 0.17500 | 138.3     |
| 0.08269 | 73.69     | 0.22234 | 165.6     |
| 0.09856 | 85.15     | 0.29643 | 198.8     |

**Tabelle 7.6.16** 1-Octen (1) – [OMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00630 | 1.672     | 0.06383 | 14.40     |
| 0.01760 | 4.396     | 0.07109 | 15.73     |
| 0.02897 | 7.095     | 0.08520 | 18.41     |
| 0.03775 | 8.964     | 0.11224 | 23.09     |
| 0.04510 | 10.60     | 0.16180 | 30.24     |
| 0.05327 | 12.22     |         |           |

**Tabelle 7.6.17** 1-Nonen (1) – [OMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00468 | 0.7847    | 0.03722 | 5.253     |
| 0.00957 | 1.584     | 0.04601 | 6.314     |
| 0.01415 | 2.209     | 0.05900 | 7.760     |
| 0.01895 | 2.885     | 0.08087 | 9.928     |
| 0.02347 | 3.476     | 0.12452 | 13.45     |
| 0.02809 | 4.087     |         |           |

**Tabelle 7.6.18** Hexan (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01439 | 15.63     | 0.09822 | 100.3     |
| 0.02945 | 31.14     | 0.10989 | 110.7     |
| 0.04483 | 47.01     | 0.11787 | 117.7     |
| 0.05925 | 62.27     | 0.14565 | 141.0     |
| 0.07198 | 75.19     | 0.19133 | 172.8     |
| 0.08577 | 88.54     |         |           |

**Tabelle 7.6.19** Octan (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00697 | 2.534     | 0.03779 | 13.09     |
| 0.01303 | 4.756     | 0.04357 | 14.91     |
| 0.01940 | 6.936     | 0.04958 | 16.91     |
| 0.02499 | 8.888     | 0.06105 | 20.26     |
| 0.03113 | 11.01     | 0.08273 | 26.05     |

**Tabelle 7.6.20** Decan (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00495 | 0.6282    | 0.02942 | 3.412     |
| 0.00999 | 1.249     | 0.03434 | 3.869     |
| 0.01489 | 1.818     | 0.03928 | 4.319     |
| 0.01974 | 2.375     | 0.04889 | 5.177     |
| 0.02460 | 2.899     |         |           |

**Tabelle 7.6.21** 1-Octen (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00681 | 2.007     | 0.04629 | 12.22     |
| 0.01338 | 3.787     | 0.05224 | 13.65     |
| 0.02018 | 5.590     | 0.06440 | 16.46     |
| 0.02625 | 7.209     | 0.09062 | 22.11     |
| 0.03314 | 8.990     | 0.14137 | 31.58     |
| 0.04027 | 10.79     |         |           |

**Tabelle 7.6.22** Cyclohexan (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00854 | 4.669     | 0.05486 | 29.53     |
| 0.01695 | 9.334     | 0.06782 | 35.99     |
| 0.02430 | 13.27     | 0.08001 | 42.07     |
| 0.03242 | 17.66     | 0.10591 | 54.84     |
| 0.04009 | 21.79     | 0.16442 | 81.44     |
| 0.04797 | 25.94     | 0.26548 | 119.2     |

**Tabelle 7.6.23** Cyclohexen (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01142 | 4.123     | 0.07917 | 27.38     |
| 0.02524 | 8.923     | 0.08963 | 30.92     |
| 0.03354 | 11.91     | 0.11011 | 37.94     |
| 0.04562 | 16.07     | 0.14996 | 50.90     |
| 0.05759 | 20.14     | 0.21960 | 72.58     |
| 0.06868 | 23.91     | 0.32063 | 100.3     |

**Tabelle 7.6.24** Benzol (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01668 | 1.762     | 0.14177 | 15.98     |
| 0.03454 | 3.663     | 0.19558 | 22.62     |
| 0.04865 | 5.155     | 0.27908 | 33.97     |
| 0.06033 | 6.479     | 0.39314 | 51.45     |
| 0.07286 | 7.848     | 0.53496 | 77.30     |
| 0.08818 | 9.602     | 0.70556 | 113.4     |
| 0.10433 | 11.53     | 0.81478 | 132.3     |
| 0.11850 | 13.20     |         |           |

**Tabelle 7.6.25** Toluol (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01119 | 0.685     | 0.08524 | 5.087     |
| 0.02233 | 1.332     | 0.10764 | 6.418     |
| 0.03008 | 1.817     | 0.14771 | 8.881     |
| 0.04553 | 2.727     | 0.23111 | 14.46     |
| 0.05869 | 3.502     | 0.34548 | 22.67     |
| 0.06766 | 4.020     | 0.49008 | 34.06     |
| 0.07643 | 4.561     | 0.66644 | 47.74     |

**Tabelle 7.6.26** Wasser (1) – [HMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.06535 | 12.12     | 0.26902 | 47.48     |
| 0.12477 | 22.92     | 0.31783 | 55.00     |
| 0.16601 | 30.42     | 0.35791 | 60.65     |
| 0.18937 | 34.34     | 0.40563 | 66.71     |
| 0.23735 | 42.38     |         |           |

**Tabelle 7.6.27** Hexan (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01037 | 8.652     | 0.09711 | 75.47     |
| 0.02723 | 22.61     | 0.10599 | 81.64     |
| 0.04278 | 35.09     | 0.11681 | 88.93     |
| 0.06002 | 48.23     | 0.14865 | 110.6     |
| 0.07731 | 61.11     | 0.20285 | 142.8     |
| 0.08742 | 68.52     | 0.28305 | 181.4     |

**Tabelle 7.6.28** Octan (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00996 | 2.262     | 0.06595 | 14.73     |
| 0.01705 | 4.019     | 0.07427 | 16.43     |
| 0.02729 | 6.425     | 0.08721 | 18.91     |
| 0.03660 | 8.479     | 0.11450 | 23.63     |
| 0.04697 | 10.76     | 0.16670 | 30.85     |
| 0.05709 | 12.90     |         |           |

**Tabelle 7.6.29** 1-Hexen (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01138 | 7.770     | 0.10402 | 66.36     |
| 0.02698 | 17.76     | 0.11435 | 72.45     |
| 0.04498 | 29.00     | 0.12704 | 79.86     |
| 0.06691 | 43.28     | 0.18068 | 110.6     |
| 0.08087 | 52.22     | 0.24530 | 145.5     |
| 0.09296 | 59.54     | 0.34262 | 190.2     |

**Tabelle 7.6.30** 1-Octen (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00939 | 1.889     | 0.07478 | 13.72     |
| 0.01921 | 3.836     | 0.08453 | 15.21     |
| 0.03122 | 6.060     | 0.10130 | 17.82     |
| 0.04338 | 8.235     | 0.13026 | 21.98     |
| 0.05304 | 9.909     | 0.18380 | 28.81     |
| 0.06431 | 11.93     | 0.27370 | 37.44     |

**Tabelle 7.6.31** Cyclohexan (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.02761 | 10.65     | 0.09747 | 37.39     |
| 0.04509 | 17.33     | 0.10689 | 40.87     |
| 0.05706 | 21.89     | 0.12684 | 48.05     |
| 0.06622 | 25.51     | 0.16922 | 62.66     |
| 0.07839 | 30.28     | 0.23531 | 84.16     |
| 0.08860 | 34.09     | 0.33468 | 111.5     |

**Tabelle 7.6.32** Methylcyclohexan (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00935 | 2.639     | 0.07662 | 20.25     |
| 0.02071 | 5.703     | 0.08680 | 22.79     |
| 0.03172 | 8.633     | 0.10637 | 27.62     |
| 0.04014 | 10.81     | 0.14242 | 36.02     |
| 0.04897 | 13.21     | 0.20452 | 48.92     |
| 0.05977 | 15.97     | 0.30180 | 65.50     |

**Tabelle 7.6.33** Benzol (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01908 | 1.761     | 0.16085 | 16.04     |
| 0.03661 | 3.375     | 0.21722 | 22.58     |
| 0.05232 | 4.933     | 0.30534 | 33.68     |
| 0.07069 | 6.665     | 0.42256 | 50.88     |
| 0.08463 | 8.046     | 0.56340 | 76.17     |
| 0.10234 | 9.863     | 0.72717 | 111.1     |
| 0.12054 | 11.73     | 0.82950 | 129.6     |
| 0.13666 | 13.42     | 0.88418 | 134.7     |

**Tabelle 7.6.34** Toluol (1) – [OMPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01620 | 0.7956    | 0.13703 | 7.123     |
| 0.02879 | 1.435     | 0.18871 | 10.05     |
| 0.04439 | 2.212     | 0.27187 | 15.09     |
| 0.05588 | 2.813     | 0.38533 | 22.70     |
| 0.07075 | 3.571     | 0.52552 | 33.33     |
| 0.08502 | 4.301     | 0.69437 | 46.52     |
| 0.09866 | 5.008     | 0.80456 | 52.65     |
| 0.11190 | 5.738     |         |           |

**Tabelle 7.6.35** Hexan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00100 | 12.09     | 0.00894 | 91.68     |
| 0.00283 | 31.05     | 0.01005 | 102.9     |
| 0.00425 | 44.79     | 0.01131 | 115.5     |
| 0.00621 | 63.32     | 0.01357 | 138.0     |
| 0.00761 | 78.27     | 0.01929 | 175.7     |

**Tabelle 7.6.36** Octan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00147 | 8.209     | 0.00589 | 28.27     |
| 0.00295 | 15.56     | 0.00775 | 32.37     |
| 0.00464 | 23.23     |         |           |

**Tabelle 7.6.37** 1-Hexen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00295 | 19.33     | 0.01517 | 84.58     |
| 0.00505 | 31.27     | 0.01814 | 99.48     |
| 0.00730 | 43.32     | 0.02070 | 112.6     |
| 0.01031 | 58.67     | 0.02350 | 127.3     |
| 0.01271 | 71.41     | 0.03190 | 167.3     |

**Tabelle 7.6.38** 1-Octen (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00245 | 6.624     | 0.01146 | 28.83     |
| 0.00495 | 13.09     | 0.01347 | 32.93     |
| 0.00758 | 19.71     | 0.01574 | 36.47     |
| 0.00958 | 24.51     |         |           |

**Tabelle 7.6.39** Cyclohexan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00227 | 11.36     | 0.01612 | 62.61     |
| 0.00515 | 22.43     | 0.01901 | 72.35     |
| 0.00814 | 33.68     | 0.02139 | 79.73     |
| 0.01099 | 44.37     | 0.02677 | 96.25     |
| 0.01376 | 54.07     | 0.03708 | 124.2     |

**Tabelle 7.6.40** Methylcyclohexan (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00264 | 8.621     | 0.01721 | 51.25     |
| 0.00557 | 17.78     | 0.01991 | 57.56     |
| 0.00855 | 26.86     | 0.02254 | 63.72     |
| 0.01140 | 35.31     | 0.02878 | 71.87     |
| 0.01429 | 43.46     |         |           |

**Tabelle 7.6.41** Benzol (1) – [BMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00963 | 2.671     | 0.06912 | 20.78     |
| 0.01901 | 5.437     | 0.08476 | 25.58     |
| 0.02568 | 7.464     | 0.11793 | 35.61     |
| 0.03459 | 10.20     | 0.17533 | 52.21     |
| 0.04267 | 12.74     | 0.26303 | 76.26     |
| 0.05212 | 15.61     | 0.38860 | 107.33    |
| 0.06104 | 18.36     |         |           |

**Tabelle 7.6.42** Hexan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00348 | 13.51     | 0.02098 | 84.14     |
| 0.00621 | 25.21     | 0.02426 | 95.65     |
| 0.01097 | 44.54     | 0.02725 | 106.2     |
| 0.01333 | 54.20     | 0.03036 | 116.7     |
| 0.01804 | 72.94     | 0.04165 | 150.9     |

**Tabelle 7.6.43** Octan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00388 | 5.390     | 0.01789 | 22.32     |
| 0.00794 | 10.46     | 0.02051 | 25.05     |
| 0.01033 | 13.61     | 0.02314 | 27.75     |
| 0.01289 | 16.63     | 0.02875 | 32.46     |
| 0.01541 | 19.54     |         |           |

**Tabelle 7.6.44** 1-Octen (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00359 | 3.381     | 0.02380 | 21.30     |
| 0.00821 | 7.757     | 0.02689 | 23.61     |
| 0.01296 | 12.15     | 0.02994 | 25.89     |
| 0.01782 | 16.34     | 0.03617 | 30.25     |
| 0.02079 | 18.86     | 0.05303 | 38.17     |

**Tabelle 7.6.45** Cyclohexan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00492 | 8.099     | 0.02988 | 47.69     |
| 0.01044 | 17.16     | 0.03458 | 53.98     |
| 0.01535 | 25.22     | 0.04003 | 61.06     |
| 0.02012 | 32.90     | 0.05114 | 74.93     |
| 0.02501 | 40.36     | 0.07361 | 100.6     |

**Tabelle 7.6.46** Methylcyclohexan (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00291 | 4.125     | 0.02462 | 31.01     |
| 0.00724 | 9.778     | 0.02786 | 34.60     |
| 0.00997 | 13.34     | 0.03116 | 38.07     |
| 0.01466 | 19.44     | 0.03919 | 46.07     |
| 0.01957 | 25.20     | 0.05994 | 64.73     |

**Tabelle 7.6.47** Cyclohexen (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.00560 | 4.768     | 0.04130 | 34.76     |
| 0.01195 | 10.34     | 0.04727 | 39.40     |
| 0.01833 | 15.77     | 0.06015 | 49.21     |
| 0.02462 | 21.17     | 0.08870 | 69.66     |
| 0.02937 | 25.19     | 0.13984 | 100.7     |
| 0.03529 | 29.77     |         |           |

**Tabelle 7.6.48** Benzol (1) – [HMIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (2) bei einer Temperatur von 363.15 K

| $x_1$   | $P$ [kPa] | $x_1$   | $P$ [kPa] |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 0.01308 | 2.940     | 0.08784 | 19.12     |
| 0.02413 | 5.275     | 0.11080 | 24.08     |
| 0.03630 | 7.855     | 0.15495 | 33.53     |
| 0.04883 | 10.55     | 0.21903 | 47.47     |
| 0.05787 | 12.40     | 0.31240 | 67.68     |
| 0.06944 | 15.08     | 0.44081 | 94.62     |
| 0.07861 | 17.10     |         |           |

## 7.7 Experimentell ermittelte Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

**Tabelle 7.7.1** Konoden für das System Cyclopentan (1) – Benzol (2) – [BMIM]<sup>+</sup>[OTF]<sup>-</sup> (3) bei einer Temperatur von 295.15 K ermittelt mit <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie

| Phase angereichert mit Cyclopentan |        |   | Phase angereichert mit ionischer Flüssigkeit |        |        | Verteilungskoeffizient | Selektivität |
|------------------------------------|--------|---|--|--------|--------|------------------------|--------------|
| Molenbruch                         |        |   |  |        |        |                        |              |
| 1                                  | 2      | 3 | 1  | 2      | 3      |                        |              |
| 0.9631                             | 0.0369 | – | 0.1071                                       | 0.0423 | 0.8506 | 1.146                  | 10.31        |
| 0.9207                             | 0.0793 | – | 0.1042                                       | 0.0875 | 0.8083 | 1.103                  | 9.75         |
| 0.8864                             | 0.1136 | – | 0.1013                                       | 0.1217 | 0.7770 | 1.072                  | 9.37         |
| 0.8994                             | 0.1006 | – | 0.1063                                       | 0.1129 | 0.7808 | 1.122                  | 9.50         |
| 0.8232                             | 0.1768 | – | 0.0985                                       | 0.1779 | 0.7236 | 1.006                  | 8.41         |
| 0.7581                             | 0.2419 | – | 0.1009                                       | 0.2320 | 0.6671 | 0.959                  | 7.21         |
| 0.6038                             | 0.3962 | – | 0.0916                                       | 0.3398 | 0.5686 | 0.858                  | 5.65         |
| 0.4122                             | 0.5878 | – | 0.0790                                       | 0.4608 | 0.4602 | 0.784                  | 4.09         |
| 0.3896                             | 0.6104 | – | 0.0751                                       | 0.4742 | 0.4507 | 0.777                  | 4.03         |
| 0.3647                             | 0.6353 | – | 0.0705                                       | 0.4927 | 0.4369 | 0.775                  | 4.01         |
| 0.3226                             | 0.6774 | – | 0.0696                                       | 0.5249 | 0.4054 | 0.775                  | 3.59         |
| 0.2654                             | 0.7346 | – | 0.0616                                       | 0.5500 | 0.3884 | 0.749                  | 3.23         |

**Tabelle 7.7.2** Konoden für das System Heptan (1) – Toluol (2) – [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) bei einer Temperatur von 294.75 K ermittelt mit GC und <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie

| Phase angereichert mit Heptan |        |   | Phase angereichert mit ionischer Flüssigkeit |        |        | Verteilungskoeffizient | Selektivität |
|-------------------------------|--------|---|--|--------|--------|------------------------|--------------|
| Molenbruch                    |        |   |  |        |        |                        |              |
| 1                             | 2      | 3 | 1  | 2      | 3      |                        |              |
| 0.9732                        | 0.0268 | – | 0.1565                                       | 0.0507 | 0.7928 | 1.892                  | 11.77        |
| 0.9466                        | 0.0534 | – | 0.1553                                       | 0.0923 | 0.7524 | 1.727                  | 10.52        |
| 0.8869                        | 0.1131 | – | 0.1406                                       | 0.1790 | 0.6804 | 1.583                  | 9.99         |
| 0.8068                        | 0.1932 | – | 0.1175                                       | 0.2897 | 0.5928 | 1.499                  | 10.29        |
| 0.1019                        | 0.8981 | – | 0.0434                                       | 0.7832 | 0.1734 | 0.872                  | 2.05         |
| 0.0716                        | 0.9284 | – | 0.0312                                       | 0.8063 | 0.1625 | 0.868                  | 1.99         |
| 0.0307                        | 0.9693 | – | 0.0162                                       | 0.8364 | 0.1474 | 0.863                  | 1.63         |
| 0.0180                        | 0.9820 | – | 0.0092                                       | 0.8459 | 0.1449 | 0.861                  | 1.68         |
| 0.0062                        | 0.9938 | – | 0.0031                                       | 0.8571 | 0.1398 | 0.862                  | 1.72         |

**Tabelle 7.7.3** Konoden für das System Heptan (1) – Toluol (2) – [MOPYR]<sup>+</sup>[BTI]<sup>-</sup> (3) bei einer Temperatur von 295.15 K ermittelt mit GC und HPLC

| Phase angereichert mit Heptan |        |   | Phase angereichert mit ionischer Flüssigkeit |        |        | Verteilungskoeffizient | Selektivität |
|-------------------------------|--------|---|--|--------|--------|------------------------|--------------|
| Molenbruch                    |        |   |  |        |        |                        |              |
| 1                             | 2      | 3 | 1  | 2      | 3      |                        |              |
| 0.9444                        | 0.0556 | – | 0.0850                                       | 0.0843 | 0.8307 | 1.516                  | 16.85        |
| 0.7383                        | 0.2617 | – | 0.0841                                       | 0.2944 | 0.6215 | 1.125                  | 9.88         |
| 0.0698                        | 0.9302 | – | 0.0334                                       | 0.7890 | 0.1776 | 0.848                  | 1.77         |
| 0.1168                        | 0.8832 | – | 0.0390                                       | 0.7215 | 0.2396 | 0.817                  | 2.45         |
| 0.2503                        | 0.7497 | – | 0.0556                                       | 0.6662 | 0.2783 | 0.889                  | 4.00         |
| 0.2944                        | 0.7056 | – | 0.0755                                       | 0.5974 | 0.3271 | 0.847                  | 3.30         |
| 0.3258                        | 0.6742 | – | 0.0805                                       | 0.6062 | 0.3133 | 0.899                  | 3.64         |
| 0.9649                        | 0.0351 | – | 0.0837                                       | 0.0538 | 0.8626 | 1.533                  | 17.68        |
| 0.1864                        | 0.8136 | – | 0.0597                                       | 0.6770 | 0.2632 | 0.832                  | 2.60         |
| 0.9253                        | 0.0747 | – | 0.1025                                       | 0.1007 | 0.7969 | 1.347                  | 12.16        |
| 0.1639                        | 0.8361 | – | 0.0605                                       | 0.6992 | 0.2403 | 0.836                  | 2.26         |

## 7.8 Zur Parameteranpassung verwendete Datenbasis

**Tabelle 7.8.1** Verwendete Datenbasis für die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter von PYR mit verschiedenen Hauptgruppen

|                      | Anzahl der experimentellen Datenpunkte |       |                 | C-Atome  | Kationen          | Temperaturbereich [K] |
|----------------------|--|-------|-----------------|----------|-------------------|-----------------------|
|                      | VLE                                    | $h^E$ | $\gamma^\infty$ |          |                   |                       |
| CH <sub>2</sub>      | 53                                     | 8     | 50              | C5 – C10 | [BMPYR] – [OMPYR] | 303.15 K – 363.15 K   |
| C=C                  | 35                                     | 6     | 52              | C5 – C10 | [BMPYR] – [OMPYR] | 303.15 K – 413.15 K   |
| ACH                  | 31                                     | 17    | 8               | C6       | [BMPYR] – [OMPYR] | 303.15 K – 393.15 K   |
| ACCH <sub>2</sub>    | 29                                     | 14    | 4               | C7       | [BMPYR] – [OMPYR] | 303.15 K – 413.15 K   |
| cycl-CH <sub>2</sub> | 36                                     | 10    | 44              | C5 – C7  | [BMPYR] – [OMPYR] | 303.15 K – 363.15 K   |

**Tabelle 7.8.2** Verwendete Datenbasis für die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter von PY mit verschiedenen Hauptgruppen

|                    | Anzahl der experimentellen Datenpunkte |       |                 | C-Atome  | Kationen      | Temperaturbereich [K] |
|--------------------|--|-------|-----------------|----------|---------------|-----------------------|
|                    | VLE                                    | $h^E$ | $\gamma^\infty$ |          |               |                       |
| CH <sub>2</sub>    | 26                                     | 11    | 75              | C5 – C10 | [EPY] – [HPY] | 303.15 K – 413.15 K   |
| C=C                | 13                                     | 6     | 91              | C5 – C9  | [EPY] – [HPY] | 303.15 K – 413.15 K   |
| CH <sub>3</sub> OH | 55                                     | 14    | 20              | C1       | [EPY] – [HPY] | 303.15 K – 363.15 K   |
| CH <sub>2</sub> CO | 112                                    | 34    | 50              | C3 – C5  | [EPY] – [HPY] | 303.15 K – 363.15 K   |

**Tabelle 7.8.3** Verwendete Datenbasis für die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter von OTF mit verschiedenen Hauptgruppen

|                 | Anzahl der experimentellen Datenpunkte |       |                 | C-Atome  | Kationen        | Temperaturbereich [K] |
|-----------------|--|-------|-----------------|----------|-----------------|-----------------------|
|                 | VLE                                    | $h^E$ | $\gamma^\infty$ |          |                 |                       |
| CH <sub>2</sub> | 17                                     | 4     | 35              | C5 – C10 | [BMIM] – [OMIM] | 303.15 K – 413.15 K   |
| C=C             | 53                                     | 7     | 42              | C5 – C10 | [BMIM] – [OMIM] | 303.15 K – 413.15 K   |

**Tabelle 7.8.4** Verwendete Datenbasis für die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter von BF<sub>4</sub> mit der Hauptgruppe der Alkane

|                 | Anzahl der experimentellen Datenpunkte |       |                 | C-Atome  | Kationen        | Temperaturbereich [K] |
|-----------------|--|-------|-----------------|----------|-----------------|-----------------------|
|                 | VLE                                    | $h^E$ | $\gamma^\infty$ |          |                 |                       |
| CH <sub>2</sub> | 34                                     | 17    | 38              | C5 – C10 | [BMIM] – [HMIM] | 303.15 K – 413.15 K   |

## 7.9 Inkrementierungslisten und Gruppenwechselwirkungsparameter für Modified UNIFAC (Dortmund) und UNIFAC

**Tabelle 7.9.1** Inkrementierung der in dieser Arbeit verwendeten Hauptgruppen und der für ionische Flüssigkeiten neu eingefügten Hauptgruppen

| Hauptgruppe            | Untergruppe   | $R_k$  | $Q_k$  |
|------------------------|---|--------|--------|
| CH <sub>2</sub>        | CH <sub>3</sub>   | 0.6325 | 1.0608 |
|                        | CH <sub>2</sub>   | 0.6325 | 0.7081 |
|                        | CH  | 0.6325 | 0.3554 |
|                        | C   | 0.6325 | 0.0000 |
| C=C                    | CH <sub>2</sub> =CH                                       | 1.2832 | 1.6016 |
|                        | CH=CH   | 1.2832 | 1.2489 |
|                        | CH <sub>2</sub> =C  | 1.2832 | 1.2489 |
|                        | CH=C  | 1.2832 | 0.8962 |
|                        | C=C   | 1.2832 | 0.4582 |
| ACH                    | ACH   | 0.3763 | 0.4321 |
|                        | AC  | 0.3763 | 0.2113 |
| ACCH <sub>2</sub>      | ACCH <sub>3</sub>   | 0.9100 | 0.9490 |
|                        | ACCH <sub>2</sub>   | 0.9100 | 0.7962 |
|                        | ACCH  | 0.9100 | 0.3769 |
| OH                     | OH (p)  | 1.2302 | 0.8927 |
|                        | OH (s)  | 1.0630 | 0.8663 |
|                        | OH (t)  | 0.6895 | 0.8345 |
| CH <sub>3</sub> OH     | CH <sub>3</sub> OH  | 0.8585 | 0.9938 |
| H <sub>2</sub> O       | H <sub>2</sub> O  | 1.7334 | 2.4561 |
| CH <sub>2</sub> CO     | CH <sub>3</sub> CO  | 1.7048 | 1.6700 |
|                        | CH <sub>2</sub> CO  | 1.7048 | 1.5542 |
| cycl-CH <sub>2</sub>   | cycl-CH <sub>2</sub>                                      | 0.7136 | 0.8635 |
|                        | cycl-CH   | 0.3479 | 0.1071 |
|                        | cycl-C  | 0.3470 | 0.0000 |
| cycl-CH <sub>2</sub> O | THF   | 1.7023 | 1.8784 |
|                        | cycl-CH <sub>2</sub> O                                    | 1.4046 | 1.4000 |
|                        | Trioxan   | 1.0413 | 1.0116 |
| Imidazolium            | C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 2.4110 | 2.4090 |
|                        | C <sub>3</sub> H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> <sup>+</sup> | 1.7989 | 0.6400 |
| Pyrrolidinium          | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sup>+</sup>              | 2.7986 | 2.7744 |
| Pyridinium             | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N <sup>+</sup>              | 2.4878 | 2.4740 |
| BTI                    | BTI <sup>-</sup>  | 5.8504 | 5.7513 |
| OTF                    | OTF <sup>-</sup>  | 3.3854 | 2.0090 |
| BF <sub>4</sub>        | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>                              | 4.6200 | 1.1707 |

**Tabelle 7.9.2** Angepasste Gruppenwechselwirkungsparameter für Modified UNIFAC (Dortmund)

| Hauptgruppen    |               | Gruppenwechselwirkungsparameter |           |                             |
|-----------------|---------------|---------------------------------|-----------|-----------------------------|
| 1               | 2             | $a_{12}$ (K)                    | $b_{12}$  | $c_{12}$ (K <sup>-1</sup> ) |
|                 |               | $a_{21}$ (K)                    | $b_{21}$  | $c_{21}$ (K <sup>-1</sup> ) |
| CH <sub>2</sub> | Imidazolium   | 64.204                          | 0.10295   | 0.00047854                  |
|                 |               | 817.00                          | -0.026035 | -0.000194566                |
| CH <sub>2</sub> | Pyrrolidinium | -406.77                         | -1.3769   | 0.0056821                   |
|                 |               | 2872.6                          | 0.48746   | -0.0076983                  |

|                      |                 |         |            |              |
|----------------------|-----------------|---------|------------|--------------|
| CH <sub>2</sub>      | Pyridinium      | -403.28 | -2.2550    | -0.0025863   |
|                      |                 | 234.24  | 1.5866     | -0.0051811   |
| CH <sub>2</sub>      | BTI             | 1425.4  | -5.1928    | 0.0075167    |
|                      |                 | 204.17  | -1.0978    | 0.0030870    |
| CH <sub>2</sub>      | OTF             | 350.03  | 1.3905     | -0.017443    |
|                      |                 | 2214.6  | 0.63413    | 0.00022123   |
| CH <sub>2</sub>      | BF <sub>4</sub> | 702.86  | -2.91270   | 0.0095811    |
|                      |                 | -189.34 | 1.80980    | -0.0042777   |
| C=C                  | Imidazolium     | 312.32  | -1.7569    | 0.00045472   |
|                      |                 | -226.63 | 2.1755     | 0.0020528    |
| C=C                  | Pyrrolidinium   | 2825.8  | -2.6835    | -0.0051896   |
|                      |                 | -143.73 | 0.39098    | -0.0024641   |
| C=C                  | Pyridinium      | 1647.7  | -1.6714    | -0.009951    |
|                      |                 | -162.45 | -0.0087255 | -0.0023281   |
| C=C                  | BTI             | 598.88  | 0.22604    | -0.00031693  |
|                      |                 | -573.14 | -0.13069   | 0.010003     |
| C=C                  | OTF             | -78.177 | 0.38907    | -0.0082068   |
|                      |                 | 116.43  | -0.50883   | 0.0048832    |
| ACH                  | Imidazolium     | 841.12  | -0.026572  | 0.0058321    |
|                      |                 | 110.39  | -1.1544    | 0.00032571   |
| ACH                  | Pyrrolidinium   | -193.85 | 0.087363   | 0.010329     |
|                      |                 | 354.94  | -2.3649    | 0.0023368    |
| ACH                  | BTI             | 119.50  | -1.1438    | 0.0032359    |
|                      |                 | 610.10  | -1.9167    | 0.02612      |
| ACCH <sub>2</sub>    | Imidazolium     | 1092.5  | 0.07534    | -0.0039264   |
|                      |                 | -89.045 | 0.09188    | -0.00021175  |
| ACCH <sub>2</sub>    | Pyrrolidinium   | 2324.1  | -0.84254   | -0.0078609   |
|                      |                 | -612.5  | 0.96016    | 0.00042032   |
| ACCH <sub>2</sub>    | BTI             | 2894.6  | -0.070842  | -0.0028592   |
|                      |                 | -126.55 | 0.013127   | 0.0011824    |
| OH                   | Imidazolium     | 391.76  | -0.45975   | -0.0025387   |
|                      |                 | 938.74  | -0.15601   | 0.012388     |
| OH                   | BTI             | 99.215  | -0.91452   | 0.0016099    |
|                      |                 | 799.62  | -1.8660    | 0.0019558    |
| CH <sub>3</sub> OH   | Imidazolium     | -393.23 | 0.27731    | 0.0054360    |
|                      |                 | 3194.5  | 0.46362    | -0.010288    |
| CH <sub>3</sub> OH   | Pyridinium      | -41.325 | -3.2769    | -0.0020706   |
|                      |                 | 4499.2  | 2.2858     | -0.0001631   |
| CH <sub>3</sub> OH   | BTI             | 5.5091  | -0.15922   | 0.00082134   |
|                      |                 | 727.36  | -0.91762   | -0.00090493  |
| H <sub>2</sub> O     | Imidazolium     | 620.10  | 0.92860    | 0.00029528   |
|                      |                 | 150.31  | 0.36488    | 0.0025373    |
| H <sub>2</sub> O     | BTI             | 58.372  | -0.13521   | 0.0011873    |
|                      |                 | 275.15  | -1.0843    | -0.000049256 |
| CH <sub>2</sub> CO   | Imidazolium     | -114.27 | 0.55748    | 0.00068995   |
|                      |                 | 1749.2  | 0.54982    | -0.0026881   |
| CH <sub>2</sub> CO   | Pyridinium      | -766.00 | 2.3523     | -0.012229    |
|                      |                 | 262.33  | -1.9056    | 0.0048927    |
| CH <sub>2</sub> CO   | BTI             | 135.78  | -0.71305   | 0.0014226    |
|                      |                 | -270.75 | 0.57090    | -0.00011312  |
| cycl-CH <sub>2</sub> | Imidazolium     | 33.473  | -0.15185   | 0.0020973    |
|                      |                 | -682.86 | 2.1434     | 0.0085548    |
| cycl-CH <sub>2</sub> | Pyrrolidinium   | -745.27 | 0.18147    | 0.0047031    |
|                      |                 | 2258.7  | -1.5793    | 0.046001     |

|                        |                 |          |          |             |
|------------------------|-----------------|----------|----------|-------------|
| cycl-CH <sub>2</sub>   | BTI             | 163.66   | -0.36192 | 0.0047832   |
|                        |                 | 300.02   | -0.48012 | -0.00063582 |
| cycl-CH <sub>2</sub> O | Imidazolium     | -486.28  | 0.40164  | 0.0046834   |
|                        |                 | -320.66  | 0.38781  | -0.00070595 |
| cycl-CH <sub>2</sub> O | BTI             | 689.72   | 0.012463 | -0.0018453  |
|                        |                 | 49.52    | -1.3694  | 0.0028283   |
| Imidazolium            | BTI             | -1525.4  | 0.13812  | 0.027725    |
|                        |                 | -1374.0  | 3.0560   | 0.012304    |
| Imidazolium            | OTF             | -151.93  | 0.49197  | -0.013482   |
|                        |                 | -317.71  | -0.53634 | -0.0023631  |
| Imidazolium            | BF <sub>4</sub> | -2083.10 | 0.12213  | -0.010519   |
|                        |                 | -3977.90 | 4.6909   | 0.026013    |
| BTI                    | Pyrrolidinium   | -1147.6  | 1.0679   | 0.0070619   |
|                        |                 | 3383.4   | 0.50925  | 0.0031805   |
| BTI                    | Pyridinium      | -678.92  | 0.37521  | -0.0072179  |
|                        |                 | 2497.7   | -0.26465 | -0.0049762  |

**Tabelle 7.9.3** Inkrementierung der von Lei et al. [113] verwendeten Hauptgruppen für UNIFAC

| Hauptgruppe        | Untergruppe         | R <sub>k</sub> | Q <sub>k</sub> |
|--------------------|---------------------|----------------|----------------|
| CH <sub>2</sub>    | CH <sub>3</sub>     | 0.9011         | 0.8480         |
|                    | CH <sub>2</sub>     | 0.6744         | 0.5400         |
|                    | CH                  | 0.4469         | 0.2280         |
|                    | C                   | 0.2195         | 0.0000         |
| C=C                | CH <sub>2</sub> =CH | 1.3454         | 1.1760         |
|                    | CH=CH               | 1.1167         | 0.8670         |
|                    | CH <sub>2</sub> =C  | 1.1173         | 0.9880         |
|                    | CH=C                | 0.8886         | 0.6760         |
| ACH                | ACH                 | 0.5313         | 0.4000         |
|                    | AC                  | 0.3652         | 0.1200         |
| ACCH <sub>2</sub>  | ACCH <sub>3</sub>   | 1.2663         | 0.9680         |
|                    | ACCH <sub>2</sub>   | 1.0396         | 0.6600         |
|                    | ACCH                | 0.8121         | 0.3480         |
| OH                 | OH                  | 1.0000         | 1.2000         |
| CH <sub>3</sub> OH | CH <sub>3</sub> OH  | 1.4311         | 1.4320         |
| H <sub>2</sub> O   | H <sub>2</sub> O    | 0.9200         | 1.4000         |
| CH <sub>2</sub> CO | CH <sub>3</sub> CO  | 1.6724         | 1.4880         |
|                    | CH <sub>2</sub> CO  | 1.4457         | 1.1800         |
| [MIM][BTI]         | [MIM][BTI]          | 8.3145         | 7.3920         |
|                    | [IM][BTI]           | 7.4134         | 6.5440         |



## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Aus der Dissertation sind die auf der folgenden Seite genannten Veröffentlichungen hervorgegangen. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

Silke Nebig



## Veröffentlichungen

### Zeitschriften

- (1) Nebig, S.; Boelts, R.; Gmehling, J., Measurement of vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies ( $H^E$ ) of binary systems with 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and prediction of these properties and  $\gamma^\infty$  using modified UNIFAC (Dortmund), *Fluid Phase Equilib.*, **2007**, 258, (2), 168-178.
- (2) Nebig S., Liebert V., Gmehling J., Measurement and prediction of activity coefficients at infinite dilution ( $\gamma^\infty$ ), vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies ( $H^E$ ) of binary systems with 1,1-dialkyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide using mod. UNIFAC (Dortmund), *Fluid Phase Equilib.*, **2009**, 277, 61-67.
- (3) Nebig S., Gmehling J., Measurements of different thermodynamic properties of systems containing ionic liquids and correlation of these properties using modified UNIFAC (Dortmund), *Fluid Phase Equilib.*, **2010**, 294, 206-212.
- (4) Nebig S., Gmehling J., Prediction of phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids using modified UNIFAC, *Fluid Phase Equilib.*, **2011**, 302, 220-225.

### Poster

„Prediction of Phase Equilibria and Excess Properties for Systems with Ionic Liquids using Modified UNIFAC“

12<sup>th</sup> international conference on Properties and Phase Equilibria for Product and Process Design, 16-21 Mai 2010, Suzhou, Jiangsu, China.

### Vorträge

- (1) Silke Nebig, Ryo Kato, Prof. Dr. J. Gmehling, „Thermodynamische Eigenschaften von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten“, *Thermodynamik-Kolloquium* 2005, Frankfurt.
- (2) Silke Nebig, Prof. Dr. J. Gmehling; „Thermodynamische Eigenschaften von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten“, *Thermodynamik-Kolloquium* 2006, Dortmund.
- (3) Silke Nebig, Prof. Dr. J. Gmehling; „Experimental Determination and Prediction of Phase Equilibria for systems with Ionic Liquids“, *UNIFAC consortium-meeting* 2007, Oldenburg.
- (4) Silke Nebig, Prof. Dr. J. Gmehling, „Messung und Vorhersage thermodynamischer Eigenschaften von Systemen mit ionischen Flüssigkeiten“, *Thermodynamik-Kolloquium* 2007, Rostock.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Silke Nebig  
Geburtsdatum/ -ort: 16.11.1975 in Hannover  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

## Schulbildung

1992 – 1995 Gymnasiale Oberstufe der Integrierten Gesamtschule  
Langenhagen  
Abschluss: Abitur

## Hochschulausbildung

10/1995 – 03/1998 Physikstudium an der Universität Hannover  
04/1998 – 08/2003 Chemiestudium an der Carl von Ossietzky Universität  
Oldenburg  
09/2003 – 05/2004 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen  
Martens, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg  
11/2004 – 08/2010 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen  
Gmehling, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg

## Berufliche Tätigkeiten

11/2004 – 03/2005 Wissenschaftliche Hilfskraft in der Arbeitsgruppe  
von Prof. Dr. Jürgen Gmehling, Carl von Ossietzky  
Universität Oldenburg  
04/2005 – 10/2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe  
von Prof. Dr. Jürgen Gmehling, Carl von Ossietzky  
Universität Oldenburg  
seit 11/2009 Wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der DDBST GmbH,  
Oldenburg