Experimentelle Bestimmung und Vorhersage des Lösungsmitteleinflusses auf den Gleichgewichtsumsatz und die Kinetik der TAME-Veretherungsreaktion

Von der Fakultät für Mathematik

und Naturwissenschaften der

CARL VON OSSIETZKY universität OLDENBURG

zur Erlangung des Grades und Titels eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

angenommene

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Vincent Liebert

geb. am 18.12.1980

in Oldenburg

Gutachter:	Prof. Dr. Jürgen Gmehling
Korreferent:	apl. Prof. Dr. Axel Brehm
Tag der Disputation:	15.11.2012

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg im Zeitraum zwischen Juli 2007 und Juli 2011 unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling.

Herrn Gmehling gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, der umfangreichen wissenschaftlichen Betreuung sowie der ausgezeichneten Arbeitsbedingungen.

Herrn apl. Prof. Dr. Axel Brehm danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Ein weiterer Dank geht an den Adam-Haker-Fond und der Max-Buchner-Stiftung (Projekt-Nr. 2771), die mit ihrer finanziellen Unterstützung einen maßgeblichen Einfluss am Gelingen dieser Arbeit hatten. Weiterhin danke ich der Ineos Köln GmbH für die kostenlose Bereitstellung wichtiger Chemikalien.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises, der LTP GmbH und der DDBST GmbH für die freundliche Arbeits-atmosphäre, der guten Zusammenarbeit und der steten Hilfsbereitschaft bei experimentellen und theoretischen Aspekten bedanken. Mein besonderer Dank geht dabei an Herrn Dr. Jürgen Rarey, Herrn Rainer Bölts, Herrn Werner, Herrn Dr. Bastian Schmid, Herrn Dipl.-Chem. Torben Hector, MSc. Antje Westerholt und BSc. Eike Evers.

Mein ganz besonderer Dank gilt jedoch meiner großartigen Familie und meinen Freunden. Dabei möchte ich ganz besonders meinen Eltern, meinem Bruder und meiner Freundin danken, die mir während meiner Promotion immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden und immer an mich geglaubt haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung 1

2 TAME (*tert*-Amylmethylether) 6

2.1 Verwendung 6

2.2 Eigenschaften und Umweltaspekte tertiärer Ether 7

2.3 Rohstoffquellen 9

2.4 Industrielle Herstellung 11

2.4.1 CDTAME-Prozess 12

2.4.2 CDETHEROL-Prozess 13

2.4.3 CDISOTAME-Prozess 14

2.4.4 Ethermax-Prozess 15

2.5 Grundlagen der TAME-Veretherungsreaktion 16

2.5.1 TAME-Synthese 16

2.5.2 Katalysatoren für die TAME-Synthese 18

3 Thermodynamische Grundlagen 22

3.1 Phasengleichgewichtsbeziehung 22

3.2 Reaktionsenthalpie 23

3.3 Chemisches Gleichgewicht 26

3.4 Simultangleichgewichte 31

3.4.1 Relaxationsmethode 32

3.4.2 Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung durch Minimierung der. Gibbs'schen Enthalpie 33

3.5 Vorhersagemodelle für das reale Verhalten 34

3.5.1 Wilson-Modell 34

3.5.2 Mod. UNIFAC (Do) 36

3.5.3 VTPR 39
3.6 Lösungsmitteleinfluss 44
4 Kinetische Grundlagen 49
5 Experimentelle Ergebnisse der TAME-Reaktion 53
5.1 Analysenmethodik 53
5.1.1 Gaschromatographie 54
5.1.2 Konfiguration des GC für die TAME-Reaktion 56
5.1.3 Spritzenkalibrierung 59
5.2 Nebenprodukte 62
5.2.1 Nebenreaktionen 62
5.2.2 Spritzenkalibrierung 63
5.3 Eingesetzte Chemikalien für die TAME-Reaktion 63
5.4 TAME-Reaktion – heterogen katalysiert 64
5.4.1 Versuchsaufbau 65
5.4.2 Versuchsdurchführung 67
5.4.3 Experimentelle Ergebnisse (Gleichgewichtseinstellung) 68
5.4.4 Experimentelle Ergebnisse (Gleichgewichtsverschiebung) 71
5.5 TAME-Reaktion – homogen katalysiert 76
5.5.1 Versuchsaufbau 76
5.5.2 Versuchsdurchführung 77
5.5.3 Experimentelle Ergebnisse (Gleichgewichtsverschiebung) 78
6 Parameteranpassung 81
6.1 Wilson 81
6.1.1 Systematische Messungen 81
6.1.2 Parameteranpassung für das Wilson-Modell 83
6.2 VTPR 84

6.2.1 Datenvorbereitung 85
6.2.2 Parameteroptimierung 87
6.2.3 Auswertung und Überprüfung der Parameteroptimierung 89
7 Untersuchungen zur Lage des chemischen Gleichgewichtes 92
7.1 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_a 92
7.2 Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o und Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^o 98
8 Kinetische Untersuchungen 102
8.1 Kinetische Modelle 102
8.1.1 Literaturübersicht 102
8.1.2 Modifizierter Eley-Rideal-Mechanismus 103
8.2 Beschreibung der Kinetik unter Berücksichtigung der Realität 109
8.3 Auswertung 112
8.3.1 Berücksichtigung idealen oder realen Verhaltens im kinetischen Modell 113
8.3.2 Vergleich des mod. UNIFAC (Do)-Modells mit dem VTPR-Modell 114
8.3.2.1 TAME-Spaltung und -Synthese ohne Lösungsmittel 114
8.3.2.2 TAME-Spaltung und -Synthese in der Gegenwart von *n*-Pentan 122
8.3.2.3 TAME-Spaltung in der Gegenwart von THF 129
8.3.2.4 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Benzol 133
8.3.2.5 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Aceton 137
8.3.2.6 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Cyclohexan 141
8.3.3 Lösungsmitteleinfluss 145
9 Untersuchungen des Gleichgewichtsumsatzes 150

9.1 Vorausberechnung des Gleichgewichtsumsatzes unter Verwendung verschiedener... Modelle 150

9.2 Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes einer Reaktion unter ..... Lösungsmitteleinfluss bei zwei verschiedenen Temperaturen 153

9.3 Vergleich der Gleichgewichtsumsatzvorhersagen 158

9.3.1 TAME-Spaltung und -Synthese ohne Lösungsmittel 159

9.3.2 TAME-Spaltung und -Synthese in der Gegenwart von *n*-Pentan 160

9.3.3 TAME-Spaltung in der Gegenwart von THF 162

9.3.4 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Benzol 164

9.3.5 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Aceton 166

9.3.6 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Cyclohexan 168

9.4 Lösungsmitteleinfluss 170

10 Zusammenfassung 174

11 Summary 178

12 Literaturverzeichnis 181

13 Anhang 186

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
a	Aktivität	–
a	attraktiver Parameter der Zustandsgleichung in der Mischung	dm^6 bar mol^{-2}
a_{ii}	attraktiver Parameter der Komponente i	dm^6 bar mol^{-2}
a_{nm}	Wechselwirkungsparameter zwischen den Hauptgruppen n und m	K
a, b, c, d	Parameter zur Berechnung der Wärmekapazität	–
A,B,C	Antoine Parameter	–
b	Covolumen	–
b_{ij}	Kreuzparameter der quadratischen b-Mischungsregel	dm^3 mol^{-1}
b_{nm}	Wechselwirkungsparameter zwischen den Hauptgruppen n und m	–
B_{ii}	2. Virialkoeffizient	m^3 mol^{-1}
c	Konzentration	mol l^{-1}
c	Volumentranslationsparameter der reinen Komponente	dm^3 mol^{-1}
c_{nm}	Wechselwirkungsparameter zwischen den Hauptgruppen n und m	K^{-1}
c_p	Wärmekapazität bei konstantem Druck	J mol^{-1} K^{-1}
E_A	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
$E_T(30)$	Lösungsmittelpolarität	kcal mol^{-1}
f	Fugazität	bar
F_i	Oberflächenanteil / Molanteil der Komponente i	–
F	Zielfunktion	–
g	molare Gibbs'sche Enthalpie	J mol^{-1}
$\Delta g^{\ddagger}$	Aktivierungenthalpie	J mol^{-1}
Δg_{solv}	Solvatationsenthalpie	J mol^{-1}
G	Gibbs'sche Enthalpie	J
h	molare Enthalpie	J mol^{-1}
h	Plancksche-Konstante	J s

Symbol	Bezeichnung	Einheit
k	Geschwindigkeitskonstante	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$
k_0	präexponentieller Faktor	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$
K	Gleichgewichtskonstante	–
L, M, N	Parameter der Twu-α-Funktion	–
m_{Kat}	Katalysatormasse	g
n	Mol- bzw. Stoffmenge, Molzahl	mol
N	Avogadro-Zahl	mol^{-1}
p	Partialdruck	bar
P	Gesamtdruck	bar
Poy	Poynting Faktor	–
q_i	relative van der Waalssche Oberfläche der Komponente i	–
Q_k	relative van der Waalssche Oberfläche der Strukturgruppe k	–
r	Reaktionsgeschwindigkeit einer heterogen katalysierten Reaktion	$mol\ g_{Kat}^{-1} s^{-1}$
r_i	relatives van der Waalssches Volumen der Komponente i	–
R	allgemeine Gaskonstante	$J\ mol^{-1}\ K^{-1}$
R_k	relatives van der Waalssches Volumen der Strukturgruppe k	–
S	Entropie	$J\ K^{-1}$
S_a	freie aktive Zentren an der Katalysatoroberfläche	–
t	Zeit	s
T	absolute Temperatur	K
v	molares Volumen	$m^3\ mol^{-1}$
V	Volumen	m^3
V_i	Volumenanteil / Molanteil der Komponente i	–
V'	Volumenquotient	–
x	Molanteil in der flüssigen Phase; Molenbruch	–
X	Umsatz, Gleichgewichtsumsatz	–
X	Gruppenmolanteil	–
y	Molanteil in der Gasphase; Molenbruch	–

Griechische Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit
α	Temperaturfunktion für den Parameter a	–
γ	Aktivitätskoeffizient	–
Γ	Gruppenaktivitätskoeffizient	–
Δ	Differenzwert einer thermodynamischen Größe	–
ζ	Reaktionsort charakterisierender Parameter	–
Θ	Bedeckungsgrad	–
Θ_m	Oberflächenanteil der Gruppe m	–
ϑ	Celsius-Temperatur	°C
$\Delta\lambda_{ij}$	Wechselwirkungsparameter der Wilson-Gleichung	K
Λ	Wilson-Parameter	–
μ	chemisches Potenzial	J mol^{-1}
ν	stöchiometrischer Faktor	–
φ	Fugazitätskoeffizient	–
Ψ	Temperaturfunktion bzw. innerer Mechanismus	–

Indices, hochgestellt

Symbol	Bezeichnung
C	kombinatorischer Anteil
E	Exzessanteil
m, n	Reaktionsordnungen
rein	Reinstoff
R	Restanteil
s	Sättigungszustand
sub	Sublimation
ǂ	Übergangszustand
o	Standardzustand

Indices, tiefgestellt

Symbol	Bezeichnung
a	bezogen auf Aktivitäten
α, β, γ	Phasen
ber	berechnete Größe
B	bezogen auf die Bildungsreaktion
c	bezogen auf die kritische Größe
γ	bezogen auf Aktivitätskoeffizienten
e	Endzustand; im Gleichgewicht
exp	experimenteller Wert
g	bezogen auf die Gasphase
i, j, k, A, B, AB	Bezeichnung der Komponente
id	ideal
kr	kritische Größe
Kat	bezogen auf den Katalysator
l	bezogen auf die flüssige Phase
N	Anzahl der Datenpunkte
P	bei konstantem Druck
P^s	bezogen auf Sättigungsdampfdrücke
r	reduzierte Größe
ref	Referenzgröße
res	Restanteil
R	bezogen auf die Reaktion
T	bei konstanter Temperatur
V	bezogen auf die Verdampfung
φ	bezogen auf Fugazitätskoeffizienten
x	bezogen auf Molenbrüche
o	Standardzustand
0	Anfangszustand

Sonderzeichen

Symbol	Bezeichnung
–	partielle Größe
∞	bei unendlicher Verdünnung
I, II	Lösungsmittel I bzw. II

Abkürzungen

Symbol	Bezeichnung
Al_2O_3	Aluminiumoxid
AZD	azeotrope Daten
CDTECH	Catalytic Distillation Technologies
CuO	Kupfer(II)-oxid
DME	Dimethylether
EOS	Equation of state, Zustandsgleichung
ETBE	Ethyl-*tert*-butylether
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
GC-EOS	Group contribution equation of state, Gruppenbeitragszustandsgleichung
HPV	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht leichtsiedender Komponenten
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LLE	Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte
MeOH	Methanol
Mod. UNIFAC (Do)	Modified UNIFAC (Dortmund)
MTBE	Methyl-*tert*-butylether
ND	Anzahl Datensätze
NRTL	Non-Random Two Liquid
NV	Anzahl Datenpunkte
PR	Peng-Robinson
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong-Gruppenbeitragszustandsgleichung

Symbol	Bezeichnung
PTSA	*p*-Toluolsulfonsäure
ROZ	Research-Oktanzahl
SLE	Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte
TAME	*tert*-Amylmethylether
TAEE	*tert*-Amylethylether
UNIQUAC	Universal Quasi-Chemical
VLE	Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte
VTPR	Volumentranslatierte Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustands-gleichung
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
ZnO	Zinkoxid
2M1B	2-Methyl-1-buten
2M2B	2-Methyl-2-buten
3M1B	3-Methyl-1-buten

1 Einleitung

Die chemische Industrie ist einer der größten Wirtschaftszweige weltweit. Und obwohl diese Branche durch die Finanz- und Wirtschaftskrise in den Jahren 2008 und 2009 hohe Umsatzverluste sowie Personaldezimierungen erlitten hat, konnte sie sich rasch wieder erholen und gesteigerte Umsätze erzielen. In Deutschland befinden sich einige der global umsatzstärksten Chemiekonzerne. Dabei führt die Firma BASF das Ranking mit einem Gesamtumsatz von ca. 64 Mrd. € im Jahr 2010 an, gefolgt von der Bayer AG mit 35 Mrd. € [1] auf Rang drei. Darüber hinaus war Deutschland 2010 der größte Exporteur chemischer Erzeugnisse mit einem Gesamtumsatz von etwa 144 Mrd. €. Den zweiten Platz belegten die USA mit einem Umsatz von 129 Mrd. €. Unter alleiniger Berücksichtigung des Umsatzes eines Unternehmens können jedoch keine validen Aussagen über die Wirtschaftlichkeit einer Chemieanlage getroffen werden. Das Ziel bei der Herstellung chemischer Produkte ist stets eine Maximierung des Gewinns. Der Gewinn einer Anlage kann wie folgt beschrieben werden:

$$\text{Gewinn} = \text{Erlös} - \text{Gesamtkosten} \tag{1.1}$$

Der Erlös wird definiert als das Produkt der verkauften Produktmenge und des Produktpreises. Anhand von Abbildung 1.1 wird deutlich, dass sich die Gesamtkosten aus den fixen Kosten und den variablen Kosten [2, 3] zusammensetzen.

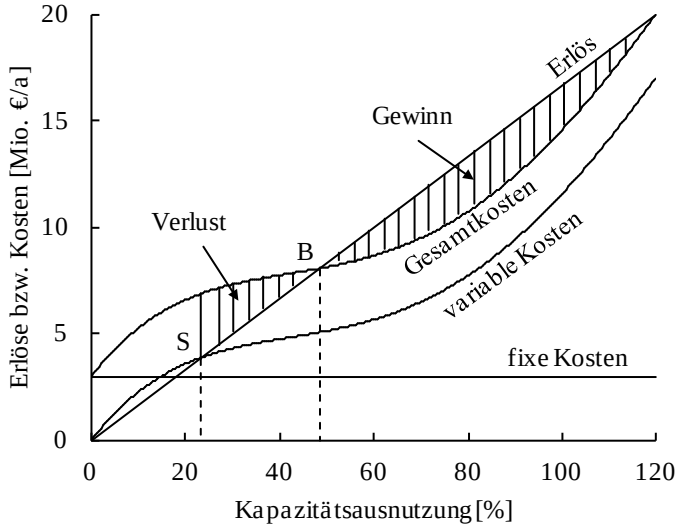

Abbildung 1.1: Kostendiagramm - Vereinfachte Darstellung der Erlöse und Kosten in Abhängigkeit der Kapazitätsausnutzung einer chemischen Anlage [2, 3].

Die fixen Kosten setzen sich in der Regel aus den Personalkosten, den Kapitalkosten, den Investitionskosten, dem Verkauf (Fracht, Vertrieb und Werbung), den Abschreibungen und den Ausgaben für Forschung und Entwicklung zusammen. Die variablen Kosten hingegen setzen sich aus den Materialkosten (Rohstoffe), den Energiekosten, dem Verkauf und evtl., je nach Anlagentyp, auch aus den Personalkosten zusammen. Der Auslastungsgrad, bei dem der Erlös gerade so hoch ist wie die Gesamtkosten wird „break-even point“ (B) genannt. Aus Abbildung 1.1 wird ersichtlich, dass die Produktionsanlage oberhalb von B Gewinne einfährt und unterhalb Verluste. Sollte der Erlös genauso hoch sein wie die variablen Kosten, ist der „shut-down point“ (S) erreicht. Ab diesem Punkt ist es günstiger die Produktionsanlage stillzulegen als weiter zu produzieren, da bei geringerer Kapazitätsausnutzung der Verlust bei weiterem Betrieb größer wäre, da die variablen Kosten ab diesem Punkt die Erlöse übertreffen.

Eine klassische Chemieanlage im industriellen Maßstab kann grundsätzlich in drei Hauptbereiche unterteilt werden. Diese Bereiche umfassen die Vorbereitung, die Reaktion und die Aufarbeitung. Unter dem Begriff der Vorbereitung werden u. a. solche Prozesse zusammengefasst, bei denen die Eduktströme auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht werden oder wo Misch-, Zerkleinerungs- und Reinigungsvorgänge vor der eigentlichen Reaktion stattfinden. Der zweite Teil der Anlage beschäftigt sich mit der eigentlichen Reaktion. Der Reaktor selbst wird oftmals als „Herz einer Chemieanlage“ [4, 5] angesehen. Neben den Materialkosten fallen ebenso Kosten für die konstante Einhaltung der Reaktionsbedingungen an und für das teilweise nötige Auffüllen bzw. Ersetzen von Katalysatormasse. Der aufwendigste Abschnitt in einer Chemieanlage ist häufig die Aufarbeitung. Diese Aufarbeitungsstufe ist meistens derart energieintensiv, dass hierbei in der Regel 60-80% [5] der Gesamtkosten anfallen. Generell werden bei der Aufarbeitung thermische Trennprozesse, wie Rektifikation, Kristallisation, Absorption, Adsorption, Extraktion und Membrantrennverfahren eingesetzt um das Multikomponentensystem aus dem Reaktor aufzutrennen. Das hergestellte Produkt wird in der gewünschten Reinheit abgetrennt, ebenso wie evtl. auftretende Nebenprodukte. Nicht umgesetzte Edukte werden dem Reaktionskreislauf wieder zugeführt und, möglicherweise auftretende inerte Komponenten können aus der Anlage ausgeschleust werden.

In der chemischen, pharmazeutischen, erdöl- und erdgasverarbeitenden Industrie ist es von entscheidender Bedeutung, dass die verschiedensten Herstellungsprozesse einer permanenten Entwicklung, Auslegung und Optimierung unterliegen, um wirtschaftlich konkurrenzfähig zu bleiben [4, 5]. Gerade für solche Prozesse, wie der kostenintensiven Aufarbeitung, wo unterschiedliche Trennoperationen zum Einsatz kommen, müssen die auftretenden Phasengleichgewichte heutzutage durch eine Vielzahl von Programmen und Modellen zuverlässig beschrieben werden. Die für die jeweilige Modellberechnung benötigten thermodynamischen Daten können dabei einer umfangreichen Stoffdatenbank wie der Dortmunder Datenbank [6], die ständig weiterentwickelt wird, entnommen werden.

In der vorliegenden Arbeit soll die reversibel verlaufende Veretherungsreaktion von Methanol und den beiden Isoamylen 2-Methyl-1-buten (2M1B) bzw. 2-Methyl-2-buten (2M2B) zu *tert*-Amylmethylether (TAME) in der Flüssigphase untersucht werden. TAME ist ein Oxygenat, welches organisch gebundenen Sauerstoff enthält, das u.a. Vergaserkraftstoffen zugesetzt wird, um deren Verbrennungsverhalten zu verbessern bzw. um deren Oktanzahl zu erhöhen. Die Herstellung von TAME ist für die Industrie von besonderem Interesse, da der Ether aus dem C_5-Schnitt, der bei der Erdölaufbereitung anfällt, synthetisiert werden kann. In der Regel wird der eingesetzte C_5-Schnitt vorbehandelt um Nebenproduktbildungen zu vermeiden und um die Produktausbeute an TAME zu erhöhen. Dazu werden die im C_5-Schnitt vorhandenen Diolefine, wie z.B. Pentadiene und Isopren, vorher abgetrennt oder selektiv zu den für die Reaktion benötigten Alkenen hydriert. Ebenso kann das nicht reaktive 3-Methyl-1-buten (3M1B) zum reaktiven 2-Methyl-2-buten isomerisiert werden. Darüber hinaus fungiert im C_5-Schnitt vorhandenes n-Pentan als Lösungsmittel, da es gegenüber der Reaktion inert ist. Es soll daher untersucht werden, ob und inwieweit der Einfluss unterschiedlicher inerter Lösungsmittel auf den Gleichgewichtsumsatz und die Geschwindigkeit (Kinetik) dieser chemischen Reaktion durch geeignete Vorhersagemodelle beschrieben werden kann. Wenn dies möglich ist, ließe sich die Reaktion optimieren. Die Aufarbeitungskosten könnten minimiert werden, da ein geeignetes Lösungsmittel, entsprechend den optimalen Reaktionsbedingungen, wie Temperatur, Lösungsmittelmenge etc., zu Beginn der Reaktion ausgewählt werden kann. Eine wirtschaftliche Fahrweise kann dann ohne kostenintensive und aufwendige Vorabexperimente umgesetzt werden. Auf diese Weise wäre es auch möglich, andere reversibel verlaufende Reaktionen, die in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels

durchgeführt werden, oder Reaktionen bei denen ein Edukt im Überschuss vorliegt, welches dann teilweise als Lösungsmittel fungiert, zu beschreiben.

Zunächst muss allerdings eine geeignete Apparatur aufgebaut werden, mit der die Reaktion zuverlässig durchgeführt werden kann. In der Literatur [7-14] wurden zwar bereits einige experimentell ermittelte Gleichgewichtsumsätze für diese Reaktion publiziert, allerdings ohne den Lösungsmitteleinfluss zu berücksichtigen. In drei Publikationen [11, 12, 15] wurde der C_5-Schnitt für die Reaktion verwendet. Zu Beginn sollen die in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnisse für die Reaktion ohne Lösungsmittel mit denen aus der Literatur verglichen werden, um die Messqualität der aufgebauten Apparatur zu bestätigen. Im Anschluss daran soll die Reaktion mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Es soll überprüft werden, ob der Lösungsmitteleinfluss auf die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze und die kinetischen Verläufe ideal oder unter Berücksichtigung der Realität beschrieben werden kann. Im realen Fall werden Aktivitäten anstelle von Molenbrüchen verwendet.

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \tag{1.2}$$

Dazu werden Aktivitätskoeffizienten γ_i benötigt, die mit Hilfe verschiedener Vorhersagemodelle ermittelt werden können. Es wird u.a. das Wilson-Modell verwendet. Dabei handelt es sich um ein g^E-Modell, welches durch die Implementierung des von Wilson [16] vorgeschlagenen Modells der lokalen Zusammensetzung für Multikomponentensysteme eingesetzt werden kann. Allerdings werden für die Beschreibung des realen Verhaltens experimentell ermittelte, binäre Phasengleichgewichtsdaten benötigt. Als zweites Modell wird die Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) [17] verwendet, um die Aktivitätskoeffizienten vorhersagen zu können. Hierbei wird das zu beschreibende System nicht als Mischung von Molekülen, sondern als Gemisch von Strukturgruppen betrachtet. Für die Anpassung der benötigten Parameter müssen daher nur die Wechselwirkungen zwischen den Strukturgruppen und nicht die binären Wechselwirkungen aller im betrachteten System vorhandenen Komponenten berücksichtigt werden. Da es weitaus weniger Strukturgruppen als Moleküle gibt, ist es so möglich mit wenigen Parametern das reale Verhalten einer Vielzahl von Systemen zu beschreiben. Zuletzt sollen die experimentellen Daten mit der modernen Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR [18, 19] vorhergesagt werden. Dabei

handelt es sich um eine Weiterentwicklung des PSRK-Modells, dessen Schwächen zum größten Teil beseitigt werden konnten.

2 TAME (*tert*-Amylmethylether)

Die in dieser Arbeit untersuchte reversibel verlaufende Veretherungsreaktion bezieht sich auf die Darstellung eines Ethers, der nach IUPAC mit 2-Methoxy-2-methylbutan bezeichnet wird. In der Literatur werden überwiegend die Schreibweisen *tert*-Amylmethylether bzw. TAME verwendet. In der vorliegenden Arbeit finden ebenfalls die beiden zuletzt genannten Schreibweisen Verwendung.

2.1 Verwendung

Generell können sauerstoffhaltige Verbindungen, sog. Oxygenate, Vergaserkraftstoffen zugesetzt werden, um deren Verbrennungsverhalten zu optimieren. Diese Komponenten, die die Klopfneigung des Ottomotors durch Erhöhung der Oktanzahl herabsetzen, werden als Antiklopfmittel bezeichnet und weisen als Reinsubstanzen Research-Oktanzahlen (ROZ) von deutlich über 100 auf. Die Einführung solcher Kraftstoffadditive war notwendig, um auf organische Bleiverbindungen in Vergaserkraftstoffen verzichten zu können. Diese bleihaltigen Komponenten, wie bspw. Tetraethylblei, besitzen toxische Eigenschaften. Deshalb wurden in Deutschland ab Mitte der 80er Jahre diese Bleiverbindungen zunächst durch einen erhöhten Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgetauscht. Aufgrund der Toxizität von Benzol wurden jedoch vermehrt Oxygenate eingesetzt [20]. Es hat sich gezeigt, dass verschiedene sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Alkohole und Ether, als Antiklopfmittel geeignet sind [21]. Allerdings ist die Verwendung von kurzkettigen Alkoholen in Ottokraftstoffen nur in einem bestimmten Maße möglich, da ihre ungünstigeren physikalischen Eigenschaften (niedriger Brennwert, hohe Wasserlöslichkeit und niedriger Dampfdruck) im Vergleich zu typischen Kraftstoffadditiven zu Problemen führen können [12]. In Ottokraftstoffen werden deshalb bevorzugt tertiäre Ether eingesetzt wie Methyl-*tert*-butylether (MTBE). Um den Bedarf an Antiklopfmittel decken zu können, und da MTBE nur in einem bestimmten Umfang produzierbar ist, werden auch höhere Homologe wie TAME eingesetzt. MTBE wird aus Isobuten des C_4-Schnitts hergestellt, welches nur in geringen Mengen, beispielsweise beim Steamcracking, anfällt. Von zunehmendem Interesse sind aber auch tertiäre Ether, die aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden können. Ausgehend vom Bioethanol können so Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) oder *tert*-Amylethylether

(TAEE) hergestellt werden. Durch zwei gültige EU-Richtlinien werden derartige Ether als Biokraftstoffzusatz subventioniert. Die Richtlinien 2003/30/EG [22] und 2003/96/EG [23] fördern zum einen den Anteil an Biokraftstoffen in Ottokraftstoffen und zum anderen existieren teilweise oder vollständige Steuerbefreiungen für den Einsatz von Biokraftstoffen in der EU.

2.2 Eigenschaften und Umweltaspekte tertiärer Ether

In Tabelle 2.1 sind wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften von drei verschiedenen tertiären Ethern dargestellt, die u.a. als Antiklopfmittel verwendet werden.

Tabelle 2.1: Physiklisch-chemische Eigenschaften von TAME, MTBE und ETBE.

	TAME [24]	**MTBE** [25]	**ETBE** [25]
CAS-Nummer	994-05-8	1634-04-4	637-92-3
Summenformel	$C_6H_{14}O$	$C_5H_{12}O$	$C_6H_{14}O$
Molare Masse	102,18 g/mol	88,15 g/mol	102,18 g/mol
Dichte (20 °C)	0,77 g/cm^3	0,74 g/cm^3	0,75 g/cm^3
Siedepunkt (1013 hPa)	86,3 °C	55,3 °C	71 °C
Dampfdruck	90 hPa (20 °C)	268 hPa (20 °C)	173 hPa (25 °C)
Wasserlöslichkeit	11 g/l (20 °C)	42 g/l (20 °C)	12 g/l (25 °C)
Wassergefährdungsklasse [WGK]	1 - schwach wassergefährdend	1 - schwach wassergefährdend	1 - schwach wassergefährdend

Die Substituierung früher verwendeter Kraftstoffadditive wie Bleialkylen, Benzol und anderen Aromaten in Vergaserkraftstoffen mit den oben genannten tertiären Ethern, wird indirekt die Freisetzung umwelt- und gesundheitsgefährdender Stoffe verringert [20]. Da organisch-gebundener Sauerstoff in die Kraftstoffe eingebracht wird, resultiert eine Verbesserung der Luftqualität, weil es zu einer Verringerung der Schadstoffemission bei dem Verbrennungsprozess kommt. Allerdings besitzen diese Ether eine geringe Geruchs- und Geschmacksschwelle, wodurch sie schon in geringen Mengen im Trinkwasser, mittels organoleptischer Methoden, nachweisbar sind. Im gelösten Zustand sind sie dann nur sehr schlecht biologisch abbaubar. Im US-Bundesstaat Kalifornien und einigen weiteren Bundesstaaten ist seit dem Jahr 2004 MTBE als Kraftstoffzusatz verboten, da eine

unterirdische Tankleckage das Trinkwasser mit MTBE verunreinigt hat [20]. Daher sind solche Ether unter dem Aspekt des Grundwasserschutzes kritisch zu bewerten und stehen seit den Zwischenfällen in den USA auch in Deutschland in der Diskussion. In der Abbildung 2.1 ist die MTBE-Problematik in Bezug auf den Grundwasserschutz graphisch dargestellt.

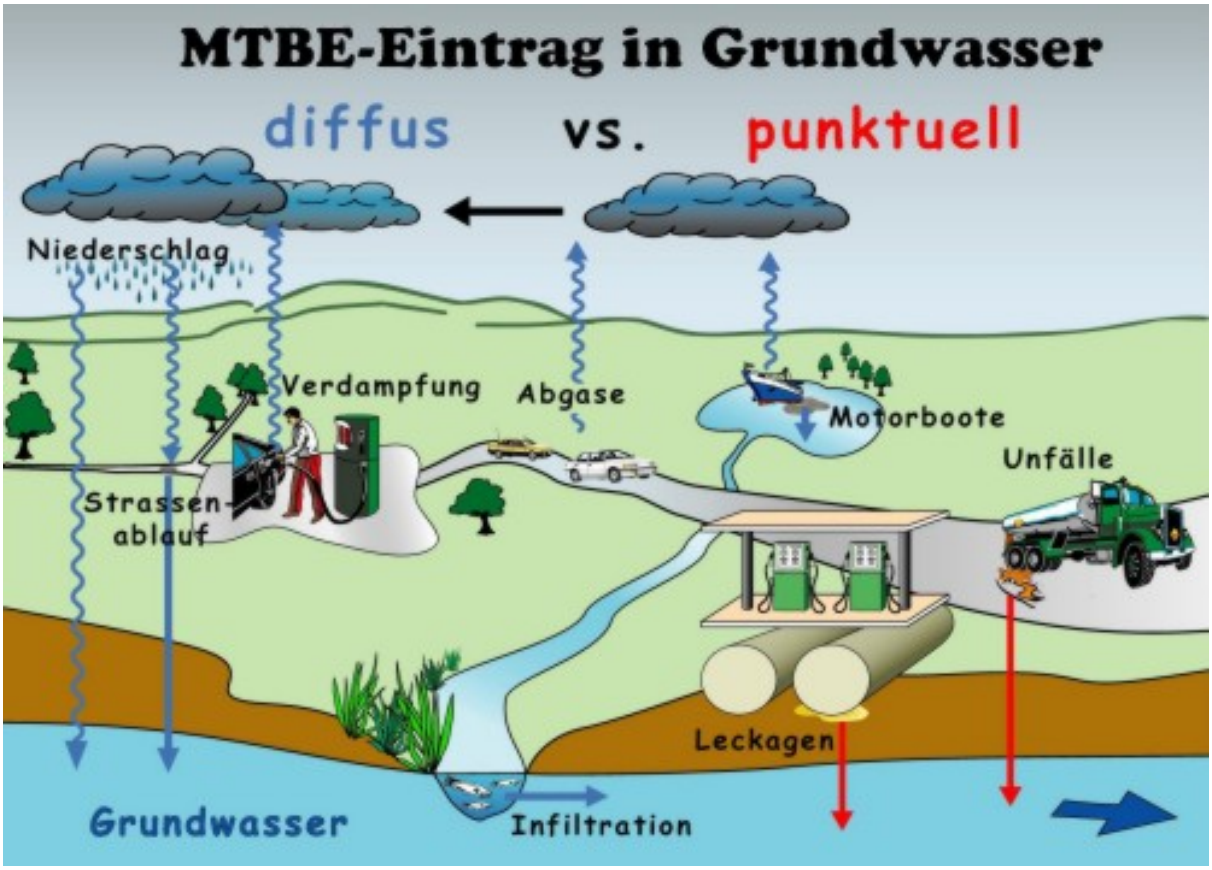

Abbildung 2.1: Wichtige diffuse und punktuelle Eintragspfade für MTBE in das Grundwasser [26].

Zunächst muss zwischen diffusen und punktuellen Quellen unterschieden werden. Bei diffusen Quellen handelt es sich um Eintragspfade in die Atmosphäre. Dies geschieht entweder durch Verdampfungsverluste an Tankanlagen oder durch Abgasemissionen von Kraftfahrzeugen. Außerdem kann unverbranntes Benzin, welches MTBE beinhaltet, von Motorbooten auf Oberflächengewässern in die Atmosphäre evaporieren. MTBE kann daraufhin mit dem Niederschlag in das Grundwasser gelangen. Ebenso kann durch den Ablauf von Straßenwasser MTBE in erhöhter Konzentration in das Grundwasser eingetragen werden. Punktuelle Quellen hingegen führen zu einer höheren Konzentration an MTBE im Grundwasser verglichen mit den diffusen Quellen. Darunter fallen u.a. die erwähnten Tankleckagen, aber auch Unfälle, bei denen Benzin direkt in das Grundwasser gelangen kann.

Aufgrund der aufgeführten Eigenschaften verschiedener Ether in Tabelle 2.1 ist TAME unter dem Aspekt des Grundwasserschutzes etwas günstiger zu bewerten als MTBE, da dieser Ether einen höheren Siedepunkt und damit einen geringeren Dampfdruck und eine geringere Wasserlöslichkeit besitzt. Dadurch werden die diffusen Eintragspfade etwas minimiert. Allerdings ist der Einfluss der punktuellen Quellen von TAME, MTBE und ETBE als gleich einzustufen, da sie eine ähnliche biologische Abbaubarkeit im Grundwasser besitzen.

2.3 Rohstoffquellen

Die Herstellung von TAME erfolgt heutzutage fast ausschließlich durch die Umsetzung von Methanol (MeOH) mit den beiden reaktiven Isoamylenen des C_5-Schnitts. Als Katalysator werden saure Ionenaustauscherharze verwendet.

Methanol wird aus Synthesegas ($CO + 2\ H_2$) hergestellt, welches wiederum aus Kohle, Naphtha, höhersiedenden Erdölfraktionen oder Erdgas gewonnen wird. Bei Methanol handelt es sich um den mengenmäßig bedeutendsten Alkohol, von dem im Jahr 2001 etwa 38,6 Mio. t a^{-1} [5] produziert worden ist. Die Methanolsynthese erfolgt stark exotherm nach folgender Gleichung:

$$CO + 2\ H_2 \rightarrow CH_3OH \tag{2.1}$$

Manchmal wird aber auch Kohlendioxid eingesetzt, wenn die Eduktgase Wasserstoff im Überschuss enthalten. Die Reaktion läuft dann schwach exotherm ab.

$$CO_2 + 3\ H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O \tag{2.2}$$

Als Mischkatalysator dient üblicherweise eine Kombination aus CuO, ZnO und Al_2O_3. Mit diesem Mischkatalysator kann die Reaktion bei niedrigen Drücken (50-100 bar) und niedrigen Temperaturen (250 °C) durchgeführt werden [5].

Die benötigten Isoamylene fallen als Produkt beim katalytischen Cracken (Catcracking) an. Als Katalysatoren werden dabei heute fast ausschließlich synthetische Zeolithe verwendet, die hauptsächlich aus Faujasit bestehen. Bei den alumosilicatischen Faujasiten wird zwischen X- und Y-Typen unterschieden. Die Zuordnung erfolgt nach dem Si/Al-Verhältnis: X $\triangleq$ $1 \leq$ Si/Al $\leq 1{,}5$; Y $\triangleq$ Si/Al $\geq 2{,}5$. Ansonsten gilt, dass der X-Zeolith völlig ungeeignet für diese

katalytische Anwendung ist, da er thermisch zu instabil ist und eine zu geringe Resistenz gegenüber Wasserdampf aufweist. Der FCC-Katalysator besteht aus ca. 90% „ultrastabilisierten“ Y-Zeolithen und ca. 10% ZSM-5. Da es allerdings bei der Reaktion zur Koksbildung auf der Katalysatoroberfläche kommt, und somit die Poren verstopfen, muss der Katalysator durch Koksabbrand regeneriert werden. Dies geschieht in optimaler Weise im Wirbelbett- bzw. Transportreaktor, bei dem der Katalysator als Pulver vorliegt, das aus sehr kleinen Kugeln mit einem mittleren Durchmesser von 0,06 mm besteht. Dieses Verfahren wird daher auch als Fluid Catalytic Cracking (FCC) bezeichnet. Die folgende Abbildung zeigt schematisch die Einbindung der MTBE- und TAME-Herstellung in eine FCC-Anlage.

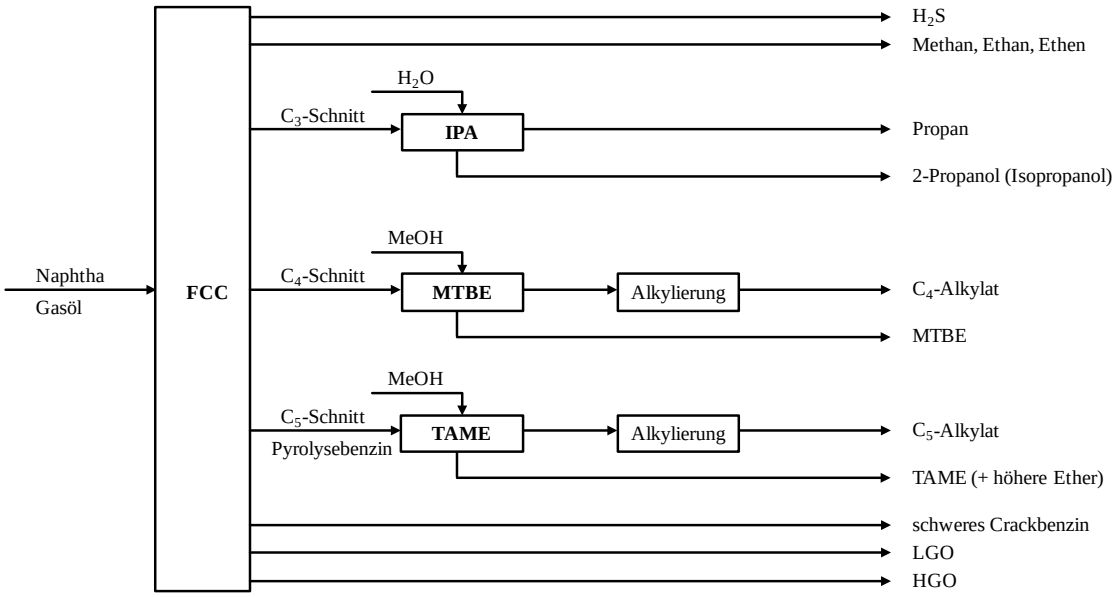

Abbildung 2.2: Schematische Einbindung der TAME-Herstellung in eine FCC-Anlage [27].

Außerdem fallen die Isoamylene als Nebenprodukt beim Steamcracking an. Bei dieser Mitteltemperaturpyrolyse werden vor allem Alkene wie Ethen und Propen bei Temperaturen zwischen 800-900 °C hergestellt. Das eingesetzte Naphtha wird vor Eintritt in den Röhrenofen verdampft und mit Wasserdampf verdünnt, was zu einer Partialdruckminderung der Kohlenwasserstoffe im Reaktor führt. In Tabelle 2.2 ist eine typische Produktverteilung eines Steamcrackers mit einer ultrakurzen Fahrweise dargestellt. Die Verweilzeit des Naphthas in der Strahlungszone beträgt dabei nur etwa 0,2 bis 0,3 s. Alternativ können die Isoamylene auch durch Dehydrierung von Isopentan dargestellt werden.

Tabelle 2.2: Produktverteilung beim Steamcracking (Ultrakurzzeit-Fahrweise) [5].

Produkt	Anteil (in Gew.-%)
Wasserstoff	1
Methan	15
Ethin	1
Ethen	30
Ethan	3
Propen	14
Butadien	4
Butene	4
Pyrolysebenzin ($\geq C_5$)	28

Für das Fluid Catalytic Cracking und das Steamcracking ist in der folgenden Tabelle eine typische Zusammensetzung des C_5-Schnitts dargestellt. Hierbei sind die beiden Isoamylene 2M1B und 2M2B, die für die Synthese von TAME benötigt werden, hervorgehoben.

Tabelle 2.3: Typische Zusammensetzung der C_5-Fraktion des Steamcrackers und des FCC [27].

Komponente	Steamcracker (Gew.-%)	FCC (Gew.-%)
C_4 / Leichte	1-5	1-5
n- / *i*-Pentan	20-30	30-35
n-Pentene	15-20	25-30
3-Methyl-1-buten (3M1B)	0,5-3	0,5-2
2-Methyl-1-buten (2M1B)	**5-10**	**7-11**
2-Methyl-2-buten (2M2B)	**8-17**	**15-20**
Cyclopentan	4-6	1-3
Cyclopenten	20-27	2-5
Diolefine / Acetylene	0,5-5	0,5-5

2.4 Industrielle Herstellung

In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten industriellen Verfahren für die TAME-Herstellung beschrieben und deren Unterschiede herausgearbeitet werden.

2.4.1 CDTAME-Prozess

Der CDTAME-Prozess ist ein Verfahren zur TAME-Herstellung aus dem C_5-Schnitt, welches von der Firma CDTECH (Catalytic Distillation Technologies) entwickelt und für die petrochemische Industrie kommerzialisiert worden ist. In Abbildung 2.3 ist der Prozess schematisch dargestellt. Zu Beginn wird der C_5-Schnitt mit Wasser gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen. Die eigentliche Umsetzung zum TAME erfolgt in zwei Schritten. Zunächst gelangt der gewaschene C_5-Schnitt mit MeOH in einen Festbettreaktor, der unter Siedebedingungen betrieben wird. Die Temperatur in diesem Reaktor wird durch die Verdampfung geringer Mengen des siedenden Reaktionsgemisches geregelt. Die maximale Temperatur kann über den Systemdruck eingestellt werden. Das Reaktionsgemisch gelangt weiter in eine Reaktivrektifikationskolonne, in der ein höherer Umsatz an TAME im Sumpf der Kolonne erzielt wird und gleichzeitig nicht reagierte Edukte über Kopf abgetrennt werden. In beiden Reaktoren werden saure Ionenaustauscherharze als Katalysator verwendet. Der C_5-Schnitt und das MeOH werden in einer weiteren Kolonne getrennt und das Wasser/Methanol-Gemisch kann im Anschluss leicht rektifikativ getrennt werden, da es kein Azeotrop besitzt. Anschließend wird das MeOH dem Reaktionskreislauf wieder zugeführt. Bei einer Feed Zusammensetzung von 33 Gew.-% an reaktiven Isoamylenen können TAME-Umsätze von bis zu 95% erzielt werden.

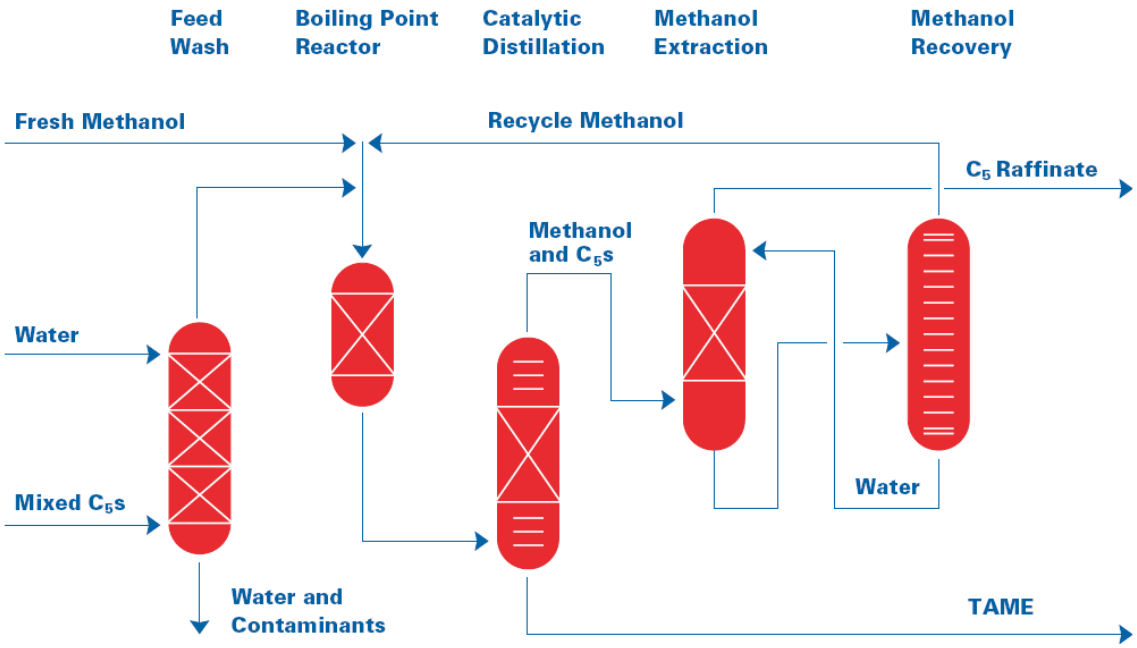

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des CDTAME-Prozesses [28].

2.4.2 CDETHEROL-Prozess

Beim CDETHEROL-Prozess handelt es sich um eine Kombination des Etherol-Prozesses der Firma BP und des CDTAME-Prozesses der Firma CDTECH. In Abbildung 2.4 ist der Prozess schematisch dargestellt. Anfangs wird der C_5-Schnitt wieder mit Wasser gewaschen, um Verunreinigungen zu entfernen. Zunächst gelangen die Edukte in einen Reaktor, in den ein trifunktioneller Katalysator eingesetzt wird. Dieser Katalysator besitzt multiple Eigenschaften und kann gleichzeitig Diolefine (z.B. Pentadiene) selektiv zu Alkenen hydrieren, unreaktives 3-Methyl-1-buten zu 2-Methyl-2-buten isomerisieren und Methanol mit den beiden reaktiven Isoamylenen zu TAME umsetzen. Durch die selektive Hydrierung wird die Produktqualität verbessert und die Lebensdauer des Katalysators verlängert, da es zu einer Verringerung von harzigen Verunreinigungen (Gum-Bildung) kommt. Durch die Isomerisierung hingegen wir die Produktausbeute erhöht, da mehr reaktives 2M2B gebildet wird. Um eine Umsatzsteigerung zu erhalten, wird das im Sumpf des trifunktionellen Reaktors erhaltene Reaktionsgemisch in den CDTAME-Prozess eingebunden, der analog zum Kapitel 2.4.1 erfolgt. Allerdings erhöht sich die Zusammensetzung der reaktiven Isoamylene auf 34 Gew.-%. Letztendlich wird ein TAME-Umsatz von ca. 95% erreicht.

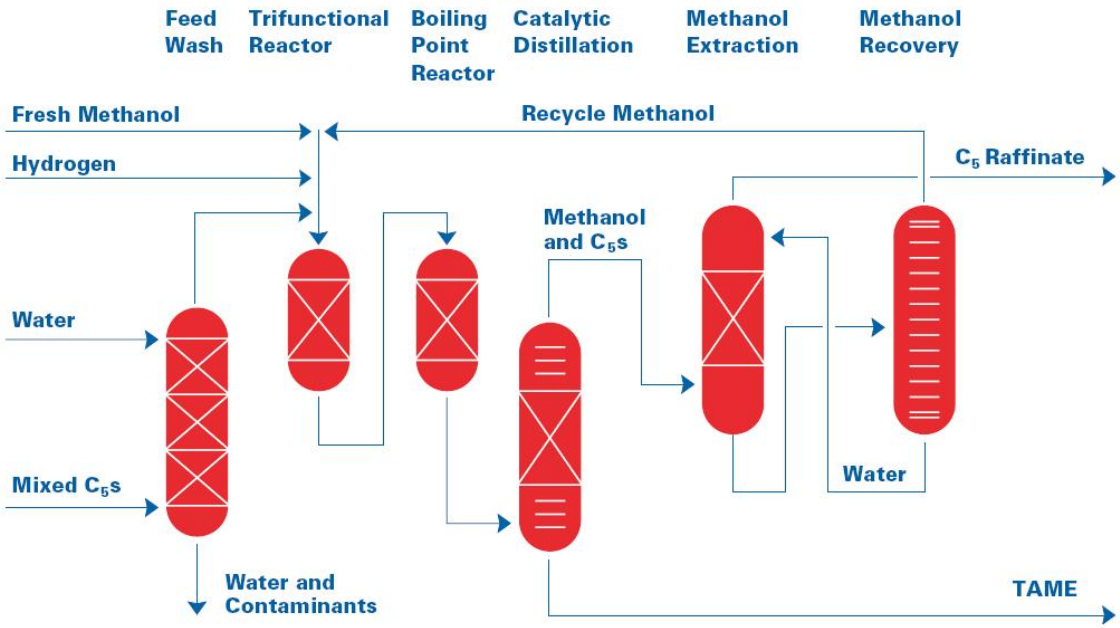

Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des CDETHROL-Prozesses [29].

2.4.3 CDISOTAME-Prozess

Der CDISOTAME-Prozess setzt sich aus vier Teilbereichen zusammen und stammt ebenfalls von der Firma CDTECH. In der Abbildung 2.5 ist der gesamte Prozess schematisch dargestellt.

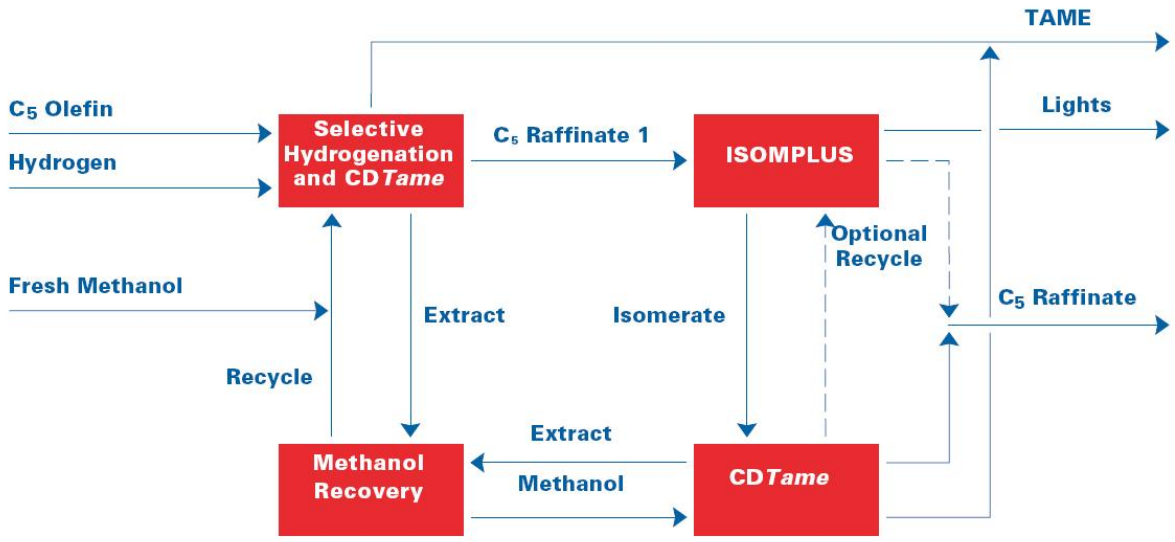

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des CDISOTAME-Prozesses [30].

Der ersten Einheit wird ein C_5-Schnitt zugeführt, der aus ca. 50 Gew.-% Pentenen besteht. Zunächst werden hier selektiv Pentadiene zu Pentenen hydriert. Durch die Entfernung der Pentadiene wird später die Produktreinheit verbessert, da es zu weniger Gum-Bildung kommt. Durch Hydro-Isomerisierung wird daraufhin unreaktives 3M1B zu 2M2B umgesetzt, wodurch die TAME-Ausbeute später erhöht wird. In der ersten CDTAME-Einheit wird ein auf die reaktiven Isoamylene bezogener Umsatz von mehr als 90% erreicht. Der nicht reagierte C_5-Raffinatstrom aus dieser CDTAME-Einheit gelangt in eine Gerüstisomerisierungseinheit (ISOMPLUS®). In dieser Einheit werden die normalen Pentene in die beiden reaktiven Isoamylene 2M1B und 2M2B mit hoher Ausbeute und Selektivität überführt. Die Reaktion findet dabei in der Gasphase unter Verwendung eines robusten Katalysators statt. Allerdings besitzt dieser lange Regenerationszyklen. Die Isomerisierungsprodukte gelangen danach in eine zweite CDTAME-Einheit in der zusätzlich TAME produziert wird mit einem Umsatz größer 95% bezogen auf die Isoamylene. Höhere Umsätze von normalen Pentenen zu TAME können durch einen optionalen Recyclestrom in der Gerüstisomerisierungseinheit erzielt

werden. Der gesättigte C_5-Raffinatstrom wird dann aus diesen beiden Einheiten ausgeschleust. Eine letzte Einheit dient zur Rückgewinnung von Methanol, welches dem Produktionskreislauf wieder zugeführt werden kann.

2.4.4 Ethermax-Prozess

Bei diesem Verfahren handelt es sich um eine Weiterentwicklung des Hüls-Verfahrens [27], bei dem die Umsetzung zum gewünschten Produkt ursprünglich in zwei hintereinander geschalteten Festbettreaktoren mit anschließender Produktaufbereitung und Methanolrückgewinnung erfolgt. Sowohl der alte als auch der neue Prozess wurden für die MTBE-Herstellung entwickelt, können aber auch für die TAME-Herstellung verwendet werden. Werden die Ether nicht simultan hergestellt, können durch spezielle Modifizierungen optimale Betriebsbedingungen für das jeweilige Produkt eingestellt werden. Der Ethermax-Prozess selbst ist durch Kooperation der beiden Firmen Hüls AG und Universal Oil Products (UOP) entstanden und schematisch in Abbildung 2.6 dargestellt.

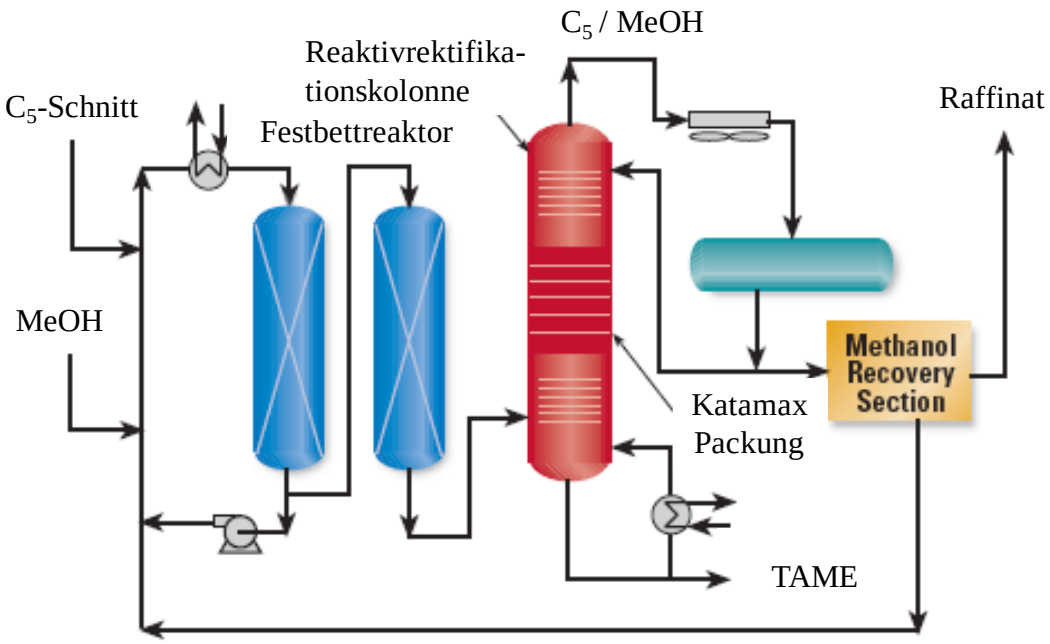

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Ethermax-Prozesses (Hüls AG und UOP) [31].

Bei der TAME-Herstellung wird der C_5-Schnitt mit MeOH zunächst in zwei hintereinander geschalteten, adiabatisch betriebenen Festbettreaktoren größtenteils zum TAME umgesetzt. Als Katalysator wird saures Ionenaustauscherharz verwendet. Im Anschluss daran wird das Reaktionsgemisch in eine Rektifikationskolonne überführt. Die Einspeisung erfolgt unterhalb

der Katalysatorpackungsschicht, bei der es sich um eine Katamax Packungsschicht der Firma Koch Engineering handelt. Diese strukturierte Packung enthält ebenfalls ein sulfoniertes Ionenaustauscherharz als Katalysator und besitzt sehr gute Stoffübergangseigenschaften für die Trennung. Dadurch wird der Umsatz an TAME weiter gesteigert und der Ether kann im Sumpf der Kolonne mit einer Reinheit von 91-95% abgetrennt werden. Der nicht reagierte C_5-Schnitt und MeOH fallen am Kopf der Kolonne an und das MeOH kann durch eine Gegenstrom-Extraktion mit Wasser und anschließender Destillation zurückgewonnen werden. Das zurückgewonnene MeOH wird anschließend mit frischem MeOH versetzt und dem Reaktionskreislauf wieder zugeführt.

2.5 Grundlagen der TAME-Veretherungsreaktion

2.5.1 TAME-Synthese

Die Synthese von *tert*-Amylmethylether (TAME) ist eine reversibel verlaufende Veretherungsreaktion der beiden reaktiven Isoamylene 2-Methyl-1-buten (2M1B) und 2-Methyl-2-buten (2M2B) mit Methanol (MeOH). Die Reaktion erfolgt säurekatalysiert in der flüssigen Phase und kann mit makroporösen Ionenaustauscherharzen oder homogenen Katalysatoren durchgeführt werden. Auf die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren wird im Abschnitt 2.5.2 detaillierter eingegangen. In Abbildung 2.7 ist das Reaktionsnetzwerk der Reaktion dargestellt.

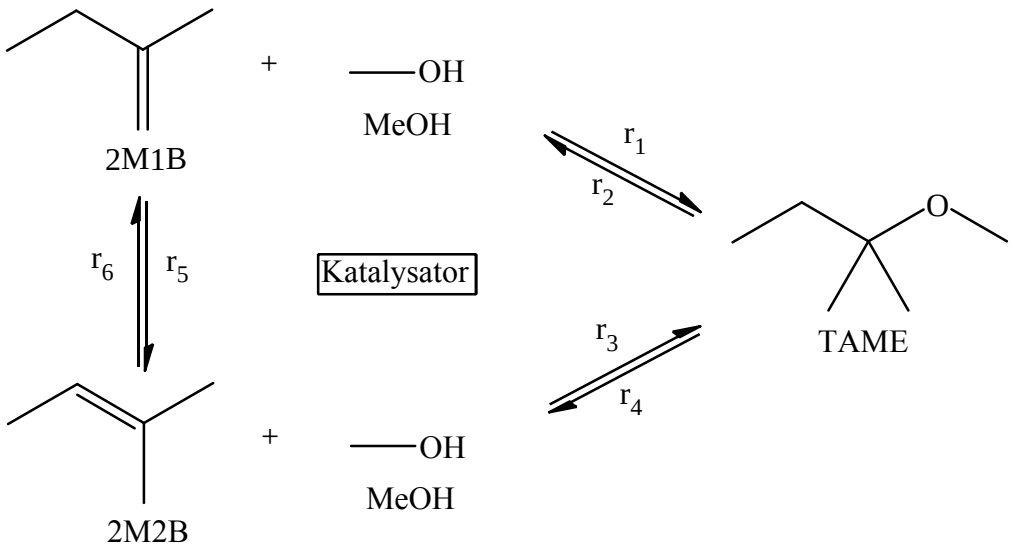

Abbildung 2.7: Reaktionsnetzwerk der TAME-Veretherungsreaktion.

Aus diesem Reaktionsnetzwerk wird ersichtlich, dass drei verschiedene Gleichgewichtsreaktionen simultan auftreten. Der tertiäre Ether wird entweder aus 2M1B oder 2M2B synthetisiert. Zusätzlich unterliegen die beiden Isoamylene einer Isomerisierung. In den in dieser Arbeit untersuchten Syntheseversuchen wurden beide Veretherungsreaktionen beobachtet, da die beiden Isoamylene 2M1B und 2M2B als Isomerengemisch vorlagen. Bei den Spaltungsversuchen des tertiären Ethers entstanden ebenfalls beiden Isoamylene, wobei bevorzugt das 2M2B gebildet wurde. Das 2M1B liegt im Gleichgewicht nur zu einem geringen Prozentsatz vor. Dabei unterliegt die Synthese von TAME einer nukleophilen Additionsreaktion von MeOH mit den beiden Isoamylenen, wohingegen die Spaltung von TAME in die Ausgangsstoffe durch eine E1-Eliminierung erfolgt.

Bei ungünstigen Reaktionsbedingungen besteht die Möglichkeit, dass Nebenreaktionen auftreten können. Zum einen wäre die Dimerisierung bzw. die Oligomerisierung der beiden Isoamylene zu einem Gemisch bestehend aus verschiedenen Isomeren denkbar. Diese Reaktion tritt aber nur bei sehr niedrigen Methanolkonzentrationen im Reaktionsgemisch auf und wurde in dieser Arbeit nicht beobachtet. Eine weitere Nebenreaktion, die bei hohen Temperaturen auftreten kann, ist die Bildung von Dimethylether (DME). Die Reaktion ist in Abbildung 2.8 dargestellt.

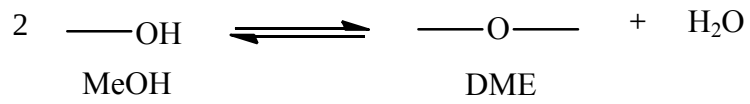

Abbildung 2.8: Bildung von Dimethylether.

Der Dimethylether entsteht hierbei durch Kondensation zweier Methanolmoleküle unter Wasserabspaltung und wird bevorzugt bei hohen Methanolkonzentrationen beobachtet. Darüber hinaus kann im Reaktionsgemisch vorhandenes Wasser, welches entweder zu Beginn der Reaktion durch unzureichend getrocknetem Katalysator oder verunreinigten Edukten vorliegt bzw. durch die DME-Bildung entsteht, mit den beiden Isoamylenen zum 2-Methyl-2-Butanol (*tert.*-Amylalkohol) reagieren. Das dazugehörige Reaktionsschema ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

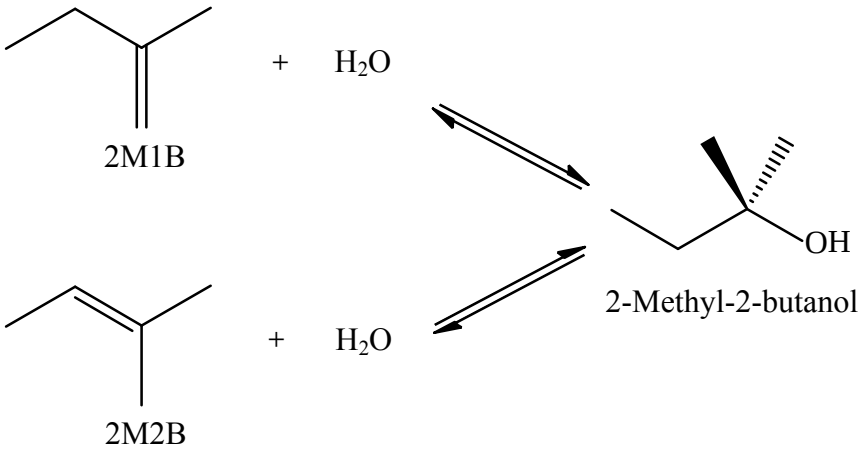

Abbildung 2.9: Bildung von 2-Methyl-2-Butanol (*tert*.-Amylalkohol).

2.5.2 Katalysatoren für die TAME-Synthese

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, erfolgt die Reaktion von Methanol und den beiden reaktiven Isoamylenen zum TAME sauer katalysiert. Die Spaltung von TAME erfolgt ebenfalls sauer katalysiert. Für das vorliegende System können sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren verwendet werden.

Als heterogene Katalysatoren kommen vor allem saure Ionenaustauscherharze zum Einsatz, da sie im Vergleich zu anderen heterogenen Katalysatoren eine höhere Aktivität aufweisen. Großtechnisch wird TAME am häufigsten durch die Katalyse an sauren, makroporösen Ionenaustauscherharzen hergestellt. Diese Ionenaustauscherharze werden durch Copolymerisierung von *p*-Divinylbenzol und Styrol und anschließender leichter Sulfonierung mit Schwefelsäure, Schwefeltrioxid oder Chlorsulfonsäure hergestellt [32]. Die Sulfonsäure-gruppen werden bevorzugt in para-Stellung an die aromatischen Komponenten der Polymerstruktur verankert. Die Herstellung solcher Ionenaustauscherharze ist schematisch in Abbildung 2.10 dargestellt. Diese heterogenen Katalysatoren besitzen entscheidende Vorteile gegenüber homogenen Katalysatoren bei der Reaktionsführung. Sie können leicht vom Produkt abgetrennt werden, da der Katalysator und das Reaktionsgemisch in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Eine Neutralisation, ebenso wie eine Aufkonzentrierung des Katalysators, ist nicht erforderlich. Die Abwasserbelastung wir durch deren Einsatz reduziert und Korrosionsprozesse, die beispielsweise durch homogene Katalysatoren an der Produktionsanlage auftreten können, werden fast vollständig vermieden. Außerdem besitzen

sie eine hohe Selektivität. Allerdings gibt es auch einige Nachteile. Sie besitzen keine allzu hohe thermische Stabilität, wodurch ihre katalytische Aktivität bereits bei Reaktionsbedingungen ab 120 °C abnimmt.

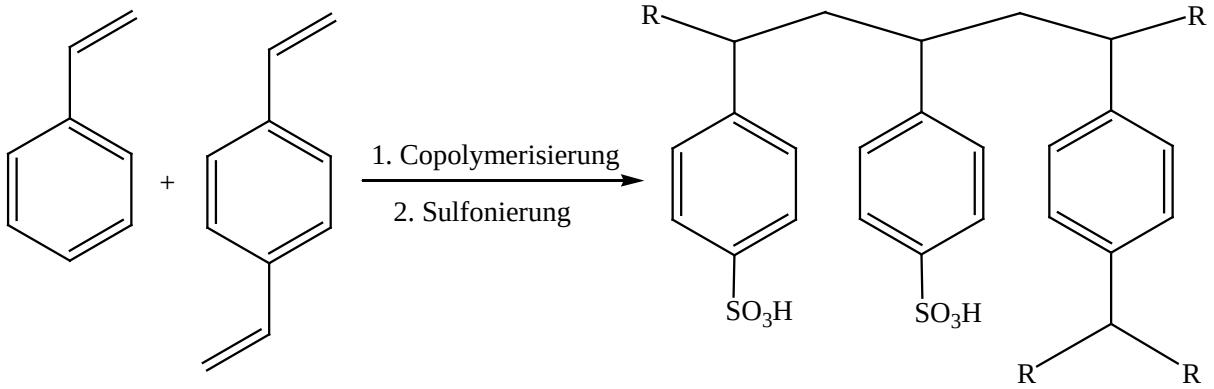

Abbildung 2.10: Copolymerisierung von Styrol und Divinylbenzol und anschließender Sulfonierung zum Ionenaustauscherharz.

Ionenaustauscherharze können einer Desaktivierung durch Absorption von Metallionen, durch Hydrolyse der funktionellen Gruppen oder durch das Blockieren der aktiven Zentren unterliegen. Gerade in stark saurem Milieu und in Anwesenheit von Wasser kann es bei sehr hohen Temperaturen zu einer irreversiblen Desulfonierung des Katalysators kommen. Der dazugehörige Mechanismus ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Da sie teuer sind und deren Ersatz in der Produktionsanlage sehr zeitintensiv ist, müssen die Prozessbedingungen optimal sein.

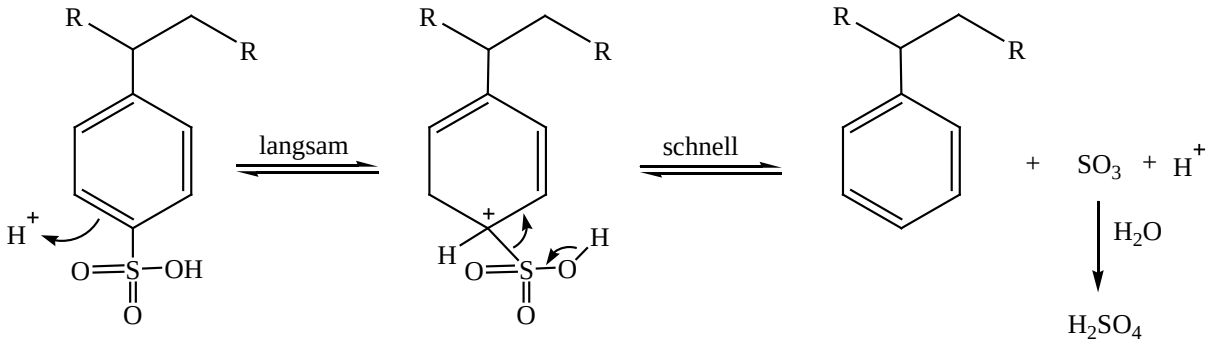

Abbildung 2.11: Säurekatalysierte Desulfonierung des Ionenaustauscherharzes [33].

In dieser Arbeit wird ebenfalls ein makroporöses Ionenaustauscherharz mit katalytisch aktiven Sulfonsäuregruppen verwendet. Dabei handelt es sich um das sog. „Amberlyst 36wet“ der Firma „Rohm and Haas“. Die Katalysatorkugeln besitzen eine durchschnittliche Größe von 0,6 bis 0,85 mm, einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 24 nm und eine

Oberfläche von 33 m^2 pro g Katalysator. Die maximale Betriebstemperatur des Amberlyst 36 liegt bei 150 °C [33]. In Abbildung 2.12 ist eine solche Katalysatorkugel mikroskopisch vergrößert worden.

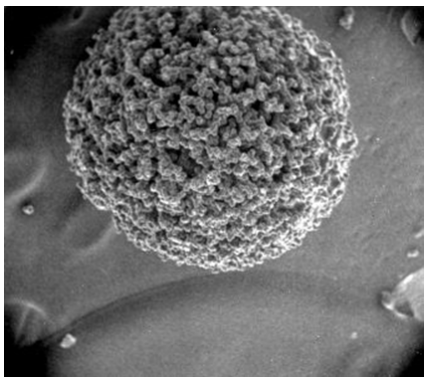

Abbildung 2.12: Mikroskopische Vergrößerung einer Katalysatorkugel [34].

Um den Amberlyst 36 für das in dieser Arbeit untersuchte Reaktionssystem verwenden zu können, muss dieser zunächst mit Methanol mehrmals gewaschen werden. Dadurch wird gewährleistet, dass unerwünschtes Wasser entfernt wird. Der Katalysator wird anschließend mehrere Tage im Trockenschrank bei 60 °C vorgetrocknet und bei 80 °C bis zur Gewichtskonstanz im Hochvakuumtrockenschrank (ca. 72 Std.) getrocknet.

Die Reaktion kann aber auch homogen katalysiert durchgeführt werden. Dabei wird vorzugsweise Schwefelsäure als Katalysator eingesetzt. Durch deren Einsatz kann es allerdings zu starken Korrosionsproblemen kommen und die anschließende Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erweist sich auch als schwierig, da die Säure in einem zusätzlichen Aufarbeitungsschritt abgetrennt werden muss. Außerdem ist die Mischbarkeit der Schwefelsäure mit den C_5-Komponenten des Reaktionsgemisches sehr schlecht, wodurch die homogene Reaktionsführung nur bei hohen Methanolkonzentrationen durchgeführt werden kann. Homogene Katalysatoren besitzen aus wirtschaftlicher Sicht keinen praktischen Nutzen für dieses Reaktionssystem. In dieser Arbeit wurden dennoch einige Gleichgewichtsumsätze der TAME-Reaktion mit einem homogenen Katalysator durchgeführt und mit den Ergebnissen der heterogen katalysierten Reaktion verglichen. Zum Einsatz kam dabei die *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) der Firma Carl Roth. Dabei handelt es sich um eine organische Sulfonsäure, die unter Standardbedingungen im festen Aggregatzustand vorliegt und einen Schmelzpunkt von 106 °C aufweist. Sie wurde für den Einsatz in dieser Arbeit nicht weiter vorbehandelt und kann ebenso wie die Ionenaustauscherharze einer Desulfonierung

unterliegen, allerdings erst bei Temperaturen um 188 °C. In Abbildung 2.13 ist ihre Struktur angegeben.

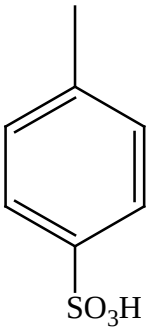

Abbildung 2.13: *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA).

3 Thermodynamische Grundlagen

Für die Auslegung und Auswahl von Reaktoren für die verschiedensten Prozesse sind unterschiedliche Faktoren von immenser Bedeutung. Neben der Stöchiometrie einer Reaktion sind die Reaktionsgeschwindigkeit, die Reaktionsenthalpie und der maximal erreichbare Umsatz der jeweiligen chemischen Reaktion von großer Wichtigkeit. Die drei zuletzt genannten Größen sind dabei abhängig von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches [5, 35]. Für den Fall einer reversibel verlaufenden Reaktion, wie es bei der TAME-Reaktion der Fall ist, ist der maximal erreichbare Umsatz aber auch von der Lage des chemischen Gleichgewichtes abhängig. Diese Größen sind wichtig, um die Wirtschaftlichkeit eines industriellen Prozesses abschätzen zu können. Aber neben der eigentlichen Reaktion ist auch die Aufarbeitung von großem wirtschaftlichem sowie thermodynamischem Interesse. Für die Aufarbeitung durch thermische Trennverfahren ist eine genaue Kenntnis des Phasengleichgewichtsverhaltens von großer Bedeutung. Dazu werden Reinstoff- (Dampfdrücke, Dichten, Enthalpien, Wärmekapazitäten usw.) und Gemischdaten (Phasengleichgewichte, Exzessgrößen usw.) des jeweiligen Systems benötigt. Da es sich bei dem in dieser Arbeit betrachteten System um ein stark reales System handelt, muss dieser Aspekt berücksichtigt werden. Anstelle von Konzentrationen werden daher Aktivitäten verwendet. Die dazu benötigten Aktivitätskoeffizienten können mit den verschiedensten Vorhersagemodellen ermittelt werden. Aber auch inerte Lösungsmittel können einen starken Einfluss auf die Gleichgewichtslage und Kinetik dieser Reaktion haben, da sie einen bedeutenden Einfluss auf die Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Komponenten haben können.

3.1 Phasengleichgewichtsbeziehung

Zur Berechnung von Phasengleichgewichten wird die Mischphasenthermodynamik verwendet [4, 5, 35]. Laut Gibbs herrscht Phasengleichgewicht, wenn die chemischen Potenziale μ_i der beteiligten Komponenten i, die Temperatur und der Druck in den verschiedenen Phasen (α, β, γ, …) gleich groß sind.

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \mu_{i,\gamma} = \ldots \quad \text{für} \, i = 1, 2, \ldots n \tag{3.1}$$

$$T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = ... \tag{3.2}$$

$$P_\alpha = P_\beta = P_\gamma = ... \tag{3.3}$$

Die Gleichung (3.3) ist allerdings nur gültig, wenn sich die Phasen im direkten Kontakt befinden. Das chemische Potenzial einer Komponente i ist gleich der partiellen molaren Gibbs'schen Enthalpie $\overline{g_i}$, welche unter Verwendung von Fugazitäten dargestellt werden kann.

$$\overline{g_i} = \mu_i = g_i^{rein}(T, P^o) + R \cdot T \cdot \ln \frac{f_i}{f_i^o} \tag{3.4}$$

Da die Reinstoffgrößen $g_i^{rein}(T, P^o)$ und die Standardfugazitäten f_i^o nur vom Druck und der Temperatur abhängen, müssen sie in allen Phasen gleiche Werte aufweisen. Daraus resultiert als weitere Gleichgewichtsbedingung das Isofugazitätskriterium.

$$f_{i,\alpha} = f_{i,\beta} = f_{i,\gamma} = ... \text{ für } i = 1, 2, ... n \tag{3.5}$$

Die Fugazität f_i besitzt gegenüber dem chemischen Potenzial μ_i den Vorteil, dass sie leichter vorstellbar ist [5]. Sie gilt als der effektive Druck einer Komponente und entspricht für den Fall idealer Gase dem Partialdruck p_i. Bei nicht stark assoziierenden Komponenten und kleinen Drücken entspricht sie in etwa dem Partialdruck p_i. Bei reinen Flüssigkeiten und Feststoffen hingegen entspricht sie näherungsweise dem Sättigungsdampfdruck P_i^s bzw. dem Sublimationsdampfdruck P_i^{sub}. Gl. (3.5) kann als Ausgangsleichung für die Berechnung der verschiedensten Phasengleichgewichte, wie z.B. Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE), verwendet werden.

3.2 Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie ist sowohl vom Druck als auch von der Temperatur abhängig, wodurch sie verschiedene Werte und Vorzeichen annehmen kann. Bei einer exothermen Reaktion besitzt sie ein negatives Vorzeichen, bei einer endothermen Reaktion hingegen ein positives. Da es nicht möglich ist sämtliche Reaktionsenthalpien zu tabellieren, werden nur solche betrachtet, bei denen sowohl die Produkte als auch die Edukte in einem vorher

definierten Standardzustand vorliegen. Als Standardzustand wird in der Regel der reine Stoff in einem der Aggregatzustände (flüssig, fest und gasförmig) bei 298,15 K und 1atm gewählt. Allerdings verbleibt auf diese Weise immer noch eine große Anzahl an Standardreaktionsenthalpien. Da die Enthalpien aber nur vom Anfangs- und Endzustand abhängig sind, nicht aber vom Weg dorthin, lässt sich eine chemische Reaktion durch Linearkombination anderer chemischer Reaktionen darstellen. Die Berechnung kann mit Hilfe des Heß'schen Satzes (Gl. (3.6)) erfolgen. Auf diese Weise lassen sich die gewünschten Standardreaktionsenthalpien Δh_R^o aus den Standardbildungsenthalpien Δh_B^o der beteiligten Komponenten und den stöchiometrischen Koeffizienten ν_i ermitteln.

$$\Delta h_R^o = \sum_i \nu_i \, \Delta h_{B,i}^o \tag{3.6}$$

Für eine große Anzahl an Verbindungen sind die Standardbildungsenthalpien bekannt und können aus Datenbanken oder Tabellenwerken entnommen werden. Allerdings werden Reaktionen in der Praxis selten bei Standardbedingungen durchgeführt, wodurch der Einfluss des Druckes und der Temperatur berücksichtigt werden muss. Sind für eine Reaktion die Wärmekapazitäten $c_{p,i}^o$ der beteiligten Komponenten verfügbar, kann unter Verwendung der Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o die Reaktionsenthalpie bei einer anderen Temperatur mit Hilfe der Kirchhoff'schen Gleichung (Gl. (3.7)) bestimmt werden.

$$\Delta h_R^o(T) = \Delta h_R^o(T_o) + \int_{T_o}^{T} \sum_i \nu_i \, c_{p,i}^o \, dT \tag{3.7}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität wird durch das folgende Polynom beschrieben:

$$c_p^o = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{3.8}$$

Um die Standardreaktionsenthalpie einer Reaktion bei einer beliebigen Temperatur unter Verwendung der Kirchhoff'schen Gleichung berechnen zu können, muss zunächst die Summe aller Wärmekapazitäten der an der Reaktion beteiligten Komponenten unter Berücksichtigung der dazugehörigen stöchiometrischen Koeffizienten gebildet werden. Die Parameter a, b, c und d der beteiligten Komponenten werden dabei wie folgt berechnet:

$$\Delta a = \sum_i \nu_i a_i \qquad \Delta b = \sum_i \nu_i b_i \qquad \Delta c = \sum_i \nu_i c_i \qquad \Delta d = \sum_i \nu_i d_i \tag{3.9}$$

Durch Kombination der Gl. (3.7) bis Gl. (3.9) wird der folgende Ausdruck gebildet, mit dem die Standardreaktionsenthalpie bei einer anderen Temperatur ermittelt werden kann:

$$\Delta h_R^o(T) = \Delta h_R^o(T_o) + \Delta a\,(T - T_o) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_o^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_o^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_o^4) \tag{3.10}$$

Manchmal ist es notwendig, dass die für ein ideales Gas ermittelte Standardreaktionsenthalpie auf die flüssige Phase bezogen werden muss. Dann ist es erforderlich auf Verdampfungsenthalpien Δh_V^o zurückzugreifen zu können.

$$\Delta h_{R,g}^o(T) = \Delta h_{R,l}^o(T) + \sum_i \nu_i \Delta h_V^o(T) \tag{3.11}$$

Die Verdampfungsenthalpie ist jedoch häufig nur bei einer Temperatur (meistens am Normalsiedepunkt) bekannt, wird aber bei einer anderen Temperatur benötigt. Die Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsenthalpie Δh_V^o kann unter Verwendung der Watson-Gleichung [5, 36] bestimmt werden, wobei zusätzlich die kritischen Temperaturen T_c der beteiligten Komponenten benötigt werden:

$$\sum_i \nu_i \Delta h_V^o(T) = \sum_i \nu_i \Delta h_V^o(T_o) \left[\left(1 - \frac{T}{T_{c,i}}\right) \Big/ \left(1 - \frac{T_o}{T_{c,i}}\right) \right]^{0,38} \tag{3.12}$$

Der Druck hat auch einen Einfluss auf die Reaktionsenthalpie. Allerdings kann dieser Einfluss bei Reaktionen in der Flüssigphase vernachlässigt werden. Bei Reaktionen in der Gasphase und bei höheren Drücken ist dieser Einfluss allerdings von großer Bedeutung. Diese deutlicheren Abweichungen vom idealen Gasverhalten können mit Hilfe von Zustandsgleichungen über sogenannte Realanteile der Enthalpie $(h\text{-}h_{id})_{T,P}$ berücksichtigt werden. Diese Realanteile beschreiben die Enthalpiedifferenz im realen Zustand im Vergleich zum idealen Gaszustand bei der Temperatur T und dem Druck P [5].

$$\Delta h_R(T,P) = \Delta h_R^o(T,P^o) + \sum_i \nu_i \left(h - h_{id}\right)_{T,P,i} \tag{3.13}$$

3.3 Chemisches Gleichgewicht

Der maximal erreichbare Umsatz einer reversibel verlaufenden Reaktion, wie der hier untersuchten TAME-Synthese, kann bei Kenntnis des Druckes, der Temperatur und der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches ermittelt werden. Die Änderung der Gibbs'schen Enthalpie kann durch die folgende Fundamentalgleichung beschrieben werden.

$$dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i \tag{3.14}$$

Anhand von Abbildung 3.1 wird ersichtlich, dass sich die Gibbs'sche Enthalpie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches einer beliebigen reversibel verlaufenden Reaktion ändert. Das chemische Gleichgewicht wird an dem Punkt erreicht, bei der die Gibbs'sche Enthalpie ein Minimum aufweist.

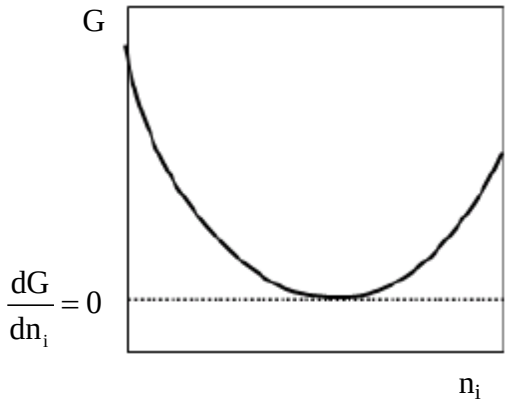

Abbildung 3.1: Typischer Verlauf der Gibbs'schen Enthalpie einer reversibel verlaufenden Reaktion [5].

Liegen konstante Temperatur (dT = 0) und konstanter Druck (dP = 0) vor, vereinfacht sich die Gl. (3.14) und das chemische Gleichgewicht einer beliebigen reversiblen Reaktion kann wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dG}{dn_i} = \sum_i \nu_i\,\mu_i = 0 \tag{3.15}$$

Für eine beliebige Komponente i kann das chemische Potenzial μ_i über das chemische Potenzial im Standardzustand μ_i^o und den beiden Fugazitäten f_i und f_i^o dargestellt werden.

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \tag{3.16}$$

Durch Kombination von Gl. (3.15) und Gl. (3.16) wird der nachstehende Ausdruck gebildet.

$$\sum_i \nu_i \mu_i^o = -RT \sum_i \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right)^{\nu_i} \tag{3.17}$$

In Gl. (3.17) entspricht das chemische Potenzial im Standardzustand μ_i^o der molaren Gibbs'schen Standardbildungsenthalpie $\Delta g_{B,i}^o$. Die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^o ist, analog zu Gl. (3.6), wie folgt definiert:

$$\Delta g_R^o = \sum_i \nu_i \Delta g_{B,i}^o \tag{3.18}$$

Somit entspricht der linke Ausdruck der Gl. (3.17) der Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^o. Im Term auf der rechten Seite ist auch die Gleichgewichtskonstante K enthalten, die über die Fugazitäten wie folgt definiert ist:

$$K = \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^o} \right)^{\nu_i} \tag{3.19}$$

Wird die Gl. (3.17) durch die beiden Gl. (3.18) und (3.19) substituiert, kann die Gleichgewichtskonstante K bei 298,15 K durch folgende Gleichung beschrieben werden.

$$\Delta g_R^o = -RT \ln K(T_o) \tag{3.20}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die Gleichgewichtskonstante K unter Verwendung von tabellierten Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta g_{B,i}^o$ berechnet werden. Diese liegen für die verschiedenen Aggregatzustände unter Standardbedingungen (298,15 K und 1 atm) in einer Vielzahl von Tabellenwerken und Datenbanken vor [5]. Der Unterschied der Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta g_{B,i}^o$ in den verschiedenen Aggregatzuständen ist in der unterschiedlichen Standardfugazität f_i^o begründet. Wie in Kapitel 3.1 bereits erwähnt, entspricht sie für Flüssigkeiten und Feststoffe in etwa dem Sättigungsdampfdruck P_i^s bzw.

dem Sublimationsdampfdruck P_i^{sub}. Für ideale Gase hingegen nimmt die Standardfugazität den Wert 1 atm an.

Da die benötigten Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien $\Delta g_{B,i}^o$ in der Literatur fast ausschließlich für die Gasphase tabelliert sind, sie aber für bestimmte Reaktionen auch für die flüssige Phase benötigt werden, können sie mit der folgenden Gleichung umgerechnet werden [37].

$$\Delta g_{B,l}^o = \Delta g_{B,g}^o + RT \ln\left(\frac{\varphi_i^s P_i^s Poy_i}{1atm}\right) \tag{3.21}$$

Für kleine Druckunterschiede nimmt der Poynting Faktor Poy_i näherungsweise den Wert 1 an. Der Fugazitätskoeffizient im Sättigungszustand ist unter Verwendung der folgenden Virialgleichung berechenbar:

$$\ln \varphi_i^s = \frac{B_{ii} P_i^s}{RT} \tag{3.22}$$

Dabei wird der 2. Virialkoeffizient B_{ii} der DDB [6] entnommen.

Mit den erhältlichen tabellierten Standardbildungsenthalpien lassen sich allerdings nur Gleichgewichtskonstanten bei 298,15 K ermitteln. Oftmals wird die Gleichgewichtskonstante K bei einer anderen Temperatur benötigt. Diese Temperaturabhängigkeit kann mit Hilfe der van't-Hoff-Gleichung (Gl. (3.23)) berechnet werden.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta h_R^o}{RT^2} \tag{3.23}$$

Für den Fall, dass die Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o im betrachteten Temperaturbereich konstant ist, kann die Gl. (3.23) integriert werden und die Gleichgewichtskonstante K kann bei einer beliebigen Temperatur berechnet werden.

$$\ln K(T) = \ln K(T_o) - \frac{\Delta h_R^o}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \tag{3.24}$$

Sollte die Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o im betrachteten Temperaturbereich nicht konstant sein, muss die Temperaturabhängigkeit unter Verwendung des Kirchhoff'schen Satzes (Gl. (3.7)) und bei Kenntnis der Wärmekapazitäten $c_{p,i}^o$ in Gl. (3.23) berücksichtigt werden. Durch Integration wir der folgende Ausdruck erhalten:

$$\ln K(T) = \ln K(T_o) + \frac{\Delta a}{R} \ln\frac{T}{T_o} + \frac{\Delta b}{2R}\left(T - T_o\right) + \frac{\Delta c}{6R}\left(T^2 - T_o^2\right) + \frac{\Delta d}{12R}\left(T^3 - T_o^3\right) + \frac{1}{R}\left(-\Delta h_R^o\left(T_o\right) + \Delta a T_o + \frac{\Delta b}{2}T_o^2 + \frac{\Delta c}{3}T_o^3 + \frac{\Delta d}{4}T_o^4\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \tag{3.25}$$

Oftmals sind die Wärmekapazitäten im idealen Gaszustand besser bekannt als solche für die flüssige Phase. Daher wird auch bei Gleichgewichtsreaktionen in der flüssigen Phase als Standardzustand das ideale Gas bei 1 atm gewählt. Diese Annahme hat keinen Einfluss auf das Ergebnis. Bei der Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes muss lediglich als Standardfugazität 1 atm eingesetzt werden und nicht der Sättigungsdampfdruck P_i^s.

Anhand von Gl. (3.19) wird ersichtlich, dass sich die Gleichgewichtskonstante K auch mit Hilfe von Fugazitäten beschreiben lässt. Die Fugazität der Komponente i in der Gasphase kann unter Verwendung von Partialdrücken p_i und Fugazitätskoeffizienten φ_i dargestellt werden.

$$f_i = p_i\,\varphi_i = y_i\,\varphi_i\,P \tag{3.26}$$

Mit dieser Gleichung kann die Gleichgewichtskonstante K auch wie folgt dargestellt werden, wobei als Standardfugazität f_i^o der Wert 1 atm in Gl. (3.19) eingesetzt wird:

$$K = K_p\,K_\varphi\left(\frac{1}{1\text{atm}}\right)^{\sum_i \nu_i} = \prod_i p_i^{\nu_i}\prod_i \varphi_i^{\nu_i}\left(\frac{1}{1\text{atm}}\right)^{\sum_i \nu_i} \tag{3.27}$$

bzw.

$$K = K_y\,K_\varphi\left(\frac{P}{1\text{atm}}\right)^{\sum_i \nu_i} = \prod_i y_i^{\nu_i}\prod_i \varphi_i^{\nu_i}\left(\frac{P}{1\text{atm}}\right)^{\sum_i \nu_i} \tag{3.28}$$

Auf der anderen Seite kann die Fugazität der Komponente i auch in der flüssigen Phase, unter Verwendung von Aktivitätskoeffizienten γ_i bzw. von Aktivitäten a_i, beschrieben werden als:

$$f_i = x_i \gamma_i f_i^o = a_i f_i^o \approx x_i \gamma_i P_i^s \tag{3.29}$$

Die Gleichgewichtskonstante K in der flüssigen Phase kann dann wie folgt dargestellt werden:

$$K = K_a = \prod_i a_i^{\nu_i} = K_x K_\gamma K_{P^s} = \prod_i x_i^{\nu_i} \prod_i \gamma_i^{\nu_i} \prod_i P_i^{s\nu_i} \tag{3.30}$$

Da die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion in der flüssigen Phase durchgeführt worden ist, wird zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K die Gl. (3.30) herangezogen. In dieser Gleichung kann der Dampfdruck näherungsweise herausgekürzt werden, wenn bei den Berechnungen die Flüssigkeit als Standardzustand angenommen wird. Für den Fall, dass ein ideales Gemisch vorliegt, ist $K_\gamma = 1$ und demzufolge $K = K_x$. Da in Flüssigkeiten die Moleküle allerdings näher beieinander liegen als bei Gasphasenreaktionen und somit die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen aufgrund des geringen Abstandes stark zunehmen können, weichen Reaktionen in der Flüssigphase meist sehr stark vom idealen Verhalten ab [5]. Daher müssen die Aktivitätskoeffizienten γ_i für alle an einer solchen Reaktion beteiligten Komponenten ermittelt werden, um die Gleichgewichtskonstante K_γ berechnen zu können. Die Ermittlung der benötigten Aktivitätskoeffizienten γ_i kann mit Hilfe verschiedener Vorhersagemethoden erfolgen, auf die in Kapitel 3.5 im Detail eingegangen wird.

In diesem Kapitel wurde aufgezeigt, dass die Gleichgewichtskonstante K temperaturabhängig ist. Bei einer exothermen Reaktion, die einen negativen Wert für die Standardreaktionsenthalpie aufweist, nimmt die Gleichgewichtskonstante K, und damit verbunden der maximal erreichbare Umsatz X, mit steigender Temperatur ab. Eine endotherme Reaktion hingegen verhält sich genau entgegengesetzt. In Abbildung 3.2 ist dieser Verlauf am Beispiel einer reversibel verlaufenden Reaktion schematisch dargestellt.

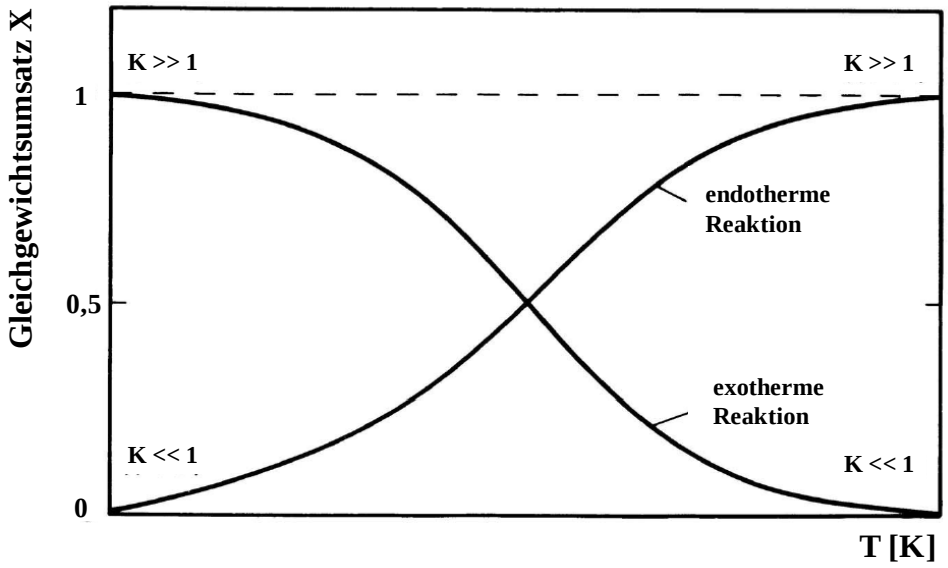

Abbildung 3.2: Schematischer Verlauf des Gleichgewichtsumsatzes X als Funktion der Temperatur [38].

Der Gleichgewichtsumsatz X, bezogen auf die Schlüsselkomponente i, kann direkt aus den Molmengen zu Beginn der Reaktion $n_{i,0}$ und den Molmengen am Ende der Reaktion $n_{i,e}$ berechnet werden. Das Ende der Reaktion (Gleichgewicht) ist dann erreicht, wenn sich die Molenbrüche der an der Reaktion beteiligten Komponenten nicht mehr ändern. Der Gleichgewichtsumsatz X ist wie folgt definiert:

$$X_i = \frac{n_{i,0} - n_{i,e}}{n_{i,0}} \tag{3.31}$$

3.4 Simultangleichgewichte

Die im vorherigen Abschnitt gezeigten Berechnungen für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K haben sich nur auf eine einzige reversibel verlaufende Reaktion beschränkt. In der Praxis laufen oftmals mehrere Reaktionen simultan ab, wie z.B. die Herstellung von Synthesegas nach dem Steamreforming-Verfahren [5]. Daher müssen bei der Beschreibung von Simultanreaktionen mehrere Gleichgewichtskonstanten K berücksichtigt werden, wobei nur unabhängige Reaktionen in die Berechnung einfließen, die sich nicht durch Linearkombination aus den anderen Reaktionen darstellen lassen. In den meisten Fällen können auch Komponenten vernachlässigt werden, die nur in geringen Mengen entstehen. Um die Gleichgewichtszusammensetzung einer simultan verlaufenden reversiblen Reaktion zu berechnen, können zwei verschiedene Vorgehensweisen herangezogen werden. Zum einen

können die Konzentrationen ermittelt werden, für die die verschiedenen Gleichgewichtskonstanten erfüllt sind. Die andere Möglichkeit besteht darin das Minimum der Gibbs'schen Enthalpie zu suchen. Für den ersten Fall werden neben den Gleichgewichtskonstanten auch die stöchiometrischen Faktoren der einzelnen Reaktionen benötigt. Im zweiten Fall werden lediglich die Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien der im Gleichgewicht vorhandenen Komponenten bei der betrachteten Temperatur sowie die Summenformeln zur Berücksichtigung der Elementenbilanz benötigt.

Bei Systemen, die stark vom idealen Verhalten abweichen, muss zusätzlich die Realität berücksichtigt werden. Das bedeutet, dass die verschiedenen Parameter wie Fugazitäts- bzw. Aktivitätskoeffizienten ermittelt werden müssen. Zu deren Berechnung können u.a. g^E-Modelle, Gruppenbeitragsmethoden oder Gruppenbeitragszustandsgleichungen herangezogen werden.

3.4.1 Relaxationsmethode

Bei der Relaxationsmethode werden die verschiedenen simultan ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen einzeln betrachtet. Das bedeutet, dass jede Reaktion für sich genommen als Einzelreaktion in einem Reaktor bis zur Gleichgewichtseinstellung abläuft. Besteht eine solche Simultanreaktion aus n-unabhängigen Gleichgewichtsreaktionen, werden demzufolge auch n-Reaktoren benötigt. In Abbildung 3.3 ist dies schematisch dargestellt.

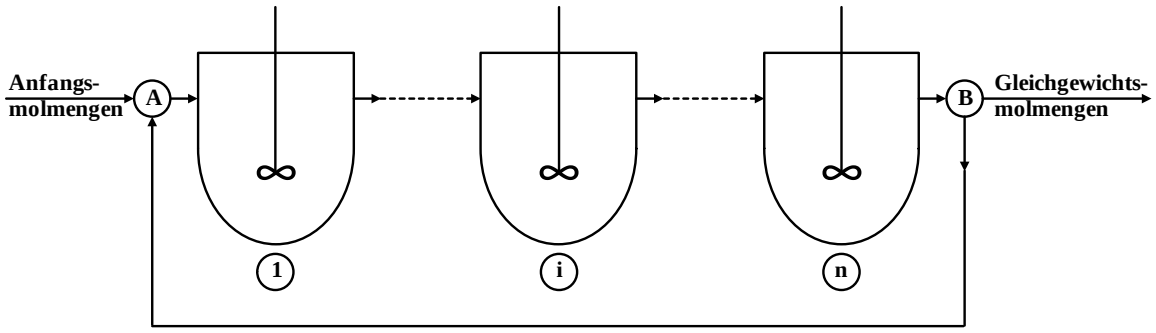

Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Relaxationsverfahrens zur Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung bei Simultanreaktionen [35].

Zunächst werden mit den Anfangsmolmengen n_A zu Beginn der Reaktion die Molmengen n_i bestimmt, für die die Gleichgewichtskonstante K_1 nach dem 1. Reaktor erfüllt ist. Mit dieser Gleichgewichtszusammensetzung kann die Gleichgewichtszusammensetzung für die 2. Reaktion berechnet werden, für die die Gleichgewichtskonstante K_2 erfüllt ist. Dieses

Prozedere wird bis zum n-ten Reaktor fortgeführt. Die Gleichgewichtszusammensetzung nach dem n-ten Reaktor für alle Gleichgewichtsreaktionen wird dann dem 1. Reaktor wieder zugeführt. Der Ablauf wird solange wiederholt, bis sich die Molmengen der einzelnen Komponenten vor und hinter der Reaktorkaskade nicht mehr ändern und somit alle Gleichgewichtskonstanten erfüllt sind.

3.4.2 Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung durch Minimierung der Gibbs'schen Enthalpie

In Abschnitt 3.3 wurde bereits erläutert, dass die Gibbs'sche Enthalpie im Gleichgewicht ein Minimum aufweist. Mit Hilfe dieser Feststellung konnte die Gleichgewichtskonstante abgeleitet werden. Es besteht zudem die Möglichkeit die Molmengen direkt zu ermitteln, für die die Gibbs'sche Enthalpie bei gegebenen Druck und Temperatur ein Minimum aufweist.

$$G = \sum_i \mu_i \, n_i = \text{Minimum} \tag{3.32}$$

Für das chemische Potenzial μ_i ergibt sich unter Verwendung der Gibbs'schen Standardbildungsenthalpien im idealen Gaszustand ($f_i^o = 1\text{atm}$) und unter der Annahme idealen Verhaltens (Partialdrücke p_i anstelle von Fugazitäten f_i) der folgende Ausdruck:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln p_i = \Delta g_{B,i}^o + RT \ln p_i \tag{3.33}$$

mit

$$p_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} P \,, \qquad p_i, P\left[\text{atm}\right]. \tag{3.34}$$

Durch Kombination von Gl. (3.33) und (3.34) gilt für die Gibbs'sche Enthalpie bei der Temperatur T der folgende Ausdruck, der im Gleichgewicht ein Minimum aufweisen muss:

$$G(T) = \sum_i n_i \left(\Delta g_{B,i}^o(T) + RT \ln \frac{n_i P}{\sum_j n_j} \right) \tag{3.35}$$

Im Falle einer einfachen Gleichgewichtsreaktion ist die Lösung noch graphisch möglich (Abbildung 3.1). Liegen allerdings mehrere Gleichgewichte simultan vor, müssen die Molmengen mit Hilfe nichtlinearer Regressionsmethoden bestimmt werden. Darüber hinaus muss als Nebenbedingung die Elementenbilanz erfüllt werden, zu deren Lösung Lagrange'sche Multiplikatoren oder Strafffunktionen verwendet werden können.

3.5 Vorhersagemodelle für das reale Verhalten

Für eine reversibel verlaufende Reaktion in der flüssigen Phase, die stark vom idealen Verhalten abweicht, werden nach Gl. (3.29) Aktivitätskoeffizienten γ_i, aber auch Sättigungsdampfdrücke P_i^s benötigt. Eine häufig verwendete Gleichung zur Berechnung des Sättigungsdampfdruckes ist die Antoine-Gleichung [5]:

$$\log P_i^s = A - \frac{B}{\vartheta + C} \tag{3.36}$$

mit P_i^s [mmHg] und ϑ [°C].

Diese Gleichung ist allerdings nur in einem bestimmten Temperaturbereich gültig. Soll der gesamte Temperaturbereich abgedeckt werden, müssen weitere anpassbare Parameter in einer Gleichung verwendet werden (z.B. DIPPR-Gleichung). Im Folgenden sollen die drei Vorhersagemodelle näher beschrieben werden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, um die jeweils benötigten Aktivitätskoeffizienten γ_i berechnen zu können.

3.5.1 Wilson-Modell

Um die Aktivitätskoeffizienten berechnen zu können, werden zunächst analytische Ausdrücke benötigt, die die Konzentrations-, Temperatur- und Druckabhängigkeit beschreiben. Der folgende Zusammenhang besteht zwischen dem Aktivitätskoeffizienten γ_i und der partiellen molaren Gibbs'schen Exzessenthalpie $\overline{g_i^E}$ einer Mischung bei realem Verhalten:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial n\, g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j \neq n_i} = \overline{g_i^E} \tag{3.37}$$

Mit Hilfe der Gl. (3.37) kann für jeden beliebigen g^E-Ansatz ein analytischer Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten abgeleitet werden.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten wird die Gibbs-Helmholtz-Gleichung herangezogen:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T}\right)_{P,x} = \frac{\overline{h_i^E}}{R} \tag{3.38}$$

Für die Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten gilt der folgende Zusammenhang:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P}\right)_{T,x} = \frac{\overline{v_i^E}}{RT} \tag{3.39}$$

In der Regel kann die Druckabhängigkeit (Gl. (3.39)) jedoch vernachlässigt werden.

Um das reale Verhalten eines Systems beschreiben zu können, werden Aktivitätskoeffizienten benötigt, die mit Hilfe verschiedener g^E-Modelle ermittelt werden können. Diese Modelle müssen die Gibbs'sche Exzessenthalpie über den gesamten Konzentrationsbereich beschreiben können. Für binäre Systeme können die Margules- und van Laar-Gleichung herangezogen werden. Allerdings liegt in dieser Arbeit und auch in fast allen industriellen Verfahren ein Multikomponentensystem vor. Da für solche Systeme aber kaum experimentelle Phasengleichgewichtsdaten vorliegen und die Messung sehr zeitintensiv wäre, ist es erforderlich g^E-Modelle zu verwenden, die nur die Kenntnis binärer Informationen voraussetzen um das Phasengleichgewichtsverhalten von Multikomponentensystemen beschreiben zu können. Die VLE-Messung eines 10-Komponentensystems würde bei Atmosphärendruck und in 10 mol%-Schritten etwa 37 Jahre dauern [39].

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten g^E-Modell handelt es sich um das Wilson-Modell. Dieses Modell beruht auf dem Prinzip der lokalen Zusammensetzung und wurde erstmals 1964 von Wilson [16] eingeführt. In den folgenden Jahren sind noch weitere Modelle entwickelt worden, die auf dem gleichen Prinzip beruhen (NRTL [40] und UNIQUAC [41]). Das Prinzip besagt, dass sich die mikroskopische und die makroskopische Zusammensetzung des Gemisches aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen voneinander unterscheiden. Drei Grenzfälle müssen berücksichtigt werden. Im ersten Fall treten keine

Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Molekülen auf und es bilden sich zwei flüssige Phasen aus. Daraus ergibt sich eine stark positive Abweichung vom Raoultschen Gesetz (Aktivitätskoeffizient >> 1). Im zweiten Fall weisen die verschiedenen Moleküle ähnliche Wechselwirkungen auf. Das System verhält sich dann nahezu ideal (Aktivitätskoeffizient ≈ 1). Im letzten Grenzfall sind die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Molekülen stärker als die intramolekularen Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten. Hier tritt eine negative Abweichung vom Raoultschen Gesetz auf (Aktivitätskoeffizient < 1).

Um die Aktivitätskoeffizienten mit dem Wilson-Modell berechnen zu können, werden nur zwei Wechselwirkungsparameter $\Delta\lambda_{ij}$ und $\Delta\lambda_{ji}$ und die molaren Flüssigkeitsvolumina v_i und v_j benötigt, um die beiden Parameter Λ_{ij} bzw. Λ_{ji} zu berechnen:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda_{ij}}{T}\right) \tag{3.40}$$

Unter Verwendung der beiden Parameter Λ_{ij} bzw. Λ_{ji} und dem experimentell ermittelten Molenbruch x_i der jeweiligen Komponenten, kann der Aktivitätskoeffizient berechnet werden:

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum_j x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \tag{3.41}$$

Mit dem Wilson-Modell kann das Verhalten von Multikomponentensystemen beschrieben werden, jedoch können mit dem Wilson-Modell keine Mischungslücken vorhergesagt werden.

3.5.2 Mod. UNIFAC (Do)

Als zweites Modell zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wurde in dieser Arbeit die Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) verwendet. Die Entwicklung von Gruppenbeitragsmethoden war sinnvoll, da bei der Verwendung von g^E-Modellen experimentelle Daten zur Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter benötigt werden. Angenommen 1000 Verbindungen sind von technischem Interesse für die Industrie, dann werden experimentelle Daten für ca. 500000 binäre Systeme benötigt. Da es in

Datenbanken und Tabellenwerken aber nur experimentelle Daten für etwa 9600 verschiedene binäre Systeme gibt, sind nur etwas mehr als 1,9% an experimentellen Daten für die Anpassung mit g^E-Modellen verfügbar [5]. Bei Gruppenbeitragsmethoden hingegen wird das jeweilige System nicht mehr als Gemisch einzelner Moleküle betrachtet, sondern die vorliegenden Moleküle werden in Strukturgruppen unterteilt. Das hat den Vorteil, dass die Anzahl der möglichen Strukturgruppen wesentlich geringer ist als die Anzahl der möglichen binären Verbindungen. Dadurch werden auch viel weniger Parameter benötigt um das reale Verhalten einer Vielzahl an Systemen beschreiben zu können. In der folgenden Abbildung ist das Prinzip der Strukturgruppenzerlegung von Molekülen veranschaulicht. Das dort beschriebene System kann als Gemisch aus den Strukturgruppen der Hauptgruppe der Alkane (CH_3, CH_2) und der Alkohole (OH) beschrieben werden. Mit diesen Strukturgruppen kann bereits eine Vielzahl von Alkan – Alkohol oder Alkohol – Alkohol Systemen beschrieben werden.

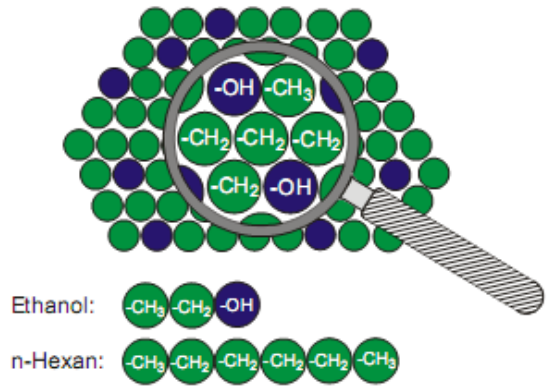

Abbildung 3.4: Prinzip der Strukturgruppenzerlegung von Molekülen [5].

Bei dem mod. UNIFAC (Do)-Modell [17] handelt es sich um eine Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC [42], die 1987 von Weidlich und Gmehling erstmals publiziert worden ist. Die UNIFAC-Methode besitzt einige Nachteile. Sie ist nicht in der Lage den stark verdünnten Bereich eines Systems (Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^{∞}), Mischungsenthalpien H^E, asymmetrische Systeme (unterschiedliche Molekülgrößen) und die Temperaturabhängigkeit zu beschreiben. Zur besseren Vorhersage von Phasengleichgewichten wurde daher im mod. UNIFAC (Do)-Modell sowohl ein modifizierter kombinatorischer Anteil γ^C als auch temperaturabhängige Gruppenwechsel-wirkungsparameter im Restanteil γ^R eingeführt. Beim mod. UNIFAC (Do)-Modell wird der Aktivitätskoeffizient aus den beiden folgenden Beiträgen berechnet:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \tag{3.42}$$

Der kombinatorische Anteil lässt sich wie folgt berechnen:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5 q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \tag{3.43}$$

V_i entspricht dabei dem Verhältnis von Volumenanteil zum Molanteil der Komponente i und die Größe F_i gibt das Verhältnis des Oberflächenanteils zum Molanteil der Komponente i wieder. Die Größe V_i' (Verhältnis von Volumenanteil / Molanteil) enthält darüber hinaus einen empirisch ermittelten $^3/_4$-Term.

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{3.44}$$

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \tag{3.45}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \tag{3.46}$$

Die relativen van der Waalsschen Größen r_i und q_i in den Gl. (3.44) bis (3.46) können u.a. mit tabellierten van der Waalsschen Gruppenvolumina R_k und -oberflächen Q_k der Stoffdatenbank DDB [6] wie folgt berechnet werden:

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \tag{3.47}$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \tag{3.48}$$

Wobei $\nu_k^{(i)}$ die Anzahl der Strukturgruppen vom Typ k im Molekül i ist.

Der temperaturabhängige Restanteil $\ln \gamma_i^R$ berücksichtigt die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülen. Bei Gruppenbeitragsmethoden wird dieser Anteil mit Hilfe des

„solution of groups concept“ [43] unter Verwendung von Gruppenaktivitätskoeffizienten der Mischung Γ_k und der reinen Komponenten $\Gamma_k^{(i)}$ berechnet:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \Gamma_k^{(i)} \right) \tag{3.49}$$

Der Gruppenaktivitätskoeffizient der Mischung Γ_k lässt sich wie folgt berechnen:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \tag{3.50}$$

Dabei sind der Oberflächenanteil Θ_m und der Molanteil X_m der Gruppe m wie folgt definiert:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \tag{3.51}$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(j)} x_j} \tag{3.52}$$

Für den temperaturabhängigen Parameter Ψ_{nm} werden bis zu sechs Gruppenwechselwirkungsparameter (a_{nm}, a_{mn}, b_{nm}, b_{mn}, c_{nm} und c_{mn}) benötigt:

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \frac{a_{nm} + b_{nm} T + c_{nm} T^2}{T} \right] \tag{3.53}$$

3.5.3 VTPR

Bei der volumentranslatierten Peng-Robinson-Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR handelt es sich um eine Kombination aus der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) und der Peng-Robinson-Zustandsgleichung (PR-EOS). Dieses Modell besitzt gegenüber mod. UNIFAC (Do) den Vorteil, dass auch überkritische Systeme beschrieben werden können. Bei VTPR wurde darüber hinaus eine Volumentranslation durch Peneloux et al. [44] hinzugefügt, wodurch der bei kubischen Zustandsgleichungen auftretende systematische

Fehler bei der Dichtebestimmung durch Hinzufügen eines konstanten Parameters c korrigiert wurde.

Unter Berücksichtigung des Tranlationsparameters c in der Peng-Robinson-Zustandsgleichung ergibt sich die folgende Gleichung für das VTPR-Modell:

$$P = \frac{R \cdot T}{v + c - b} - \frac{a(T)}{(v + c)(v + c + b) + b(v + c - b)} \tag{3.54}$$

mit $$c = v_{ber} - v_{exp} \quad \text{bei } T_r = 0.7 \tag{3.55}$$

Sollen Stoffgemische vorhergesagt werden, wird die folgende lineare Mischungsregel angewendet:

$$c = \sum_i x_i c_i \tag{3.56}$$

In Gl. (3.57) ist der temperaturabhängige attraktive Parameter a_{ii} dargestellt, in der neben kritischen Daten (Gl. (3.58)) auch eine α-Funktion einfließt, wodurch eine deutlich verbesserte Wiedergabe von Dampfdrücken erreicht wird.

$$a_{ii}(T) = \alpha_i(T) \cdot a_{kr,i} \tag{3.57}$$

$$a_{kr,i} = 0.45724 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{kr}^2}{P_{kr}} \tag{3.58}$$

Folgende Anforderungen muss eine α-Funktion aufweisen um als thermodynamisch konsistent zu gelten:

1. Sie muss den Wert 1 am kritischen Punkt aufweisen → Erfüllung des Korrespondenzprinzips
2. Sie muss positiv und endlich sein → Beschreibung der attraktiven Kräfte
3. Verlauf bei hohen Temperaturen asymptotisch gegen Null → mit steigender Temperatur nehmen die attraktiven Kräfte ab

4. Stetige Funktion über den gesamten Temperaturbereich ($T \rightarrow T_{kr,}$ im kritischen Punkt und $T_{kr} \rightarrow T > T_{kr}$); 1. und 2. Ableitung werden für die Berechnung von h^E und $c_{p,l}$ benötigt

Die von Twu et al. vorgestellte α-Funktion [45] erfüllt bis auf die Anforderung nach Stetigkeit alle genannten Bedingungen und eignet sich laut Ahlers [46] für den Einsatz in der VTPR-Gleichung. Es konnte gezeigt werden, dass es ausreicht, die unterkritische Form der Twu-α-Funktion zu verwenden und in den überkritischen Bereich zu extrapolieren [47]. Auf eine generalisierte Form der α-Funktion konnte daher zugunsten der Stetigkeit verzichtet werden. Die Twu-α-Funktion besteht aus einem dreiparametrigen Ansatz und lässt sich nach der Wahrscheinlichkeitstheorie ableiten [48]. Für den unterkritischen Bereich ist sie wie folgt definiert:

$$\alpha_i\left(T\right) = T_{r,i}^{N_i\left(M_i-1\right)} \cdot \exp\left[L_i \cdot \left(1 - T_{r,i}^{N_i \cdot M_i}\right)\right] \tag{3.59}$$

Die Parameter L, M und N sind dabei stoffspezifisch und werden an experimentelle Reinstoffdaten angepasst.

Die Berechnung des Covolumens b_{ii} der reinen Komponente i kann direkt aus den kritischen Daten der jeweiligen Komponente erfolgen:

$$b_{ii} = 0.0778 \cdot \frac{R \cdot T_{kr}}{P_{kr}} \tag{3.60}$$

Für die Vorhersage von Stoffgemischen wird allerdings eine klassische Mischungsregel (Gl. (3.61)) unter Berücksichtigung einer modifizierten Kombinationsregel (Gl. (3.62)) benötigt:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \tag{3.61}$$

$$b_{ij}^{3/4} = \frac{b_{ii}^{3/4} + b_{jj}^{3/4}}{2} \tag{3.62}$$

Der Exponent ¾ wurde aus dem mod. UNIFAC (Do)-Modell übernommen und führt zu einer Verbesserung der Vorhersage von asymmetrischen Systemen. Um den attraktiven Parameter a der Mischung zu berechnen, wird die folgende Mischungsregel angewendet:

$$a(T) = b \cdot \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}(T)}{b_{ii}} + \frac{g^E_{res}}{-0.53087} \qquad , P_{ref} = 1\,\text{atm} \tag{3.63}$$

In dieser Gleichung wird die molare Gibbs'sche Exzessenthalpie g^E_{res} über den Restanteil des Aktivitätskoeffizienten $\ln \gamma_i^R$ der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) unter Verwendung der folgenden Gleichung ermittelt:

$$g^E_{res} = RT \sum_i x_i \cdot \ln \gamma_i^R \tag{3.64}$$

Das weitere Prozedere verläuft analog zu Kapitel 3.5.2. Die Temperaturabhängigkeit der Gruppenwechselwirkungsparameter wird durch die anpassbaren Parameter a, b und c berücksichtigt. Hierbei können je nach Temperaturabhängigkeit bis zu sechs Gruppenwechselwirkungsparameter analog dem mod. UNIFAC (Do)-Modell angepasst werden. Aufgrund der Komplexität des VTPR-Modells ist in der folgenden Abbildung ein Überblick der im Modell auftretenden Größen dargestellt.

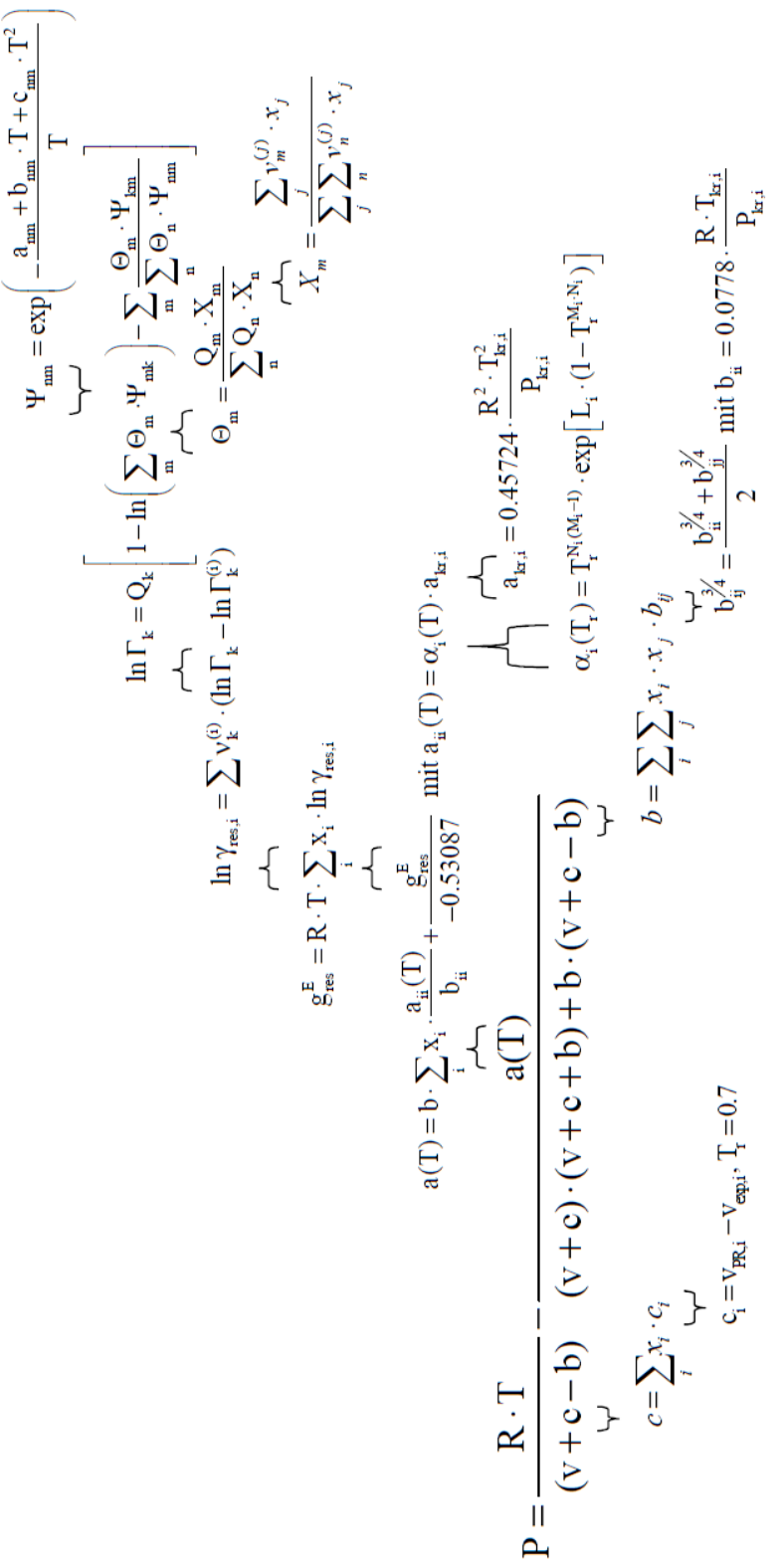

Abbildung 3.5: Das VTPR-Modell im Überblick [19].

3.6 Lösungsmitteleinfluss

In dieser Arbeit wurde der Einfluss verschiedener inerter Lösungsmittel auf die TAME-Veretherungsreaktion untersucht und überprüft, inwieweit dieser vorhergesagt werden kann. Bei einem Lösungsmittel handelt es sich im Allgemeinen um einen Stoff, der andere Stoffe oder Stoffgemische in dem jeweiligen Aggregatzustand (gasförmig, fest oder flüssig) lösen bzw. verdünnen kann. Dabei ist es immens wichtig, dass es zwischen dem Lösungsmittel und dem zu lösenden Stoff bzw. Stoffgemisch zu keiner chemischen Reaktion kommt. Allerdings kann das Lösungsmittel eine starke Auswirkung auf die jeweilige chemische Reaktion haben, da dessen Gegenwart die Reaktionsgeschwindigkeit und das chemische Gleichgewicht beeinflussen kann.

Der Einfluss eines Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion konnte erstmals 1862 von Berthelot [49] nachgewiesen werden. Er untersuchte die Veresterung von Essigsäure und Ethanol. Die Reaktion wurde ohne Lösungsmittel und in Gegenwart von Benzol bzw. Diethylether als Lösungsmittel durchgeführt. Er konnte nachweisen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion ohne Lösungsmittel am größten und in Gegenwart von Diethylether am geringsten war. Im Jahre 1887 hat Menschutkin [49] die Arbeit von Berthelot wieder aufgenommen und neben der Veresterungsreaktion auch den Einfluss von 23 verschiedenen Lösungsmitteln auf die Reaktion zwischen Triethylamin und Ethyliodid untersucht. Er konnte zeigen, dass die Reaktion in Gegenwart von Benzylalkohol anstelle von n-Hexan als Lösungsmittel um den Faktor 742 schneller verläuft. Heutzutage sind Reaktionen bekannt, deren Geschwindigkeit durch Lösungsmitteleinfluss um den Faktor 10^{10} beschleunigt werden können. Erste Untersuchungen zur Lage des chemischen Gleichgewichtes wurden 1896 [49] unabhängig voneinander (Claisen, Hantzsch, Knorr und Wislicenus) durchgeführt. Bei der Keto-Enol-Tautomerie von 1,3-Dicarbonylverbindungen (z.B. Enolisierung von Acetessigsäureethylester) konnte gezeigt werden, dass der Enolgehalt je nach Lösungsmittel zwischen ca. 2% und ca. 40% variieren kann. Obwohl viele experimentelle Untersuchungen durchgeführt worden sind, konnte damals keine Erklärung für den Einfluss der Lösungsmittel auf die Reaktionsgeschwindigkeit oder die Lage des chemischen Gleichgewichtes gefunden werden.

Der Einfluss auf die beiden zuletzt genannten Punkte beruht auf den zwischenmolekularen Wechselwirkungen des jeweiligen Lösungsmittels und den im Reaktionsgemisch vorhandenen Komponenten. In Abbildung 3.6 sind die möglichen zwischenmolekularen Wechselwirkungen schematisch dargestellt.

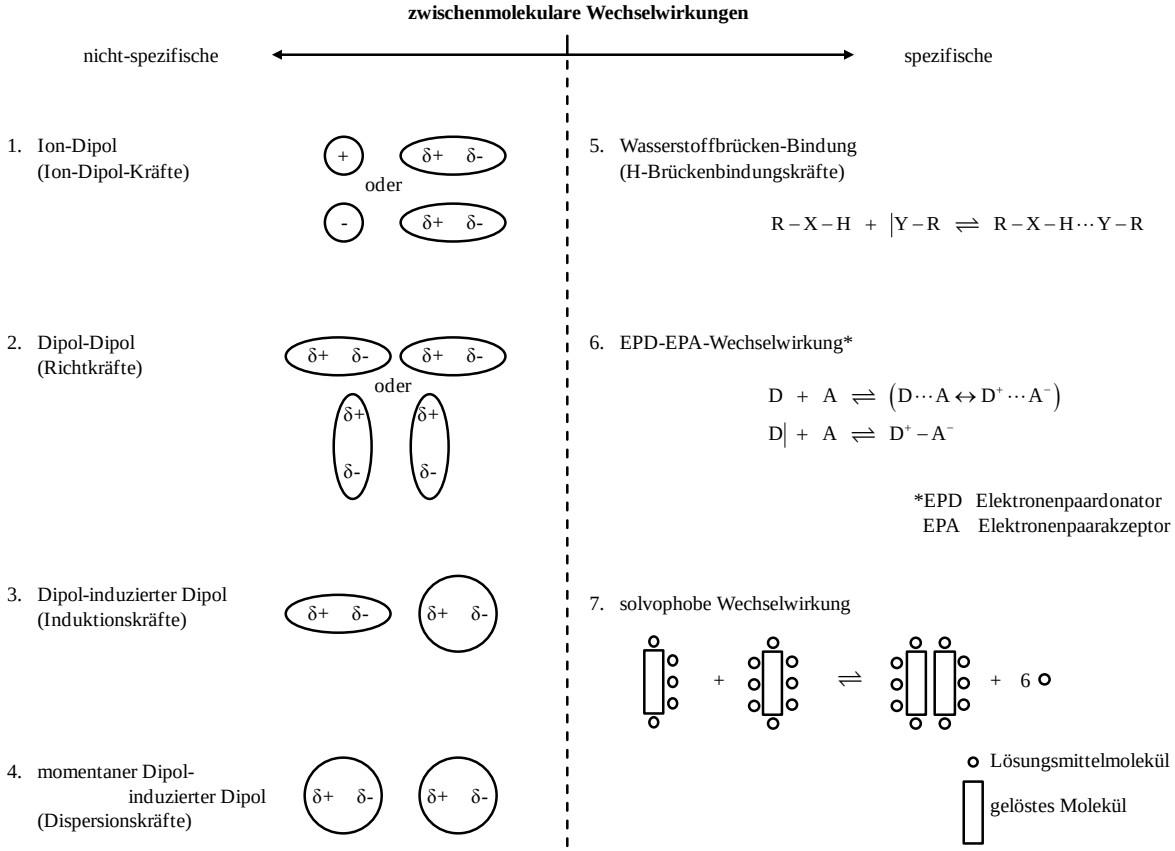

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung zwischenmolekularer Wechselwirkungskräfte [49].

In diesem Zusammenhang ist es auch wichtig, ob es sich bei dem Lösungsmittel um ein protisches handelt, welches als Wasserstoffbrücken-Donator fungiert (z.B. Wasser oder Alkohole) oder um ein aprotisches, welches zwar H-Atome enthalten kann, aber aufgrund der geringen Acidität nicht zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt ist (z.B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe) [49]. Die gezeigten zwischenmolekularen Wechselwirkungskräfte führen dazu, dass sich jedes gelöste Molekül mit einer Hülle aus mehr oder weniger fest gebundenen Lösungsmittelmolekülen umgibt. Dieser Prozess wird als Solvatation bezeichnet. Die Fähigkeit eines Lösungsmittels mit Molekülen Solvate unter Freisetzung der Solvatationsenthalpie Δg_{solv} zu bilden, wird durch das oft als „Lösungsmittel-polarität“ bezeichnete globale Solvationsvermögen eines Lösungsmittels bestimmt. Die

Lösungsmittelpolarität ist quantitativ schwer zu charakterisieren. Es hat sich gezeigt, dass sich die Beschreibung des Lösungsmitteleinflusses einer chemischen Reaktion mit dem empirischen Parameter der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ [50], anstelle von physikalischen Kennzahlen (z.B. Dipolmoment, Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex usw.), bewährt hat. Durch die Verwendung des negativ solvatochromen Pyridinium-*N*-Phenolat-Betainfarbstoffes [50] konnte die Polarität von verschiedenen Lösungsmitteln auf UV/Vis-spektroskopischem Wege bei 298,15 K und 1 atm ermittelt werden. In Tabelle 3.1 sind die $E_T(30)$-Werte der in dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittel dargestellt. Dabei entsprechen hohe $E_T(30)$-Werte einer hohen Solvens-Polarität. Wasser besitzt den höchsten Wert mit 63,1 und Tetramethylsilan (TMS) den geringsten mit 30,7.

Tabelle 3.1: Empirischer Parameter der Lösungsmittelpolarität $E_T(30)$ für die verwendeten Lösungsmittel.

Lösungsmittel	**$E_T(30)$-Wert [kcal mol^{-1}]**
Aceton	41,9 [51]
THF	37,4 [50]
Benzol	34,8 [50]
Cyclohexan	33,2 [50]
n-Pentan	32,4 [50]

Für den Lösungsmitteleinfluss auf die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion ist die Differenz der Solvatationsenthalpien von Edukten und Produkten in den verschiedenen Lösungsmitteln von entscheidender Bedeutung. In Abbildung 3.7 ist das Enthalpieprofil für die Isomerisierungsreaktion $A \rightleftharpoons B$ in zwei Lösungsmitteln I und II dargestellt, wobei das Solvationsvermögen für die beiden Komponenten A und B jeweils unterschiedlich ist. Dabei sind $\Delta g_{A,solv}$ und $\Delta g_{B,solv}$ die freiwerdenden Solvationsenthalpien beim Wechsel vom Lösungsmittel I zum Lösungsmittel II.

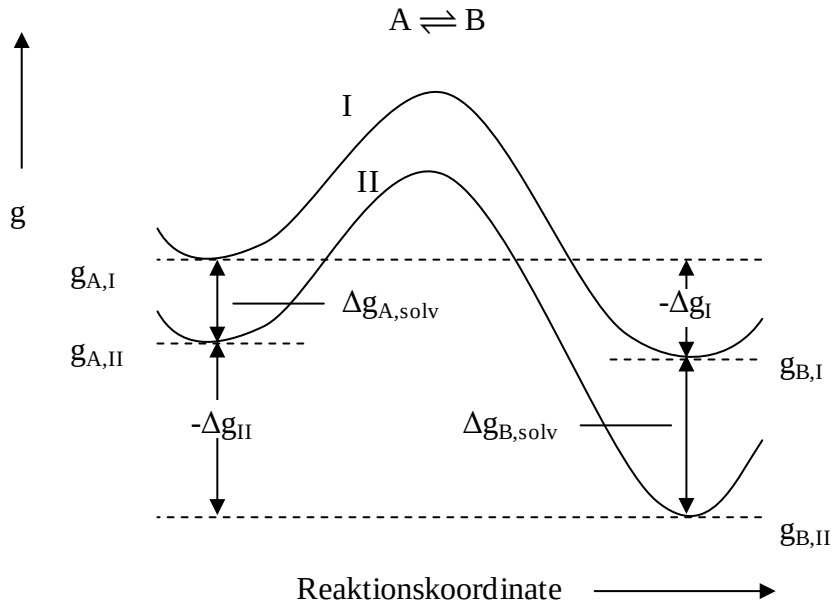

Abbildung 3.7: Gibbs-Enthalpieprofil für die Gleichgewichtsreaktion A ⇌ B in den Lösungsmitteln I und II [49].

Zum Verständnis des Lösungsmitteleinflusses auf die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion wird die Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit nach Eyring benötigt. Diese wird auch als Theorie des Übergangszustandes (Transition State Theory = TST) bezeichnet. Für eine Reaktion wie in Gl. (3.65) dargestellt, bildet sich aus den Edukten A und B im Verlauf der Reaktion zunächst ein sogenannter Übergangszustand (früher auch als aktivierter Komplex bezeichnet) aus, der mit den Edukten im Gleichgewicht steht. Dieser zerfällt in einem weiteren Schritt in die Produkte C und D. Dieser energiereiche Übergangszustand entspricht dem höchsten Punkt im Enthalpieprofil der Reaktion und wird durch das Symbol ǂ gekennzeichnet.

$$A + B \rightleftharpoons [AB]^{\ddagger} \rightarrow C + D \tag{3.65}$$

Im Enthalpieprofil wird die Differenz aus den Gibbs‘schen Enthalpien der Edukte und des aktivierten Komplexes als Gibbs’sche Aktivierungsenthalpie $\Delta g^{\ddagger}$ bezeichnet. Die Höhe dieser Gibbs‘schen Aktivierungsenthalpie bestimmt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion. Dabei stehen die Geschwindigkeitskonstante k einer chemischen Reaktion und die Gibbs‘sche Aktivierungsenthalpie $\Delta g^{\ddagger}$ über die Eyring-Gleichung in folgender Beziehung:

$$k = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot \exp\left(-\Delta g^{\ddagger} / R \cdot T\right) \tag{3.66}$$

Aus dieser Gleichung wird ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit steigt, je kleiner die Gibbs‘sche Aktivierungsenthalpie des Übergangszustandes wird und somit die Reaktion beschleunigt wird. Für den umgekehrten Fall wird die Reaktion verzögert. Sowohl die Edukte als auch der Übergangszustand werden durch die Lösungsmittel unterschiedlich stark solvatisiert, wodurch die Gibbs’sche Aktivierungsenthalpie von der Solvationsenthalpie des jeweiligen Lösungsmittels abhängt. Laut der von Hughes und Ingold aufgestellten Regel von 1935 [49] werden Reaktionen, bei denen während des Aktivierungsprozesses Ladungen entstehen, durch Lösungsmittel mit einer erhöhten Lösungsmittelpolarität beschleunigt. Allerdings ist diese Regel in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit eingeschränkt, da häufig spezifische Lösungsmitteleffekte auftreten, die berücksichtigt werden müssen.

Bereits 1980 konnte gezeigt werden, dass der Lösungsmitteleinfluss auf die Geschwindigkeit einer Diels-Alder-Reaktion (Dimerisation von Cyclopentadien) unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel bei 298,15 K mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC zuverlässig vorhergesagt werden konnte. Dabei wird neben der UNIFAC-Methode (zur Abschätzung der Aktivitätskoeffizienten) die Theorie des Übergangszustandes benötigt, um zuverlässige Aussagen über den Lösungsmitteleinfluss auf die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhalten zu können [52].

4 Kinetische Grundlagen

Im vorherigen Kapitel wurden die Grundlagen der Thermodynamik thematisiert. Im Kapitel 3.6 wurde gezeigt, dass der Lösungsmitteleinfluss in direktem Zusammenhang mit der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Reaktion steht. Da die Thermodynamik aber keine Aussagen über die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion machen kann, wird jener Aspekt in diesem Kapitel behandelt. Die zur Gleichgewichtseinstellung erforderliche Zeit hängt von kinetischen Parametern ab, die im Folgenden behandelt werden.

Die Kinetik kann den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion quantitativ erfassen. Dabei hängt sie von vielen Einflussfaktoren, wie der Konzentration oder Aktivität der Edukte bzw. deren Partialdrücke und der Temperatur ab. Bei katalysierten Reaktionen ist darüber hinaus die Art und Beschaffenheit des jeweils verwendeten Katalysators von entscheidender Bedeutung. Bei genauer Kenntnis der Reaktionskinetik einer chemischen Reaktion sowie der Berücksichtigung der Wärmeströme können durch die geeignete Wahl des Reaktortyps und der optimalen Reaktionsführung Prozesse effektiv und wirtschaftlich optimiert werden. Bei der Betrachtung verschiedener Reaktionssysteme, bei denen das Reaktionsgemisch sowohl homogen als auch heterogen vorliegen kann, müssen zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeit zwei Arten der Kinetik berücksichtigt werden. Zum einen gibt es die Mikrokinetik, die sich mit der Kinetik der einzelnen chemischen Reaktionsschritte (bei Oberflächenreaktionen am Katalysator unter Einbeziehung von Adsorptions- und Desorptionsvorgängen sowie unter Verwendung der Bedeckungsgrade Θ als Konzentrationsmaß) befasst und die Makrokinetik, die sich mit den konkurrierenden Transport- und Reaktionsvorgängen (zum Beispiel im Porengefüge des Katalysators, in der Nähe von Phasengrenzflächen oder in schlecht durchmischten Phasen) beschäftigt.

In der Regel verläuft eine chemische Reaktion nicht so ab wie in der Reaktionsgleichung angegeben. Das bedeutet, dass die Edukte nicht direkt zum Produkt, sondern in mehreren Stufen umgesetzt werden. Durch die kinetischen Untersuchungen, bei denen die Konzentrationsänderungen in definierten Zeitintervallen gemessen werden, kann der Reaktionsablauf der zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen beschrieben werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit r ist von vielen Parametern abhängig und beschreibt die

Geschwindigkeit der Konzentrationsänderung. Allgemein kann sie wie folgt dargestellt werden:

$$r_A = \Phi\left(n_i\right)\Psi\left(T, \text{Katalysator}, ...\right) \tag{4.1}$$

$\Phi(n_i)$ (bzw. $\Phi(c_i)$, $\Phi(a_i)$, $\Phi(p_i)$) ist dabei eine von der Molmenge (bzw. Konzentration, Aktivität, Partialdruck) abhängige Funktion und wird als äußerer Mechanismus bezeichnet. Die Funktion Ψ(T, Katalysator, …) hingegen wird als innerer Mechanismus deklariert. Im Regelfall wird diese Funktion zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k zusammengefasst [53]. Für eine einfache Reaktion

$$A + B \rightarrow AB \tag{4.2}$$

kann die Reaktionsgeschwindigkeit r als zeitliche Änderung der Molzahl der betrachteten Komponente AB bezogen auf einen den Reaktionsort charakterisierenden Parameter ζ dargestellt werden:

$$r_{AB} = \frac{1}{\xi}\frac{dn_{AB}}{dt} \tag{4.3}$$

Je nach Reaktion kann sich die Größe ζ auf das Reaktionsvolumen, die Katalysatormasse, die Katalysatoroberfläche usw. beziehen. Für den Fall, dass es sich um eine homogene, nicht katalysierte und volumenkonstante Reaktion handelt, ändert sich die vorherige Gleichung wie folgt:

$$r = \frac{dc_{AB}}{dt} \tag{4.4}$$

Diese Gleichung ist jedoch nicht optimal, da die Reaktionsgeschwindigkeit einerseits von der Eduktkonzentration A und B und andererseits von der Häufigkeit der Zusammenstöße der beiden Edukte abhängt. Da sich die Konzentrationen von A und B während der Reaktion ständig ändern, ist es vorteilhaft einen Differentialquotienten zu verwenden um die Reaktionsgeschwindigkeit zu beschreiben.

$$r_A = r_B = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = \frac{dc_{AB}}{dt} \tag{4.5}$$

Wird die Eduktkonzentration von A bzw. B zu einem beliebigen Zeitpunkt betrachtet, so entspricht die jeweilige Tangentensteigung $-\frac{dc_A}{dt}$ bzw. $-\frac{dc_B}{dt}$ der momentanen Reaktionsgeschwindigkeit. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Konzentration der beiden Edukte ab. Umgekehrt verhält es sich mit dem Reaktionsprodukt. Hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit positiv, da während der Reaktion die Konzentration an dem Produkt AB steigt.

In der Praxis reagieren die Edukte aber nicht immer gleich schnell zum gewünschten Produkt. Meistens ändert sich die Konzentration einer beliebigen Komponente im Reaktionsgemisch, mit fortschreitender Reaktionsdauer, immer langsamer pro Zeiteinheit. Ausgenommen sind dabei Reaktionen nullter Ordnung oder autokatalytische Reaktionen. Daher muss ein Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden, das sowohl die Änderung der Konzentration pro Zeiteinheit, als auch die Konzentration der an der Reaktion beteiligten Komponenten beschreiben kann. Die beiden folgenden formalkinetischen Geschwindigkeitsgesetze können vereinfacht zur Beschreibung der Kinetik aufgestellt werden. Häufig handelt es sich dabei um Potenzansätze, wie in der folgenden Gleichung dargestellt.

$$r = k\, c_A^m c_B^n \tag{4.6}$$

In diesem Ansatz hängt die Reaktionsgeschwindigkeit r von der Geschwindigkeitskonstanten k (innerer Mechanismus) und der Konzentration c (äußerer Mechanismus) ab. Die Ordnungen m und n in diesem Potenzansatz können nicht immer physikalisch beschrieben werden. Erfolgt eine Reaktion heterogen katalysiert, wird anstelle eines Potenzansatzes ein adsorptionsbasierter Ansatz zur Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet [5], wie beispielsweise der Langmuir-Hinshelwood-Ansatz:

$$r = \frac{k\, c_A c_B}{\left(1 + k_A\, c_A + k_B\, c_B\right)^2} \tag{4.7}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k kann durch den Arrhenius-Ansatz beschrieben werden:

$$k = k_0\, e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} \tag{4.8}$$

Häufig ist es aber nötig, die Reaktionsgeschwindigkeit auf bestimmte, das Reaktionssystem charakterisierende Größen zu beziehen [5]. Im Falle einer homogenen Reaktion muss in der Regel das Volumen V oder die Masse des Reaktionsgemisches berücksichtigt werden, um die Abhängigkeit der Stoffmenge pro Volumen und Zeit bestimmen zu können unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Faktoren.

$$r = \frac{1}{V}\frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt} \tag{4.9}$$

Bei heterogen katalysierten Reaktionen hingegen ist es sinnvoll die Masse des Katalysators m_{Kat} im Geschwindigkeitsgesetz zu berücksichtigen.

$$r = \frac{1}{m_{Kat}}\frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt} \tag{4.10}$$

5 Experimentelle Ergebnisse der TAME-Reaktion

In diesem Kapitel soll zunächst auf die Analysenmethodik eingegangen werden, mit deren Hilfe die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches analysiert wurde. Im Anschluss daran wird erklärt, wie eine geeignete Apparatur aufgebaut sein muss, um die heterogen katalysierte TAME-Reaktion durchführen zu können. Danach werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Für die homogen katalysierte Reaktion wird analog verfahren. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird zusätzlich auf die Nebenproduktbildung eingegangen, die vereinzelt bei höheren Temperaturen der Umsatzbestimmung aufgetreten ist.

5.1 Analysenmethodik

Die Analyse der TAME-Reaktion erfolgt gaschromatographisch. Die während der Reaktion erhaltenen Proben werden mit Hilfe des Gaschromatographen HP 6890 Plus der Firma Hewlett-Packard analysiert. Als Steuerungssoftware dient in diesem Fall die Software HP Chemstation REV A.06.03 [509]. Für die TAME-Reaktion wird als Trennsäule eine Kapillare der Firma Hewlett-Packard mit der Bezeichnung HP 19091N – 116 INNOWAX Polyethylene Glycol verwendet. Die Abmessungen dieser Säule betragen 60 m x 320 µm x 0,25 µm und sie ist für den Einsatz bis zu einer maximal zulässigen Arbeitstemperatur von 260 °C konzipiert. Die Proben des Reaktionsgemisches (Vialvolumen 1,5 ml) befinden sich in einem temperierbaren Tray, wobei die Probeninjektion in den Gaschromatographen automatisch mit Hilfe des Autosamplers CombiPal der Firma CTC Analytics erfolgt. Auf diese Weise können mehrere Proben nacheinander gemessen werden. Aufgrund der geringen Siedepunkte einiger Komponenten im Reaktionsgemisch (s. Tabelle 5.7) wird das Tray mit Hilfe eines Kryostaten der Firma Jürgens (RC 6 Lauda) auf etwa 10 °C gekühlt, um Verdampfungsverluste während der Analyse zu vermeiden. Rechts neben dem Tray befindet sich eine Waschvorrichtung mit zwei verschiedenen Lösungsmitteln, um die GC-Spritze vor einer erneuten Probenmessung zu reinigen. In der folgenden Abbildung sind die Rechnereinheit (1), der Kryostat (2), der Autosampler (3), die Haltevorrichtung für die GC-Spritze (4), die Controllereinheit (5), der Gaschromatograph (6), das temperierbare Tray (7) und die Waschvorrichtung (8) abgebildet.

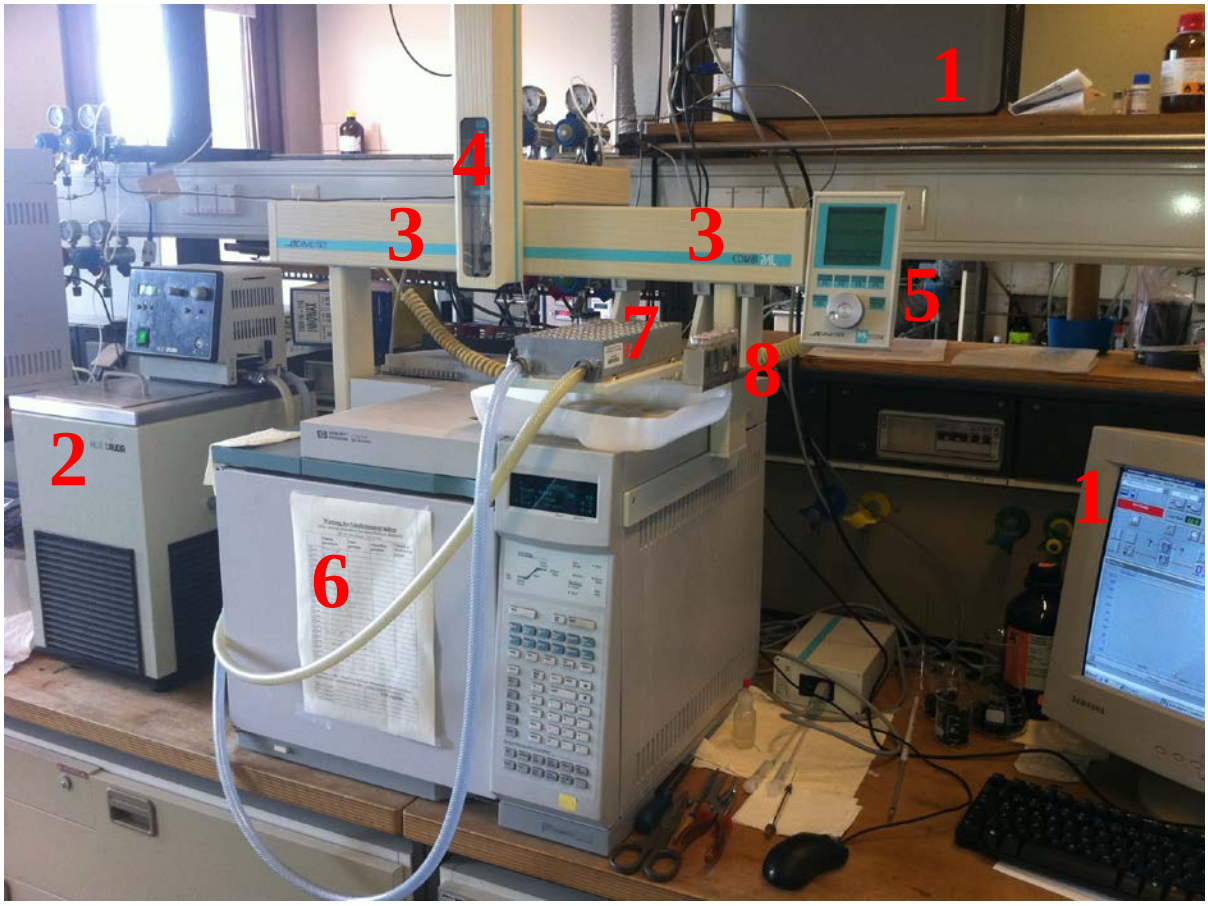

Abbildung 5.1: Setup der Analyseneinheit der TAME-Reaktion.

5.1.1 Gaschromatographie

Die Funktionsweise eines Gaschromatographen beruht auf dem Prinzip der Trennmethodik, wobei ein Inertgas, in der Regel Helium (He) oder Stickstoff (N_2), als mobile Phase zum Einsatz kommt. Der Gaschromatograph besteht aus drei Hauptelementen, dem Injektorblock, der beheizbaren Trennsäule und dem Detektor. In der Abbildung 5.2 ist der Aufbau eines Gaschromatographen schematisch dargestellt. Die wichtigsten Bestandteile sind das Trägergas (1), der Injektor (2), die Trennsäule im GC-Ofen (3), der Detektor (4; hier: FID) und die Auswertungseinheit (5). Zu Beginn der Analyse wird die injizierte Probe durch den beheizten Injektorblock verdampft. Im Anschluss daran wird sie mittels eines Trägergases (hier: Helium) in die Trennsäule transportiert. Die Trennsäule wiederum ist in einem Ofen installiert, wobei dieser temperierbar ist und je nach Trennproblem auf die gewünschte Temperatur eingestellt, bzw. mit einem Temperaturgradienten versehen werden kann. Die Auftrennung der injizierten Probe erfolgt durch die unterschiedlichen Siedepunkte der

Komponenten und der verschieden starken Wechselwirkungen mit der im Inneren der Trennsäule aufgebrachten stationären Phase. Beim Verlassen der Trennsäule werden die einzelnen Komponenten detektiert und ein elektrisches Signal erzeugt, welches mit Hilfe eines Integrators oder einer Computereinheit und entsprechender Software ausgewertet werden kann.

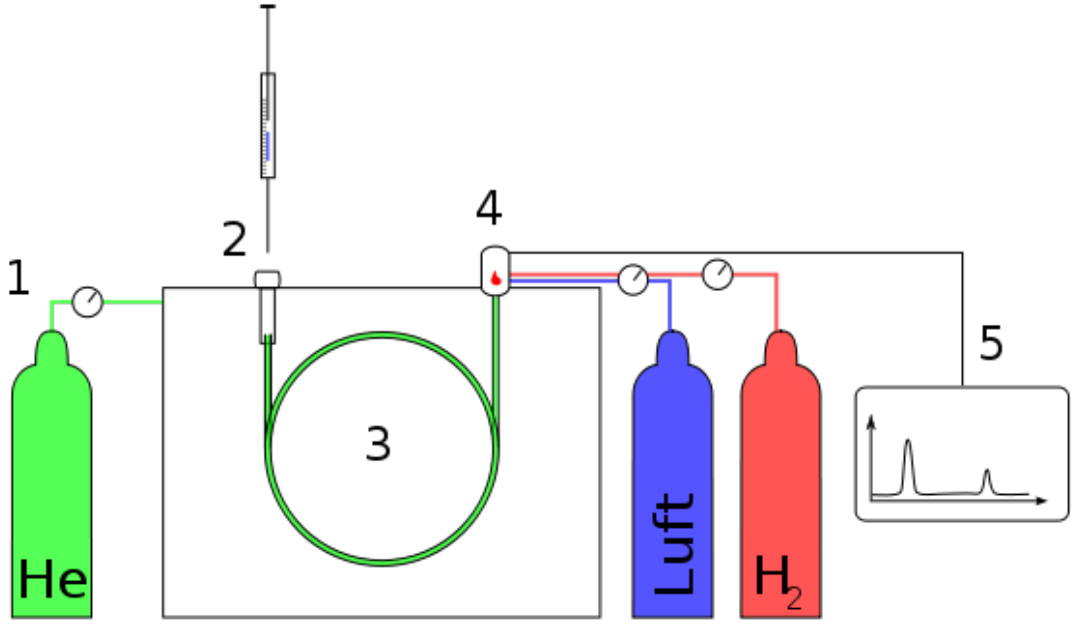

Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau eines Gaschromatographen [54].

Als Detektortypen werden zwei Arten eingesetzt, der Flammenionisationsdetektor (FID) und der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD). Der FID ist der am häufigsten eingesetzte Detektortyp, der sich für die Analyse von organischen Verbindungen eignet. Allerdings ist er nicht in der Lage Wasser zu detektieren. In dieser Arbeit ist es aber wichtig eventuell vorhandenes Wasser im Reaktionsgemisch nachweisen zu können. Es kann entweder als Verunreinigung auftreten oder bei der Bildung möglicher Nebenprodukte gebildet werden. Daher eignet sich der FID nicht für die Detektion des TAME-Reaktionssystems. Das Messprinzip des FID beruht auf der Leitfähigkeitsmessung einer Knallgasflamme zwischen zwei Elektroden, in der die zu analysierenden Substanzen thermisch ionisiert werden. Die freigesetzten Ionen werden von einem Gitter aufgefangen und anschließend durch den Detektor als Signal aufgezeichnet. Die Nachweisgrenze des FID ist um den Faktor 10^3 empfindlicher als beim WLD.

Der WLD wird in dieser Arbeit zur Analyse der TAME-Reaktion verwendet, da er, obwohl er eine schlechtere Nachweisgrenze besitzt, aber in der Lage ist Wasser detektieren zu können. Das Prinzip des WLD beruht auf einer kontinuierlichen Messung der Wärmeleitfähigkeit des Trägergasstromes. Dabei werden zwei thermostatisierte Messzellen mit dem proben-angereicherten Trägergas durchströmt und zwei weitere Referenzzellen mit dem reinen Trägergas. Diese vier Messzellen sind mit einer Drahtwendel aus Platin oder Wolfram nach einer Wheatstoneschen Brückenschaltung verbunden, wobei ihr Widerstand von der Wärmeleitfähigkeit der durchströmenden Gase abhängt. Je nach Zusammensetzung des Gasgemisches kommt es zu einer Temperaturdifferenz der Drahtwendel, die dann als Spannungsunterschied proportional zur Konzentration der zu vermessenden Probe gemessen werden kann. Als besonders gute Trägergase eignen sich Stickstoff oder Helium, da sie eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen.

5.1.2 Konfiguration des GC für die TAME-Reaktion

Um die einzelnen Komponenten der TAME-Reaktion kalibrieren zu können, wurde für die Analyse des TAME-Reaktionsgemisches eine passende Methode mit Hilfe der Chemstation-Software entwickelt. Die Methode trägt den Namen „TAMEPEN2.M“. In den folgenden Abbildung 5.3 bis 5.6 sind die einzelnen Einstellungen für die vier verschiedenen Teilbereiche Injektorblock, Trennsäule, Ofen und Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) aufgezeigt.

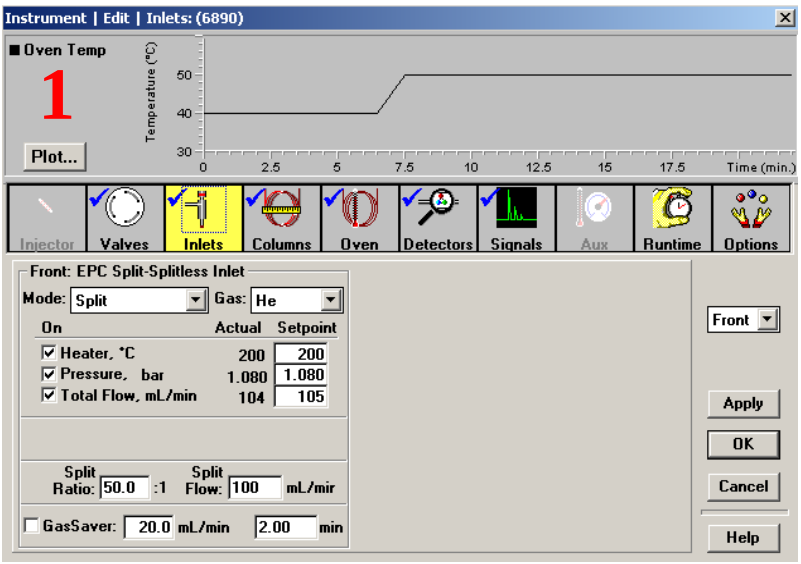

Abbildung 5.3: Konfiguration des Injektorblocks (1).

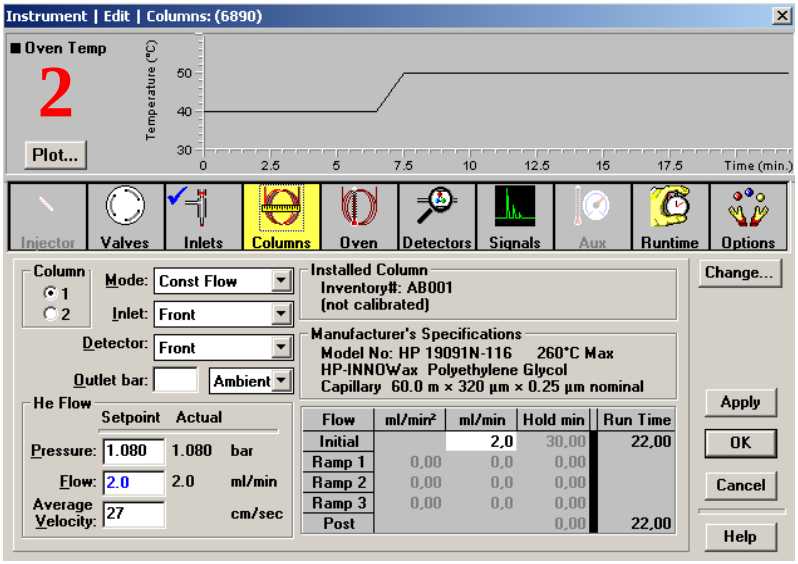

Abbildung 5.4: Konfiguration der Trennsäule (2).

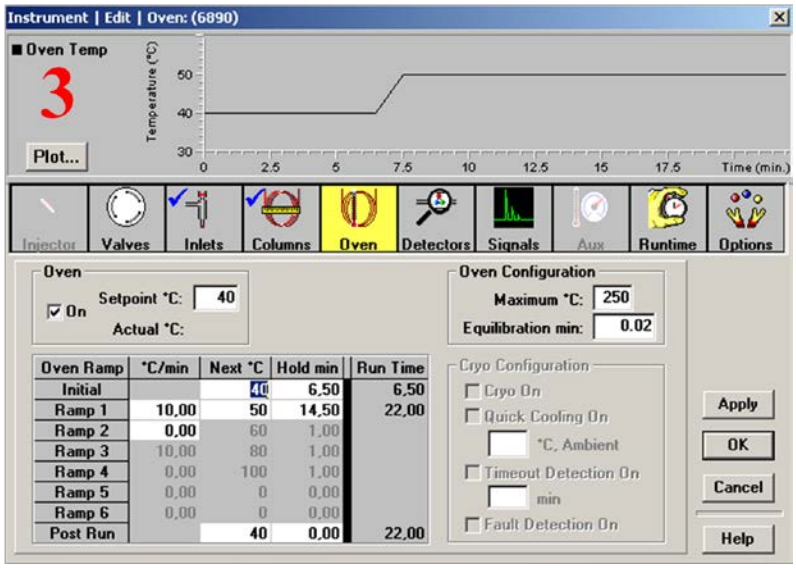

Abbildung 5.5: Konfiguration des Ofens (3).

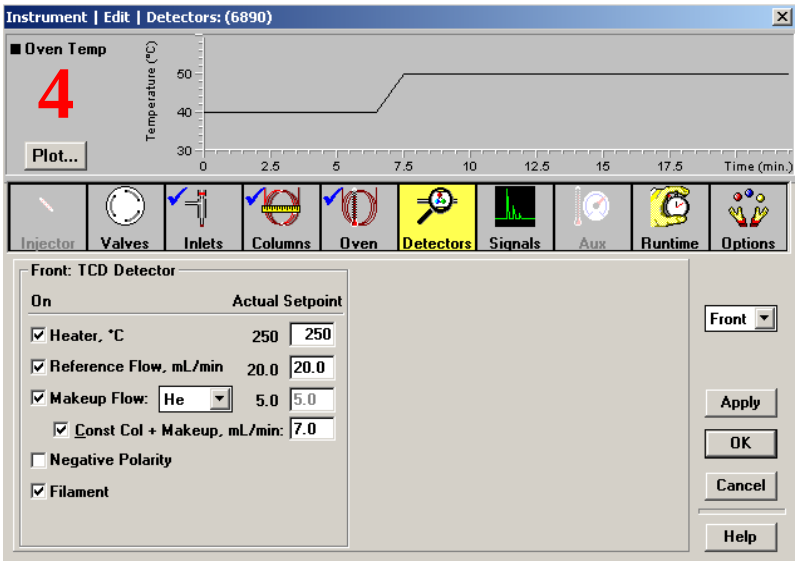

Abbildung 5.6: Konfiguration des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) (4).

Für die TAME-Reaktion mit *n*-Pentan als Lösungsmittel ist ein typisches Chromatogramm der Probenanalyse in der Abbildung 5.7 dargestellt.

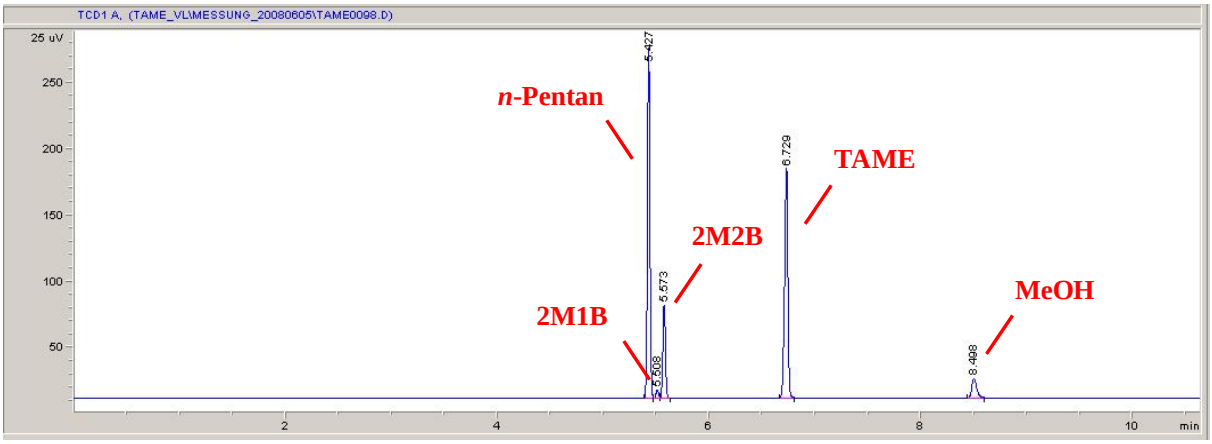

Abbildung 5.7: Typisches Chromatogramm der TAME-Reaktion in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel.

Da die Komponenten des Reaktionsgemisches unterschiedlich stark mit der stationären Phase der Trennsäule reagieren, kommen sie auch zu unterschiedlichen Zeitpunkten zur Analyse am Detektor an. Diese Zeit wird als Retentionszeit bezeichnet und ist in der nachfolgenden Tabelle für die an der Reaktion beteiligten Komponenten inklusive aller Lösungsmittel aufgelistet.

Tabelle 5.1: Retentionszeiten der an der TAME-Reaktion beteiligten Komponenten („TAMEPEN2.M“).

Komponente	Retentionszeit [min]
n-Pentan	~ 5,4
2M1B	~ 5,5
2M2B	~ 5,6
Cyclohexan	~ 5,9
TAME	~ 6,7
Aceton	~ 6,9
THF	~ 7,8
MeOH	~ 8,5
Benzol	~ 9,6

5.1.3 Spritzenkalibrierung

Wenn mit einer nicht kalibrierten GC-Spritze eine Probe des zu vermessenden Reaktionsgemisches analysiert werden soll, so kann mit der Auswertung lediglich eine Aussage über die Mengenverhältnisse der in der Reaktionsmischung vorhandenen Komponenten wiedergeben werden. Die GC-Spritze muss daher auf das zu analysierende Reaktionssystem kalibriert werden, um eine quantitative, auf molare Größen bezogene, Aussage treffen zu können. Dabei kann die durchgeführte Kalibrierung nicht auf andere GC-Spritzen übertragen werden. Für den Fall, dass eine GC-Spritze ersetzt werden muss, wird für diese Spritze eine neue Kalibrierung benötigt. In dieser Arbeit wurden insgesamt 3 GC-Spritzen (A, B und C) verwendet.

Für die TAME-Reaktion werden zunächst alle in dem System auftretenden Komponenten in ihrer reinen Form unter Verwendung einer 1-µl-Spritze der Firma SGE kalibriert. Jede Substanz wird dabei in einem Bereich von 0,1 bis 0,5 µl kalibriert, wobei die zuvor definierten Volumina je dreimal manuell injiziert werden. Mit Hilfe der Dichte unter Berücksichtigung der bei der Kalibrierung herrschenden Temperatur, der Molmasse und dem injizierten Volumen der jeweiligen Komponenten, können die Stoffmengen ermittelt werden. Diese werden graphisch gegen die gemessenen Peakflächen aufgetragen. Im Anschluss daran wird die Qualität der Messpunkte durch eine lineare Regression ermittelt, die durch den Ursprung geht.

Allerdings treten im Reaktionsgemisch der TAME-Reaktion auch stark verdünnte Komponenten auf, was eine Kalibrierung auch in sehr kleinen Bereichen zwischen 0 und 0,1 µl erforderlich macht. Zu diesem Zweck werden Stoffgemische bekannter Zusammensetzung kalibriert, wodurch die zu kalibrierende Substanz eine geringere Molmenge aufweist. Da die Einwaage sehr präzise sein muss, erfolgt sie mit Hilfe einer analytischen Waage vom Typ CP225D der Firma Sartorius, die eine Messgenauigkeit von ± 0,01 mg aufweist. Darüber hinaus muss die bei der Einwaage herrschende Temperatur zur Bestimmung der Dichte herangezogen werden. Das weitere Vorgehen verläuft analog der Reinstoffkalibrierung.

Das Bestimmtheitsmaß der Regressionsgeraden gibt Auskunft über die Qualität der Kalibrierung. Die Steigung dieser Ausgleichsgeraden hingegen entspricht dem Kalibrierungsfaktor. Dieser Faktor ist wichtig, da mit ihm die Umrechnung der bei der TAME-Reaktion erhaltenen Peakfläche auf die entsprechende Molmenge ermöglicht wird.

In der folgenden Abbildung ist ein solches Kalibrierungsdiagramm für TAME dargestellt. Die benötigten Kalibrierungsdiagramme für die restlichen Komponenten mit den verschiedenen Spritzen werden an dieser Stelle nicht mit aufgeführt, da sie der Abbildung 5.8 ähneln.

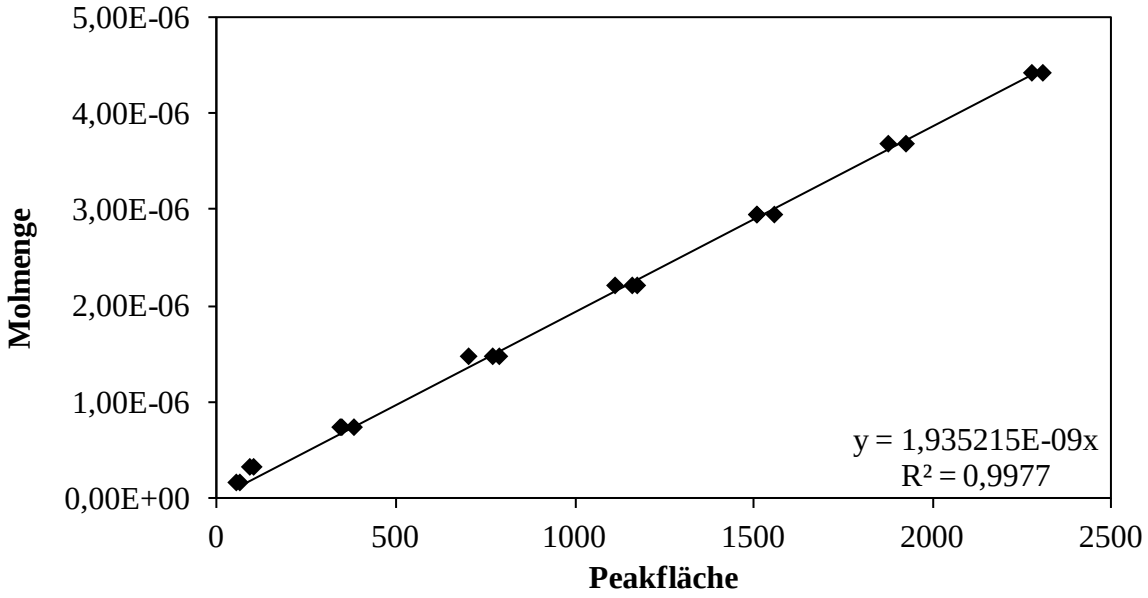

Abbildung 5.8: Kalibrierungsdiagramm von TAME (Spritze A).

In den drei folgenden Tabellen sind die Kalibrierungsfaktoren für alle an der Reaktion beteiligten Komponenten dargestellt, die mit den drei verschiedenen Spritzen A, B und C gemessen wurden.

Tabelle 5.2: Übersicht der Kalibrierungsfaktoren für die Spritze A („TAMEPEN2.M“).

Komponente	Kalibrierungsfaktor	Bestimmtheitsmaß
2M1B	2,293513E-09	0,9944
2M2B	2,495911E-09	0,9881
TAME	1,935215E-09	0,9977
MeOH	7,531808E-09	0,9917
n-Pentan	2,324403E-09	0,9901

Tabelle 5.3: Übersicht der Kalibrierungsfaktoren für die Spritze B („TAMEPEN2.M“).

Komponente	Kalibrierungsfaktor	Bestimmtheitsmaß
2M1B	9,634397E-10	0,9772
2M2B	9,109151E-10	0,9759
TAME	8,691061E-10	0,9617
MeOH	2,370699E-09	0,9605
n-Pentan	9,406624E-10	0,9498
Benzol	1,060316E-09	0,9922
THF	1,168271E-09	0,9887

Tabelle 5.4: Übersicht der Kalibrierungsfaktoren für die Spritze C („TAMEPEN2.M“).

Komponente	Kalibrierungsfaktor	Bestimmtheitsmaß
2M1B	1,308373E-09	0,9950
2M2B	1,212571E-09	0,9780
TAME	1,035861E-09	0,9857
MeOH	2,607326E-09	0,9941
Aceton	1,465251E-09	0,9791
Cyclohexan	9,865372E-10	0,9912

5.2 Nebenprodukte

Bereits in Kapitel 2.5.1 wurde erwähnt, dass bei hohen Temperaturen (ab ca. 60-70 °C) vereinzelt Nebenprodukte in geringen Konzentrationen bei der TAME-Reaktion auftreten können. Diese müssen dementsprechend bei der Ermittlung der Gleichgewichtsumsätze berücksichtigt werden.

5.2.1 Nebenreaktionen

Bei den in Kapitel 2.5.1 erwähnten Nebenprodukten handelt es sich um DME und *tert.*-Amylalkohol, die bei höheren Temperaturen gebildet werden können. Darüber hinaus wurde bei der TAME-Reaktion in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel in einigen Fällen eine Aldolreaktion beobachtet. Dabei reagieren im sauren Milieu zwei Acetonmoleküle miteinander. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 5.9 abgebildet.

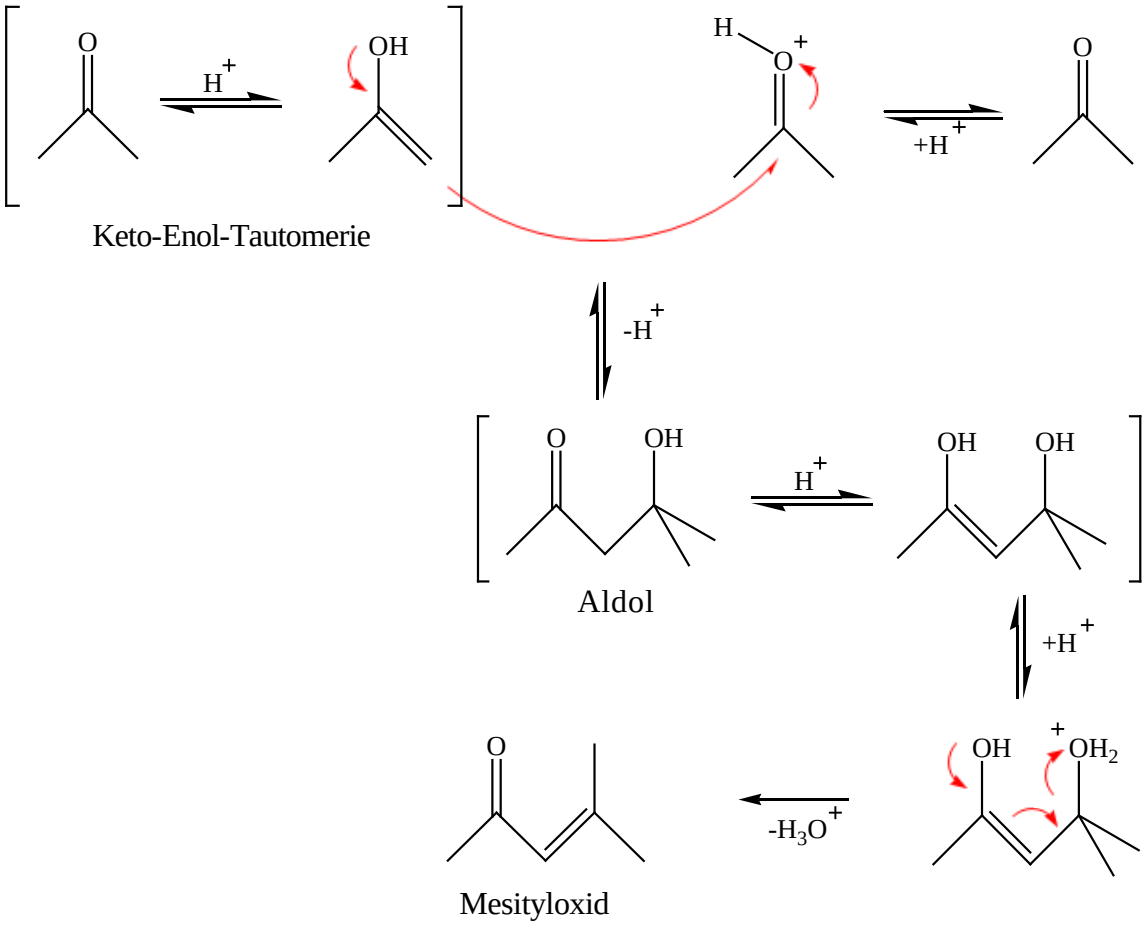

Abbildung 5.9: Mechanismus der Aldolreaktion aus zwei Acetonmolekülen.

Der Mechanismus besteht aus zwei Teilschritten, der Aldoladdition und der Aldolkondensation. Bei der TAME-Reaktion mit Aceton als Lösungsmittel kann vereinzelnd Mesityloxid (α,β-ungesättigtes Keton) als Nebenprodukt anfallen.

5.2.2 Spritzenkalibrierung

Die Spritzenkalibrierung der Nebenprodukte erfolgt analog der Vorgehensweise in Kapitel 5.1.3. Allerdings muss bei der Kalibrierung von DME etwas anders vorgegangen werden, da es bei Raumtemperatur nicht als Flüssigkeit, sondern als Gas vorliegt. Zur Kalibrierung wird dabei eine gasdichte 50 µl GC-Spritze der Firma Hamilton-Bonaduz verwendet. Es wurde nur die reine Komponente und kein Gasgemisch kalibriert. Dabei wurden definierte Volumina zu 1, 5, 20, 30, 40 und 50 µl mehrmals injiziert. Die jeweilige Molmenge lässt sich unter Verwendung des idealen Gasgesetzes (n = PV/RT) bestimmen, da der reale Einfluss auf die Kalibrierung vernachlässigbar klein ist. Zur Berechnung werden nur der Umgebungsdruck, die Raumtemperatur und das injizierte Volumen benötigt. In der folgenden Tabelle sind die Kalibrierungsfaktoren, die Retentionszeiten und die jeweils verwendete Spritze der drei Nebenprodukte aufgeführt.

Tabelle 5.5: Übersicht der Kalibrierungsfaktoren und Retentionszeiten der Nebenprodukte für die Spritzen B und C („TAMEPEN2.M“).

Komponente	Retentionszeit [min]	Kalibrierungsfaktor	Bestimmtheitsmaß
DME (B)	~ 5,4	1,893157E-09	0,9978
tert.-Amylalkohol (B)	~12,3	1,063852E-09	0,9985
tert.-Amylalkohol (C)	~12,3	8,824076E-10	0,9913
Mesityloxid (C)	~ 20,3 (α-Isomer)	7,588441E-10	0,9797

5.3 Eingesetzte Chemikalien für die TAME-Reaktion

An dieser Stelle soll auf die verschiedenen Chemikalien eingegangen werden, die für die TAME-Reaktion benötigt werden. Die Vorbehandlung der Katalysatoren für deren Einsatz in der Reaktion wurde bereits in Kapitel 2.5.2 erläutert. Die anderen Chemikalien wurden teilweise über Molekularsieb getrocknet bzw. so verwendet, wie der Hersteller sie verschickt hat. Der Ether hingegen wurde nach der Methode von Krähenbühl und Gmehling [55]

gereinigt. Da Wasser in dem hier betrachteten Reaktionssystem nicht erwünscht ist, wurde der Wassergehalt für jede Komponente, mit Ausnahme von Aldehyden und Ketonen, mittels Karl Fischer-Titration [56] bestimmt. In allen Fällen betrug der Wassergehalt weniger als 100 ppm. Darüber hinaus wurden die Komponenten mit Hilfe der Gaschromatographie auf Verunreinigungen überprüft. Die Hersteller der Chemikalien und die mit der Gaschromatographie ermittelten Reinheiten sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.6: Hersteller und Reinheiten der für die TAME-Reaktion verwendeten Chemikalien.

Komponente	Hersteller	Reinheit [%]
TAME	INEOS Köln GmbH	99,8
Isoamylen	INEOS Köln GmbH	99,3 (13,9% 2M1B; 86,1% 2M2B)
2M1B	Fluka	97
2M2B	Acros Organics	99
MeOH	VWR Prolabo	99,9
n-Pentan	Normapur	99,1
Benzol	Carl Roth GmbH	99,7
THF	Büfa	99,9
Aceton	Fisher Scientific	99,9
Cyclohexan	Fisher Scientific	99,8

Das Isoamylengemisch war in einer größeren Menge vorhanden und wurde für die TAME-Synthese verwendet. Die beiden reinen Isoamylene 2M1B und 2M2B hingegen wurden nur für die Kalibrierung eingesetzt. Als Lösungsmittel für die TAME-Reaktion wurden *n*-Pentan, Benzol, THF, Aceton und Cyclohexan in jeweils unterschiedlichen Mengen eingesetzt.

5.4 TAME-Reaktion – heterogen katalysiert

In diesem Abschnitt soll zunächst auf den Aufbau der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur für die Durchführung der heterogen katalysierten TAME-Reaktion mit Amberlyst 36 eingegangen werden. Es werden daraufhin die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Dabei wird der Verlauf der einzelnen Reaktionen mit und ohne Lösungsmitteleinfluss zeitlich

verfolgt und anschließend der Gleichgewichtsumsatz bei verschiedenen Temperaturen ermittelt.

5.4.1 Versuchsaufbau

Die experimentelle Untersuchung der TAME-Reaktion wurde in einem Autoklaven der Firma Büchi Glas Uster (Modell: 0618) aus dem Jahre 1989 durchgeführt. Der Autoklav besitzt ein Volumen von 1 l und kann bis zu einem Druck von 60 bar betrieben werden. Ein Foto der Anlagenkonfiguration zur Untersuchung der Spaltung und Synthese von TAME ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Dabei besteht die Anlage aus einem Autoklaven (1), einem Rührwerk mit Antriebsmotor (2), einem Vorratsgefäß (3), einer Probenentnahmevorrichtung (4), einer Vakuumpumpe (5), einem Thermostaten (6) und einem Kryostaten (7).

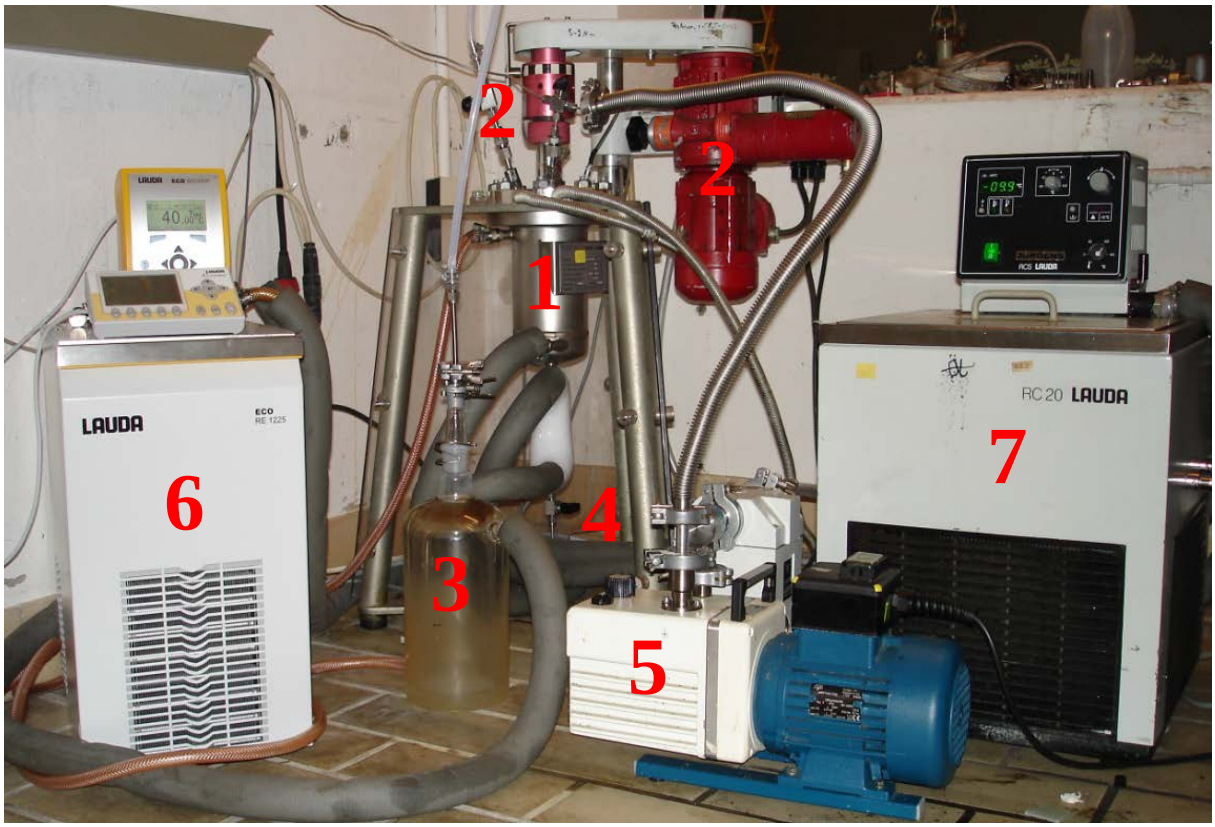

Abbildung 5.10: Foto der Anlagenkonfiguration für die TAME-Reaktion.

Da der Autoklav das Herzstück der Anlage ist, wird dessen Aufbau im Folgenden etwas ausführlicher beschrieben. In Abbildung 5.11 ist der Querschnitt des Autoklaven mit der Probenentnahmevorrichtung dargestellt.

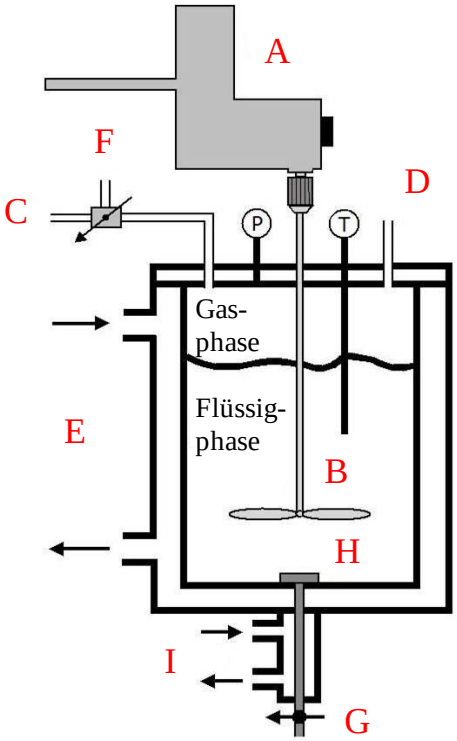

Abbildung 5.11: Querschnitt des Autoklaven mit Probenentnahmevorrichtung.

Die Durchmischung der Reaktionslösung erfolgt über ein klassisches Rührwerk (A, B), da dadurch weniger Abrieb des Katalysators erfolgt als beispielsweise mit einem Magnetrührer. Der Autoklav ist weiterhin mit einem Temperatur- und Drucksensor ausgestattet, wobei der Druck analog über ein Manometer abgelesen werden kann. Die Anzeige der Rührgeschwindigkeit und der Temperatur hingegen erfolgt über ein externes Steuergerät der Firma Büchi Glas Uster (MS 84). Eine Vakuumpumpe (C) dient zur Evakuierung des Autoklaven zu Beginn und am Ende einer Reaktion. Durch das Vakuum wird die Probenzufuhr der Edukte aus dem Vorratsgefäß (Abbildung 5.10 (3)) über einen Teflonschlauch (D) in den Autoklaven erleichtert. Dabei sind die Außenmäntel des Vorratsgefäßes und des Autoklaven miteinander verbunden und über einen Thermostaten (E) der Firma Lauda (Typ: RC 20) auf die gewünschte Reaktionstemperatur einstellbar. Falls erforderlich kann mit Hilfe von Argon ein Arbeitsdruck (F) in dem Autoklaven eingestellt werden, um die Probenentnahme zu erleichtern. Die eigentliche Probenentnahme erfolgt am unteren Ende des Autoklaven über eine Kapillare (G), wobei im Inneren des Autoklaven eine Metallfritte (H) installiert ist, um den Austrag des Katalysators, im Falle einer heterogen katalysierten Reaktion, während der Probenentnahme zu vermeiden. Um Verdampfungs-

verluste des Reaktionsgemisches zu verhindern, wird die Probenentnahmevorrichtung unter Verwendung eines Kryostaten (I) der Firma Lauda (Typ: ECO RE 1225) gekühlt.

5.4.2 Versuchsdurchführung

Im Folgenden soll das genaue Vorgehen beschrieben werden, mit der die TAME-Reaktion durchgeführt wird.

Zuerst wird der gewaschene und im Vakuum getrocknete Amberlyst 36 abgewogen und in den Autoklaven platziert. Im Anschluss daran wird der Autoklav evakuiert. Währenddessen werden die Edukte im Vorratsgefäß und gleichzeitig der Autoklav auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Im Falle einer Spaltungsreaktion wird als Eduktgemisch der TAME und das jeweilige Lösungsmittel eingesetzt. Sobald die Reaktionstemperatur erreicht ist, wird das Eduktgemisch über einen Teflonschlauch in den zuvor evakuierten und mit Katalysator befüllten Autoklaven überführt. Mit Hilfe von Argon wird dann ein Arbeitsdruck von etwa 10 bar im Autoklaven eingestellt, um eine Probenentnahme am unteren Ende des Autoklaven über die Kapillare zu gewährleisten. Um Verdampfungsverluste der leicht siedenden Komponenten, wie bspw. den Isoamylenen, während der Probenentnahme zu vermeiden wird die Probenentnahmevorrichtung mit Hilfe eines Kryostaten auf -10 °C gekühlt. Die einzelnen Siedepunkte der für die TAME-Reaktion wichtigen Komponenten sind in Tabelle 5.7 aufgeführt. Eine Metallfritte im Inneren des Autoklaven verhindert den Austrag an Amberlyst 36, wodurch die Reaktion in den entnommenen Proben unterbrochen wird. Der Startzeitpunkt der Messung beginnt mit der Eindosierung der Edukte in den Autoklaven und ihrem ersten Kontakt mit dem Katalysator. Ab diesem Zeitpunkt werden in definierten Zeitabständen Proben entnommen und in 1,5 ml Glasvials mit Schraubverschluss und passendem Septum abgefüllt. Allerdings muss vor einer Probenentnahme eine kleine Menge des Reaktionsgemisches verworfen werden, um Verunreinigungen oder Rückstände der vorherigen Probe im Inneren der Kapillare zu vermeiden. Die Proben werden mit Parafilm luftdicht verschlossen und bis zur Analyse im Froster aufbewahrt. Direkt vor der Analyse werden die Proben in dem Tray der Autosamplereinheit fixiert und auf 10 °C temperiert, um Verdampfungsverluste während der gaschromatographischen Analyse zu vermeiden. Auf diese Weise wird der zeitliche Verlauf der Änderung der Molenbrüche der jeweiligen Komponenten bis zur Einstellung des Gleichgewichtes verfolgt. Dieser Zeitpunkt ist erreicht,

wenn sich die Molenbrüche der einzelnen Komponenten nicht mehr ändern. Die Hin- und Rückreaktion verlaufen dann gleich schnell. Für die Untersuchung der Gleichgewichtsverschiebung der unterschiedlichen Reaktionen wird die Temperatur der Reaktion in 10 °C-Schritten in einem Temperaturbereich von ca. 40 °C bis 80 °C erhöht, sobald das Gleichgewicht bei der jeweiligen Temperatur erreicht worden ist.

Tabelle 5.7: Siedepunkte der an der TAME-Reaktion beteiligten Komponenten [6].

Komponente	Siedepunkt [°C]
TAME	86,43
2M1B	31,16
2M2B	38,57
MeOH	64,57
n-Pentan	36,21
Benzol	80,10
THF	65,97
Aceton	56,27
Cyclohexan	80,71

5.4.3 Experimentelle Ergebnisse (Gleichgewichtseinstellung)

An dieser Stelle sollen die experimentellen Ergebnisse der TAME-Reaktion ohne und mit Lösungsmittel sowohl für die Synthese als auch für die Spaltung von TAME vorgestellt werden. Es wurde der zeitliche Verlauf der Gleichgewichtseinstellung der verschiedenen Reaktionen bei jeweils ca. 40 °C und unterschiedlicher Lösungsmittelmenge gemessen. Der zeitliche Verlauf der Gleichgewichtseinstellung bei höheren Temperaturen in Gegenwart inerter Lösungsmittel wurde nicht verfolgt, da aufgrund der geringen Siedepunkte einiger Komponenten keine reproduzierbaren Ergebnisse zu Beginn der Reaktion möglich waren. Die Bestimmung der Gleichgewichtsverschiebung zu höheren Temperaturen hin war allerdings mit dieser Anlagenkonfiguration möglich und wird im Abschnitt 5.4.4 behandelt. Die Auswertung der experimentell erhaltenen Ergebnisse mit den verschiedenen Vorhersagemodellen und den dazugehörigen kinetischen Gleichungen wird in Kapitel 8 behandelt. Um den zeitlichen Verlauf der verschiedenen Reaktionen betrachten zu können, müssen die experimentell erhaltenen Molmengen n_i der jeweiligen Komponente zunächst in

den entsprechenden Molenbruch x_i unter Verwendung der folgenden Gleichung überführt werden.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} \tag{5.1}$$

In Abbildung 5.12 ist der Reaktionsverlauf für die TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel dargestellt. Die Edukte TAME und *n*-Pentan liegen dabei in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1 vor. Die Reaktion wurde bei 316,05 K mit einer Katalysatormenge von 10,8 g und einer Rührgeschwindigkeit von 670 U/min durchgeführt, um Stofftransportlimitierungen zu vermeiden. In Tabelle 5.8 sind die dazugehörigen experimentell ermittelten Molenbrüche der Komponenten aufgeführt. Für die übrigen Reaktionen sind die experimentell erhaltenen Molenbrüche und die jeweiligen Reaktionsbedingungen in den Tabellen 13.1 bis 13.15 im Anhang aufgeführt. Dabei wird die Messzeit in den Tabellen in Sekunden und in der Abbildung in Stunden angegeben, um eine bessere Übersicht zu erhalten.

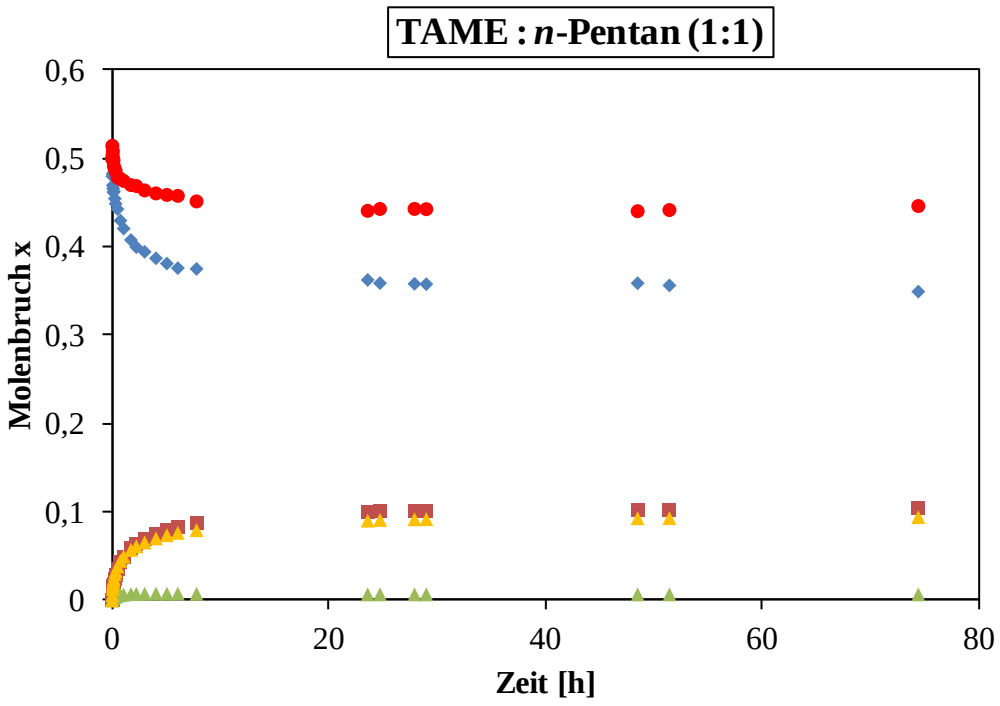

Abbildung 5.12: Reaktionsverlauf der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 316,05 K, 670 U/min und 10,8 g Katalysator; (●) *n*-Pentan, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B.

Der Molenbruch eines inerten Lösungsmittels nimmt während der hier untersuchten Spaltungsreaktion immer ab, da aus einem Molekül TAME zwei neue Moleküle (MeOH und Isoamylen) gebildet werden. Die Molmenge dieser Moleküle ändert sich dabei, und infolgedessen auch der Molenbruch aller an der Reaktion beteiligten Komponenten. Bei einer Synthesereaktion hingegen verhält es sich genau umgekehrt und der Molenbruch des Lösungsmittels nimmt während der Reaktionsdauer zu.

Tabelle 5.8: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:1) bei 316,05 K, 670 U/min und 10,8 g Katalysator; Spritze A.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	$x_{n\text{-Pentan}}$
0	0,5003	0,0000	0,0000	0,0000	0,4997
100	0,4798	0,0000	0,0000	0,0060	0,5142
200	0,4825	0,0000	0,0006	0,0129	0,5040
285	0,4695	0,0034	0,0023	0,0165	0,5083
375	0,4659	0,0128	0,0027	0,0192	0,4994
485	0,4616	0,0158	0,0031	0,0220	0,4975
605	0,4626	0,0182	0,0034	0,0245	0,4913
930	0,4544	0,0241	0,0041	0,0295	0,4879
1205	0,4486	0,0285	0,0046	0,0330	0,4853
1830	0,4426	0,0355	0,0052	0,0383	0,4784
2790	0,4297	0,0429	0,0059	0,0446	0,4769
3865	0,4206	0,0490	0,0064	0,0495	0,4745
6285	0,4076	0,0586	0,0070	0,0569	0,4699
8070	0,3996	0,0635	0,0072	0,0609	0,4688
10840	0,3942	0,0693	0,0074	0,0654	0,4637
14595	0,3869	0,0753	0,0074	0,0700	0,4604
18215	0,3810	0,0793	0,0074	0,0736	0,4587
21860	0,3758	0,0828	0,0074	0,0764	0,4576
28080	0,3749	0,0871	0,0073	0,0794	0,4513
84930	0,3624	0,1002	0,0067	0,0901	0,4406
89010	0,3588	0,1008	0,0067	0,0909	0,4427
100485	0,3581	0,1008	0,0067	0,0917	0,4428
104400	0,3577	0,1013	0,0067	0,0918	0,4425
174600	0,3587	0,1016	0,0066	0,0928	0,4403
185160	0,3563	0,1025	0,0067	0,0930	0,4415
267840	0,3492	0,1039	0,0067	0,0941	0,4461

Anhand von Abbildung 5.12 wird ersichtlich, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion bereits nach etwa 24 Stunden $\left(\triangleq 86400\,\mathrm{s}\right)$ eingestellt hat. Ab diesem Zeitpunkt verläuft die

Hin- und Rückreaktion gleich schnell und die Molenbrüche der an der Reaktion beteiligten Komponenten verändern sich nur noch marginal, was auch bei der Betrachtung von Tabelle 5.8 ersichtlich wird. Bei der Spaltung von TAME werden äquimolare Mengen an MeOH und Isoamylen gebildet. Es wird allerdings aus der Abbildung ersichtlich, dass das 2M1B im Vergleich zum 2M2B nur in geringen Mengen gebildet wird. 2M2B wird also bevorzugt gebildet. Die Reaktionsverläufe unter Einfluss der anderen Lösungsmittel und Lösungsmittelverhältnissen werden an dieser Stelle nicht aufgeführt, da sie im Detail in Kapitel 8, unter Berücksichtigung der Kinetik, dargestellt werden.

5.4.4 Experimentelle Ergebnisse (Gleichgewichtsverschiebung)

Nachdem sich das Gleichgewicht bei einer der im Kapitel 5.4.3 aufgeführten Reaktionen eingestellt hat, wurde das Gleichgewicht zu höheren Temperaturen hin verschoben. An dieser Stelle sollen die experimentellen Ergebnisse vorgestellt werden. Dabei wird der Gleichgewichtsumsatz der TAME-Reaktion, bezogen auf die Schlüsselkomponente MeOH, gegen die jeweilige Temperatur aufgetragen. Um den Gleichgewichtsumsatz bezogen auf MeOH ermitteln zu können, werden nach Gl. (3.31) die Anfangsmolmengen und die Molmengen am Ende der Reaktion von MeOH benötigt. Da allerdings keine experimentelle Aussage über die Molmenge von MeOH am Ende der jeweiligen Reaktion getroffen werden kann, muss die Gl. (3.31) mehrfach umgeformt werden. Die Molanteile der beiden Isoamylene wurden bei den verschiedenen Messungen der Gleichgewichtsverschiebung addiert und vereinfacht als 2M2B betrachtet. Eine separate Berücksichtigung beider Isoamylene hat zu keinen Unterschieden in der Bestimmung der Gleichgewichtsumsätze geführt. Diese Vereinfachung war möglich, da 2M1B und 2M2B ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen und 2M1B bei allen hier untersuchten Reaktionen nur zu etwa 1% im Gleichgewicht vorgelegen hat. Im Falle der TAME-Synthese unter Zugabe eines inerten Lösungsmittels, gelten für die Anzahl der Mole der beteiligten Komponenten im Gleichgewicht folgende Gleichungen:

$$n_{TAME,e} = \Delta n \tag{5.2}$$

$$n_{MeOH,e} = n_{MeOH,0} - \Delta n \tag{5.3}$$

$$n_{Isoamylen,e} = n_{Isoamylen,0} - \Delta n \tag{5.4}$$

$$n_{Lösungsmittel,e} = n_{Lösungsmittel,0} \tag{5.5}$$

Dabei gibt Δn die Anzahl der gebildeten Mole von TAME während der Reaktion wieder. Da für die Bildung von 1 Mol TAME jeweils 1 Mol MeOH und 1 Mol Isoamylen benötigt wird, entspricht Δn auch gleichzeitig der Abnahme der Edukte. Da das Lösungsmittel inert ist, bleibt dessen Molanzahl konstant. Für den Gleichgewichtsumsatz bezogen auf MeOH gilt dann der folgende Ausdruck, der durch Kombination von Gl. (3.31) und Gl. (5.3) erhältlich ist. Die Anfangsmolmenge $n_{MeOH,0}$ wird dabei auf 1 normiert.

$$X_{MeOH} = \frac{n_{MeOH,0} - n_{MeOH,e}}{n_{MeOH,0}} = \frac{n_{MeOH,0} - \left(n_{MeOH,0} - \Delta n\right)}{n_{MeOH,0}} = \frac{\Delta n}{n_{MeOH,0}} = \frac{\Delta n}{1} = \Delta n \tag{5.6}$$

Durch Kombination von Gl. (5.1) bis Gl. (5.5) kann der Molenbruch von MeOH im Gleichgewicht wie folgt dargestellt werden:

$$x_{MeOH,e} = \frac{n_{MeOH,e}}{\sum_i n_{i,e}} = \frac{n_{MeOH,0} - \Delta n}{n_{MeOH,0} + n_{Isoamylen,0} + n_{Lösungsmittel,0} - \Delta n} \tag{5.7}$$

Durch Termumformung der Gl. (5.7) ergibt sich für den Gleichgewichtsumsatz X_{MeOH} bezogen auf die Synthese der folgende Ausdruck, wobei nur die Anfangsmolmengen der Komponenten und der Molenbruch von MeOH im Gleichgewicht benötigt werden:

$$X_{MeOH} = \frac{x_{MeOH,e}\left(n_{MeOH,0} + n_{Isoamylen,0} + n_{Lösungsmittel,0}\right) - n_{MeOH,0}}{x_{MeOH,e} - 1} = \Delta n \tag{5.8}$$

Für den Fall, dass die TAME-Synthese ohne Lösungsmittel durchgeführt wird, entfällt der Term $n_{Lösungsmittel,0}$ in Gl. (5.8). Wird die TAME-Spaltung durchgeführt, gilt für den Gleichgewichtsumsatz in Gegenwart inerter Lösungsmittel eine andere Gleichung. Zunächst müssen wieder die Mole der Komponenten im Gleichgewicht betrachtet werden.

$$n_{TAME,e} = n_{TAME,0} - \Delta n \tag{5.9}$$

$$n_{MeOH,e} = \Delta n \tag{5.10}$$

$$n_{Isoamylen,e} = \Delta n \tag{5.11}$$

$$n_{Lösungsmittel,e} = n_{Lösungsmittel,0} \tag{5.12}$$

Bei der Spaltung wird aus 1 Mol TAME jeweils 1 Mol MeOH und 1 Mol Isoamylen gebildet, die in einem äquimolaren Verhältnis vorliegen. Durch Kombination von Gl. (5.1) und Gl. (5.9) bis (5.12) entsteht der folgende Ausdruck für den Molenbruch von MeOH im Gleichgewicht:

$$x_{MeOH,e} = \frac{n_{MeOH,e}}{\sum_i n_{i,e}} = \frac{\Delta n}{n_{TAME,0} + n_{Lösungsmittel,0} + \Delta n} \tag{5.13}$$

Durch eine Termumformung dieser Gleichung kann der Gleichgewichtsumsatz X_{MeOH} bezogen auf die Spaltung wie folgt ermittelt werden:

$$X_{MeOH} = \frac{x_{MeOH,e}\left(n_{TAME,0} + n_{Lösungsmittel,0}\right)}{1 - x_{MeOH,e}} = \Delta n \tag{5.14}$$

Im Falle der TAME-Spaltung ohne Lösungsmitteleinfluss entfällt der Term $n_{Lösungsmittel,0}$ in Gl. (5.14).

Um alle in dieser Arbeit durchgeführten Synthese- und Spaltungsreaktionen besser vergleichen zu können, werden alle Gleichgewichtsumsätze auf die Synthese von TAME bezogen. Das bedeutet, dass der in Gl. (5.14) ermittelte Gleichgewichtsumsatz für die Spaltungsreaktion unter Verwendung der folgenden Gleichung auf die Synthesereaktion bezogen werden muss.

$$X_{MeOH,Synthese} = 1 - X_{MeOH,Spaltung} \tag{5.15}$$

Die Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht wurden in der Regel über die letzten drei experimentell erhaltenen Werte gemittelt. Um die Qualität der Messapparatur bestätigen zu können, wurden vorhandene Gleichgewichtsumsätze aus der Literatur, die für die TAME-Reaktion ohne Lösungsmittel vorhanden waren, herangezogen und mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen in dieser Arbeit verglichen. In Abbildung 5.13 sind die Gleichgewichtsumsätze für die TAME-Synthese und -Spaltung ohne Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die dazu verwendeten experimentell ermittelten Daten befinden sich im Anhang in den Tabellen 13.16 und 13.17.

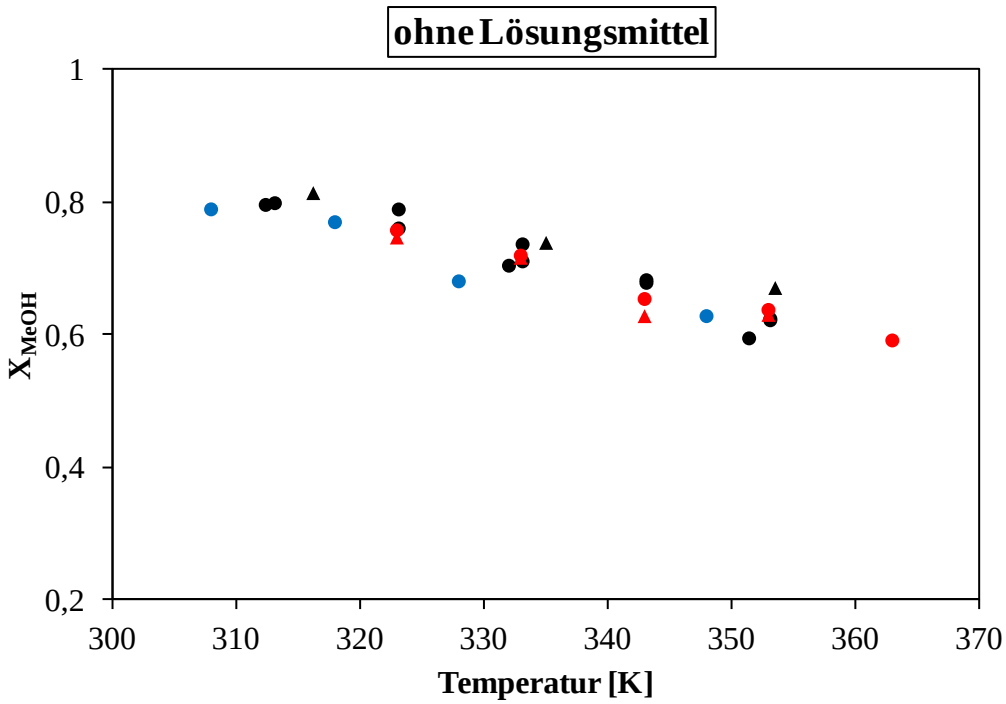

Abbildung 5.13: Gleichgewichtsumsatz ohne Lösungsmitteleinfluss in einem Temperaturbereich von 308 K bis 363 K; (●) experimentell (Spaltung), (▲) experimentell (Synthese), (●) Syed et al. [9] (Spaltung), (●) Rihko et al. [10] (Spaltung), (▲) Rihko et al. [10] (Synthese).

Durch den Vergleich der experimentell erhaltenen Messergebnisse in Abbildung 5.13 mit den Werten aus der Literatur konnte bestätigt werden, dass sowohl die Synthese als auch die Spaltung von TAME mit der in dieser Arbeit in Betrieb genommenen Apparatur zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt hat.

Für den Reaktionsverlauf der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel aus Abbildung 5.12 befinden sich die Ergebnisse der Gleichgewichtsverschiebung in Tabelle 5.9. Für alle anderen Reaktionen in Gegenwart der verschiedenen Lösungsmittel befinden sich die Gleichgewichtsumsätze im Anhang in den Tabellen 13.18 bis 13.27.

Tabelle 5.9: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:1) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,8 g Katalysator; Spritze A.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{n\text{-Pentan},0}$	X_{MeOH}
316,05	0,1027	1,0000	0,9989	0,7712
326,15	0,1236	1,0000	0,9989	0,7181
335,65	0,1473	1,0000	0,9989	0,6547
345,15	0,1624	1,0000	0,9989	0,6124
354,15	0,1756	1,0000	0,9989	0,5742

In der folgenden Abbildung ist der Gleichgewichtsumsatz für die TAME-Spaltung mit *n*-Pentan als Lösungsmittel in Abhängigkeit von der Temperatur auf Grundlage der Werte aus Tabelle 5.9 dargestellt.

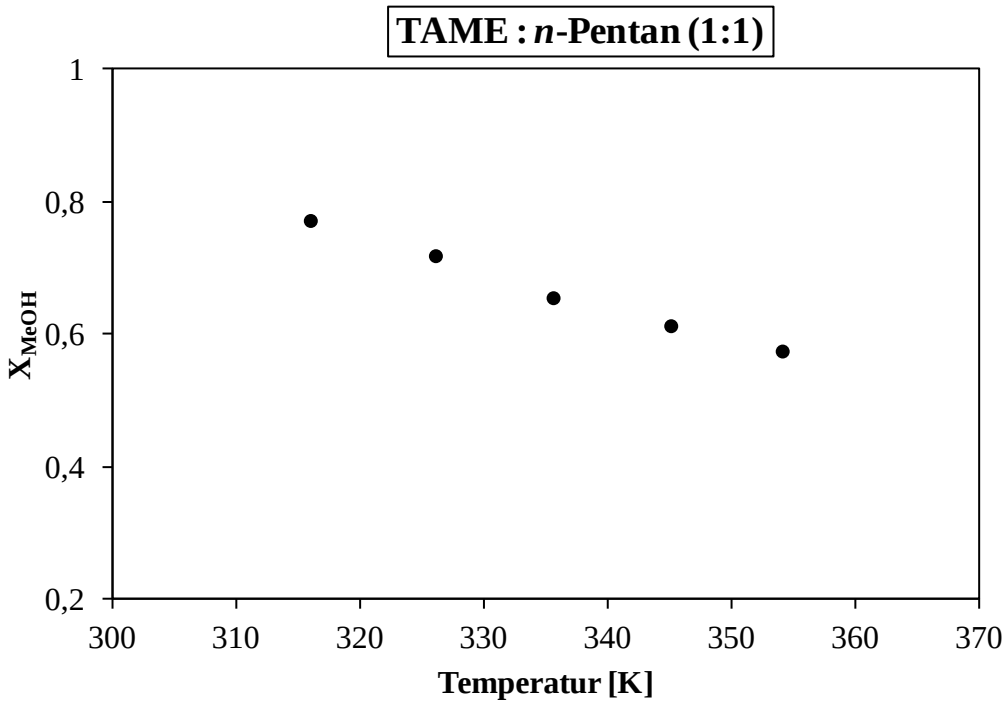

Abbildung 5.14: Gleichgewichtsumsatz in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:1) in einem Temperaturbereich von 316,05 K bis 354,15 K, 670 U/min und 10,8 g Katalysator.

Aus der Abbildung 5.13 und 5.14 wird ersichtlich, dass die Gleichgewichtsumsätze mit steigender Temperatur abnehmen. Da alle in dieser Arbeit experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze auf die Synthese von TAME bezogen werden, wird bei einem Vergleich dieser beiden Abbildungen mit der Abbildung 3.2 deutlich, dass es sich bei der Synthese von TAME um eine exotherme Reaktion handelt. Die Beschreibung des Einflusses der verschiedenen Lösungsmittel auf den Gleichgewichtsumsatz und die Möglichkeit der Vorhersage des Lösungsmitteleinflusses durch die verschiedenen Vorhersagemodelle wird im Detail in Kapitel 9 behandelt. Außerdem werden in Kapitel 9 verschiedene Lösungsmittel bei denselben Eduktverhältnissen, sowie der Einfluss verschiedener Eduktverhältnisse für ein ausgewähltes Lösungsmittel graphisch miteinander verglichen. Alle Gleichgewichtsumsätze X_{MeOH} in den Tabellen 5.9 und 13.16 bis 13.27 wurden bereits auf die Synthese von TAME, gemäß Gl. (5.15), umgerechnet.

5.5 TAME-Reaktion – homogen katalysiert

Es wurde auch der Einfluss des homogenen Katalysators *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) auf die TAME-Reaktion untersucht. Dabei wurden die experimentellen Ergebnisse einiger ausgewählter Gleichgewichtsreaktionen mit denen der heterogenen Katalyse verglichen.

5.5.1 Versuchsaufbau

Da die homogen katalysierte Reaktion aus technischen Gründen nicht in derselben Anlagenkonfiguration wie die heterogen katalysierte Reaktion durchgeführt werden konnte, wurde ein zweiter Aufbau verwendet. Die Reaktionen wurden in einer Schüttelmaschine vom Typ LS 20 der Firma Jürgens durchgeführt, die sich periodisch in horizontaler Ebene bewegt. In Abbildung 5.15 ist ein Foto dieser Maschine dargestellt. Die Geschwindigkeit der Bewegung kann über ein Drehrad (1) eingestellt werden. Die Temperierung der Proben erfolgt über einen Metallblock (2) und kann über ein externes Steuergerät eingestellt werden. Zur Kontrolle der exakten Messtemperatur im Probenraum wird ein Widerstands-thermometer 1502A der Firma Fluka mit installiertem Pt-100 Temperaturfühler verwendet.

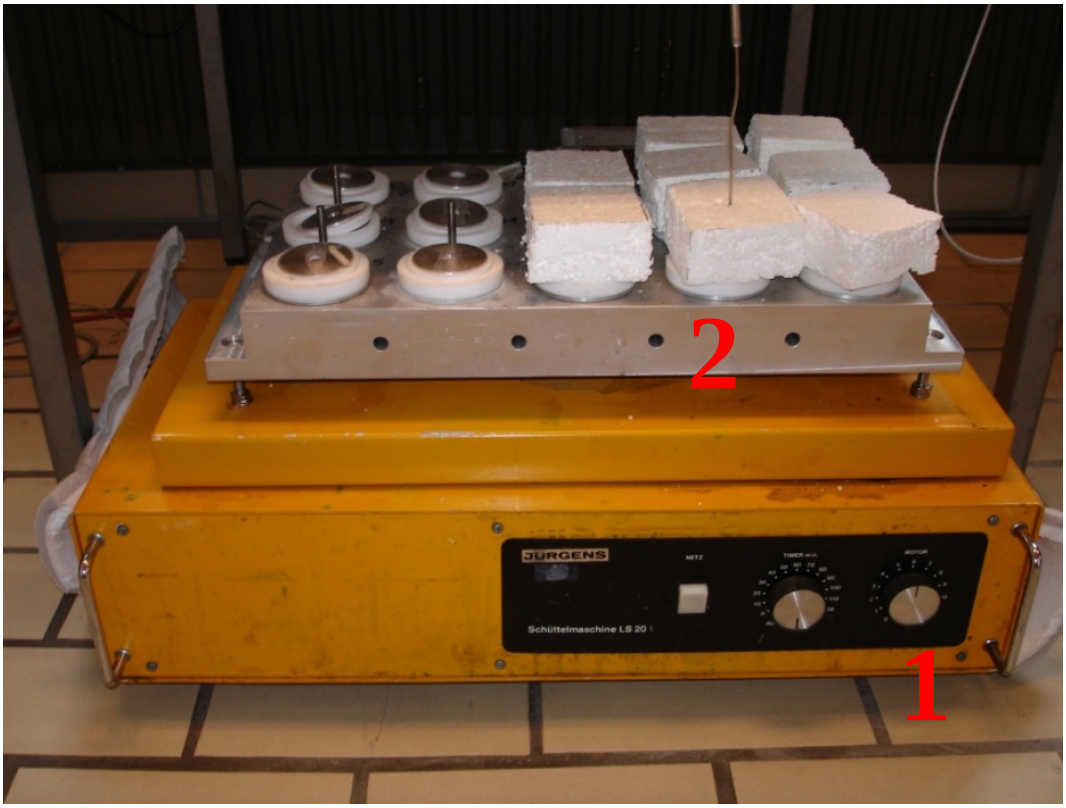

Abbildung 5.15: Foto der Schüttelmaschine LS 20 zur Ermittlung des Gleichgewichtsumsatzes.

Die Reaktionsmischung selbst befindet sich in verschlossenen 1,5 ml Glasvials, die, wie in Abbildung 5.16 zu erkennen ist, in Teflonbehältnissen (1) untergebracht sind. Um eine gute Temperierung der Vials zu gewährleisten, werden diese während der Reaktion in Silikonöl (2) gestellt. Zur Vermeidung möglicher Temperaturschwankungen werden die Teflonbehältnisse mit einer Metallplatte (3) abgedeckt.

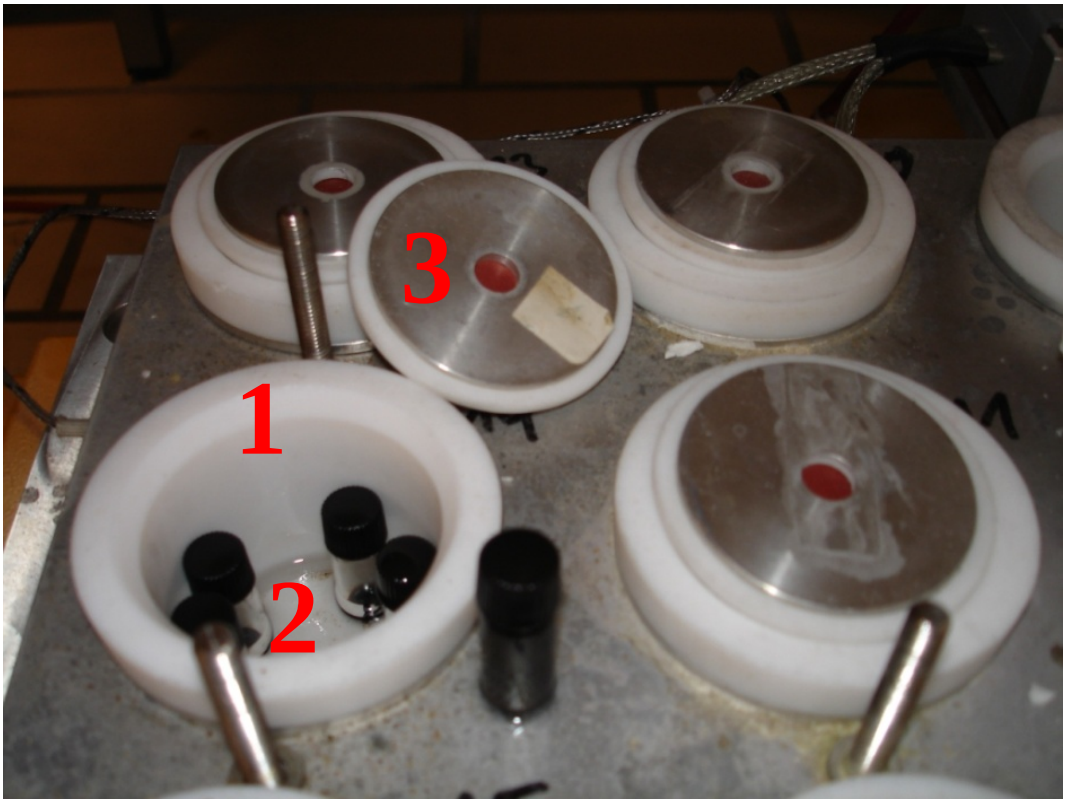

Abbildung 5.16: Probenunterbringung während der Messung.

5.5.2 Versuchsdurchführung

Für die Reaktion ist es wichtig, dass der Katalysator eine homogene Phase mit dem Reaktionsgemisch bildet. Als optimales Kriterium für die Reaktionsdurchführung hat sich eine Katalysatormenge von 1 g PTSA gelöst in 45 ml Reaktionsmischung herausgestellt. Der Reaktionsansatz wird dann in 30 Glasvials mit einem Volumen von jeweils 1,5 ml überführt und in die mit Silikonöl befüllten Teflonbehältnisse gestellt. Die optimale Dichtigkeit der identisch befüllten Vials wird durch geschlossene Schraubverschlußkappen gewährleistet, die mit einem Septum und einer Unterlegscheibe aus Teflon versehen werden. Die Vials befinden sich bei der jeweiligen Messtemperatur für drei bis vier Tage in der Rüttelmaschine, werden

im Anschluss einzeln herausgenommen und nach einer kurzen Abkühlphase, wie in Kapitel 5.4 beschrieben, gaschromatographisch analysiert. Der Katalysator verbleibt während der Analyse in den Vials, da die kurze Standzeit keine Veränderung der Probenzusammensetzung bewirkt hat. Der Katalysator wird aber im jeweils resultierenden Gaschromatogramm berücksichtigt. Im Abstand von zwei bis drei Stunden wird der Vialinhalt solange analysiert, bis sich die Molenbrüche der Komponenten bei zwei aufeinander folgenden Messungen nicht mehr ändern. Daraufhin kann das Gleichgewicht durch Einstellen einer höheren Temperatur verschoben werden.

5.5.3 Experimentelle Ergebnisse (Gleichgewichtsverschiebung)

An dieser Stelle sollen die homogen katalysierten Reaktionen mit denen der heterogen katalysierten Reaktionen verglichen werden. Die Bestimmung der Gleichgewichtsumsätze erfolgt analog der Auswertung der heterogenen Katalyse wie zuvor in Kapitel 5.4.4 beschrieben. In den Abbildungen 5.17 bis 5.19 sind die Gleichgewichtsumsätze von drei Reaktionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln sowohl homogen als auch heterogen katalysiert dargestellt. Die dazugehörigen experimentellen Daten befinden sich im Anhang in den Tabellen 13.16, 13.22, 13.24 und 13.28 bis 13.30.

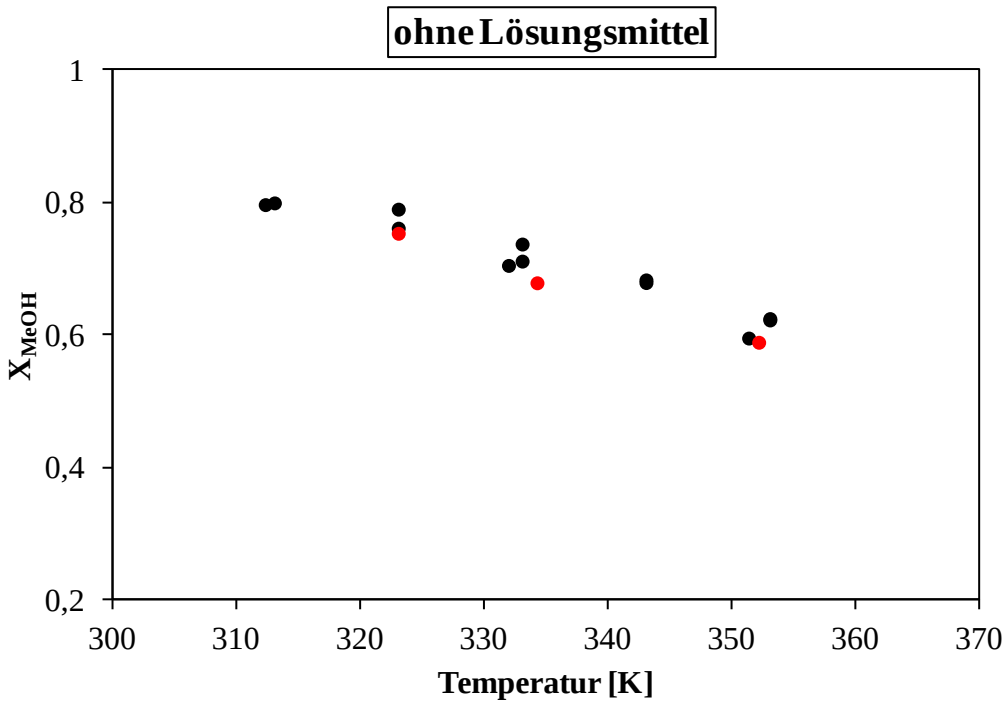

Abbildung 5.17: Gleichgewichtsumsatz ohne Lösungsmitteleinfluss in einem Temperaturbereich von 312,41 K bis 353,15 K; (●) experimentell (heterogen katalysiert), (●) experimentell (homogen katalysiert).

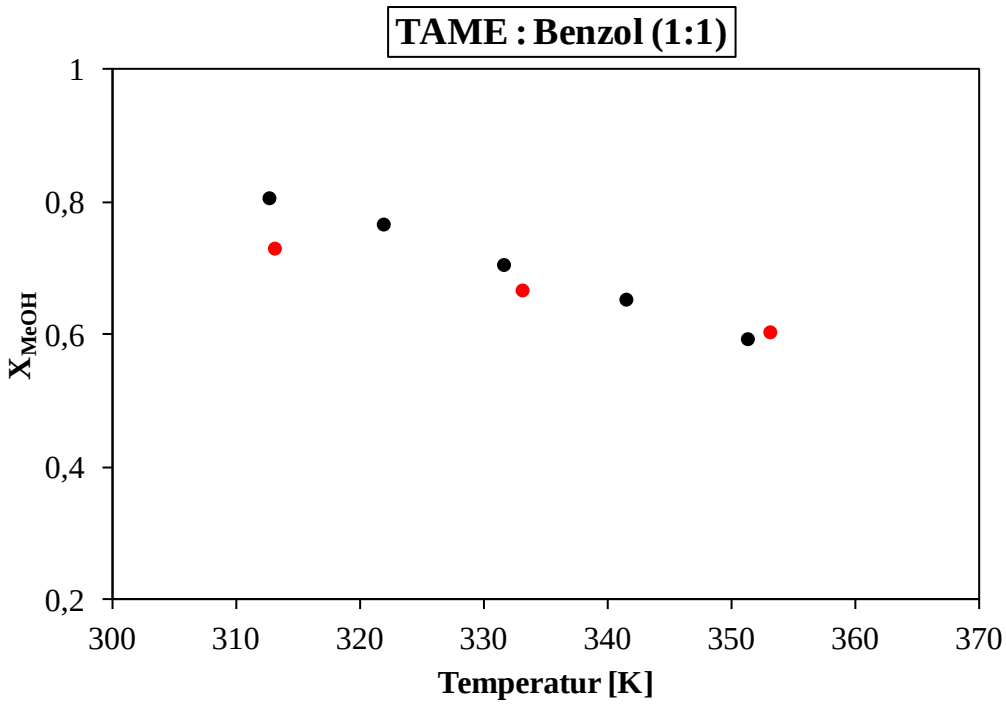

Abbildung 5.18: Gleichgewichtsumsatz in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1) in einem Temperaturbereich von 312,71 K bis 353,15 K; (●) experimentell (heterogen katalysiert), (●) experimentell (homogen katalysiert).

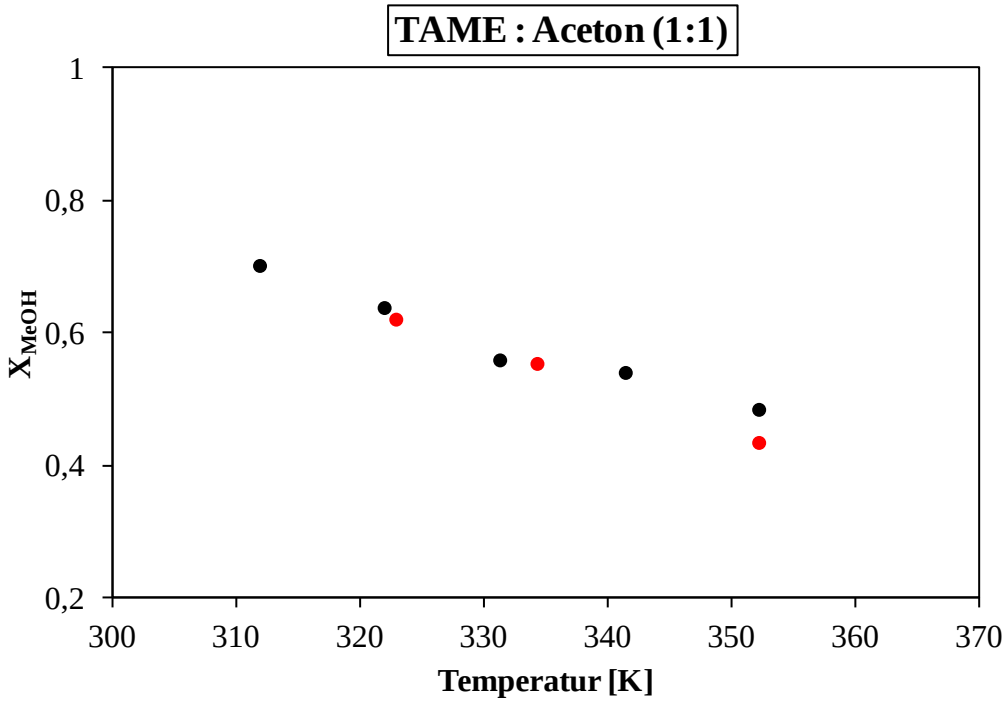

Abbildung 5.19: Gleichgewichtsumsatz in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1) in einem Temperaturbereich von 311,95 K bis 352,25 K; (●) experimentell (heterogen katalysiert), (●) experimentell (homogen katalysiert).

Anhand der Abbildungen 5.17 bis 5.19 wird ersichtlich, dass sich die Gleichgewichtsumsätze der TAME-Reaktion unter dem Einfluss verschiedener Lösungsmittel sowohl heterogen, mit Amberlyst 36 als Katalysator, als auch homogen, unter Verwendung von PTSA, ermitteln lassen. Die experimentellen Ergebnisse weisen dabei ähnliche Werte auf. Inwieweit die Messergebnisse aber als gut zu bewerten sind wird in Kapitel 9 behandelt. Dort wird die Vorhersage des experimentellen Verlaufs der Gleichgewichtsumsätze unter Berücksichtigung des realen Verhaltens, sowie des idealen Verhaltens zum Vergleich, beschrieben. Des Weiteren werden in Kapitel 9 verschiedene Lösungsmittel bei denselben Eduktverhältnissen, sowie der Einfluss verschiedener Eduktverhältnisse für ein ausgewähltes Lösungsmittel, sofern vorhanden, mit den Ergebnissen der heterogen durchgeführten Gleichgewichts-verschiebung graphisch miteinander verglichen.

6 Parameteranpassung

Um in den folgenden Kapiteln neben der idealen Vorhersage ($\gamma = 1$) der experimentellen Ergebnisse auch eine Aussage über den realen Einfluss ($\gamma \neq 1$) auf die jeweilige TAME-Reaktion treffen zu können, werden u.a. Wechselwirkungsparameter der verschiedenen Vorhersagemethoden, welche bereits in Kapitel 3.5 vorgestellt wurden, benötigt. Im Falle der mod. UNIFAC (Do)-Methode wurden die Gruppenwechselwirkungsparameter und die benötigten R- und Q-Werte der jeweiligen Strukturgruppen dem Programm „GC Model Parameters“ der DDB [6] entnommen. Als Grundlage diente dabei die Konsortiumsmatrix. Die jeweiligen Werte sind in den Tabellen 13.31 und 13.32 im Anhang aufgeführt. Für das Wilson- bzw. VTPR-Modell war es aber teilweise notwendig, die nicht vorhandenen Wechselwirkungs- bzw. Gruppenwechselwirkungsparameter anzupassen.

6.1 Wilson

Im Falle des Wilson-Modells werden Wechselwirkungsparameter für alle im Reaktionssystem vorhandenen binären Systeme benötigt. Da nicht alle binären Stoffgemische des betrachteten Systems in der DDB vorhanden sind, mussten teilweise Messungen durchgeführt, bzw. in einigen Fällen das Programm „GCtoGE“ der DDB verwendet werden, um binäre Wechselwirkungsparameter aus der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) zu generieren. Zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe des Wilson-Modells werden darüber hinaus die molaren Volumina v der reinen Komponenten benötigt. Die der DDB entnommenen Werte sind in der Tabelle 13.33 des Anhangs aufgeführt.

6.1.1 Systematische Messungen

Bereits in zwei vorherigen Arbeiten wurden einige systematische Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsmessungen sowie eine h^E-Messung durchgeführt, die für die Parameteranpassung herangezogen wurden. Dabei wurden in der einen Arbeit [58] das System TAME-THF bei 40,7 °C und 49,3 °C mittels der Headspace-Gaschromatographie und das System 2M2B-THF bei 40 °C mittels einer statischen VLE-Apparatur gemessen. In der anderen Arbeit [47] hingegen wurden die Systeme 2M2B-Aceton bei 40,52 °C und 79,77 °C, 2M2B-THF bei 40,52 °C und 79,55 °C und 2M2B-MeOH bei 40,74 °C und 79,50 °C mittels

einer weiteren statischen VLE-Apparatur gemessen. Diese Anlage ist in der Lage Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte sowohl niedrig siedender (HPV) als auch normalsiedender (VLE) Komponenten zu messen. Deren Aufbau und Funktionsweise wird dort ebenfalls ausführlich erklärt. Die h^E-Messung des Systems MeOH-TAME wurde bei 25 °C und 963 kPa in derselben Arbeit durchgeführt.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit zwei weitere VLE-Systeme mit Hilfe der Headspace-Gaschromatographie gemessen. Aceton-TAME bei 49,3 °C und Benzol-TAME bei 49,4 °C und 68,2 °C. Bei der Headspace-Gaschromatographie handelt es sich um eine statische Messmethode, bei der Proben mit definierter Zusammensetzung der flüssigen Phase in kleine Vials vorgegeben werden und dann bis zur Gleichgewichtseinstellung bei einer konstanten Temperatur thermostatisiert werden. Anschließend erfolgt die gaschromatographische Analyse des Dampfraumes. Der Versuchsaufbau und die Durchführung der Messung wurde bereits detailliert beschrieben [59]. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 13.34 und 13.35 des Anhangs aufgeführt. Zur Überprüfung der experimentell ermittelten VLE-Daten wurden die binären Systeme auf ihre thermodynamische Konsistenz hin überprüft [35]. Durch die Auftragung von ln (γ_1/γ_2) gegen den Molenbruch x_1 des Leichtsieders ergibt sich ein Graph, der die y-Achse im Punkt 0 schneidet. Ober- und unterhalb dieses Schnittpunktes sollten die mit der x-Achse eingeschlossenen Flächen A und B gleich groß sein. Für die Auftragung wird die folgende Gleichung benötigt:

$$\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{y_1 x_2 P_2^s}{y_2 x_1 P_1^s} \tag{6.1}$$

Die benötigten Sättigungsdampfdrücke wurden mit Hilfe der DIPPR 101 Dampfdruckgleichung ermittelt und befinden sich in Tabelle 13.36 des Anhangs. Zur Überprüfung der beiden Flächengrößen wird ein Polynom 3. Grades durch die Punkte gelegt und die relative Abweichung der Teilflächen durch die folgende Gleichung bestimmt [35]:

$$D = 100\,\% \cdot \frac{|A - B|}{A + B} \tag{6.2}$$

Als konsistent werden reale Systeme betrachtet, die eine Abweichung bis 10% aufweisen. Das trifft für das System Aceton-TAME auch zu, bei dem die relative Abweichung D = 5,89%

beträgt. Allerdings ist das nicht der Fall für das System Benzol-TAME. Dort beträgt die relative Abweichung 46,36 bzw. 39,60%. Ausnahmen bilden dabei fast ideale Systeme, bei denen bereits kleine Abweichungen weniger Datenpunkte vom Idealwert eine erhebliche Flächenabweichung bewirken. Anhand der Datenpunkte in Tabelle 13.35 wird ersichtlich, dass das bei dem System Benzol-TAME zutreffend ist. Es handelt sich also hierbei um eine notwendige, aber keine hinreichende Bedingung.

6.1.2 Parameteranpassung für das Wilson-Modell

Im Falle des Wilson-Modells werden die benötigten binären Wechselwirkungsparameter aller im System auftretenden Komponenten mit Hilfe des Programmpaketes „Recval/3“ der DDB [6] unter Verwendung des Simplex-Nelder-Mead-Algorithmus angepasst. „Recval/3“ wurde für die simultane Regression von g^E-Modellparametern entwickelt, wobei Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte (VLE), azeotrope Daten (AZD), Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞), Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewichte (LLE), Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte (SLE), Exzessenthalpien (h^E) und Exzesswärmekapazitäten (c_P^E) zur Anpassung verwendet werden können. Ziel einer jeden Anpassung ist es die Zielfunktion F zu minimieren. Diese gibt die Abweichung aller experimentellen Daten von den dazugehörigen berechneten Daten wieder. Für die oben aufgeführten Gemischdatentypen ist die Zielfunktion in Gl. (6.3) aufgeführt, wobei die Gewichtungsfaktoren (w) unterschiedlich stark in die Anpassung einfließen können.

$$\begin{aligned} F = {} & w_{VLE} \sum \Delta VLE + w_{AZD} \sum \Delta AZD + w_{\gamma^\infty} \sum \Delta \gamma^\infty + w_{LLE} \sum \Delta LLE \\ & + w_{SLE} \sum \Delta SLE + w_{h^E} \sum \Delta h^E + w_{c_P^E} \sum \Delta c_P^E = \text{Minimum} \end{aligned} \tag{6.3}$$

Für die Anpassung werden sowohl vorhandene binäre Datensätze aus der Dortmunder Datenbank, als auch systematisch gemessene binäre Datensätze eingesetzt. Die angepassten temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter des Wilson-Modells für die verschiedenen binären Systeme mit der jeweiligen Zielfunktion befinden sich in der Tabelle 13.37 des Anhangs.

6.2 VTPR

Eine Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter a_{nm}, a_{mn}, b_{nm}, b_{mn}, c_{nm} und c_{mn} aus Gl. (3.53) an die verschiedenen thermodynamischen Gemischdaten ist notwendig, wenn für die Hauptgruppenkombinationen, der im Reaktionsnetzwerk beteiligten Komponenten, keine Gruppenwechselwirkungsparameter in der VTPR-Matrix vorhanden sind. Das gesamte Anpassungsprozedere unterteilt sich dabei in die folgenden drei Teilbereiche [46]:

- Datenvorbereitung
- Parameteroptimierung
- Auswertung und Überprüfung der Parameteroptimierung

Zunächst muss allerdings gewährleistet sein, dass alle kritischen Daten für die im System vorhandenen Komponenten verfügbar sind, um $a_{kr,i}$ und b_{ii} gemäß den beiden Gleichungen Gl. (3.58) und Gl. (3.60) berechnen zu können. Die in dieser Arbeit verwendeten kritischen Größen und stoffspezifischen L-, M- und N-Parameter befinden sich im Anhang in der Tabelle 13.38. Im Anschluss daran können die einzelnen Moleküle mit Hilfe von „Artist“, einem Programm der Dortmunder Datenbank [6], fragmentiert und in die einzelnen Hauptgruppen aufgeteilt werden. In der nachfolgenden Tabelle sind die an der TAME-Reaktion beteiligten Komponenten sowie die verwendeten Lösungsmittel, unterteilt in ihre jeweiligen Hauptgruppen (HG), Untergruppen (UG) und deren Anzahl (Anz.), aufgeführt.

Tabelle 6.1: Strukturgruppendefinition der Komponenten der TAME-Reaktion mit den verschiedenen Lösungsmitteln und ihre relativen van der Waalsschen Gruppenoberflächen für die VTPR GC-EOS [6].

Komponente	DDB Nr.	HG	Nr.	UG	Nr.	Anz.	Q
MeOH	110	CH_3OH	6	CH_3OH	15	1	0,8779
TAME	876	CH_2	1	CH_3	1	3	1,2958
				CH_2	2	1	0,9471
				C	4	1	0,0000
		CH_2O	13	OCH_3	24	1	1,0880
2M1B	264	CH_2	1	CH_3	1	2	1,2958
				CH_2	2	1	0,9471
		C=C	2	CH_2=C	7	1	0,9880
2M2B	263	CH_2	1	CH_3	1	3	1,2958
		C=C	2	CH=C	8	1	0,6760

Komponente	DDB Nr.	HG	Nr.	UG	Nr.	Anz.	Q
n-Pentan	134	CH_2	1	CH_3	1	2	1,2958
				CH_2	2	3	0,9471
THF	159	CY-CH_2	42	CY-CH_2	78	4	0,8635
		CY-CH_2O	43	THF	27	1	1,2438 [61]
Benzol	31	ACH	3	ACH	9	6	0,4972
Aceton	4	CH_2	1	CH_3	1	1	1,2958
		CH_2CO	9	CH_3CO	18	1	1,4480
Cyclohexan	50	CY-CH_2	42	CY-CH_2	78	6	0,8635

Im Folgenden wird überprüft, ob die Gruppenwechselwirkungsparameter für die benötigten Hauptgruppenkombinationen aus Tabelle 6.1 in der VTPR-Matrix der Dortmunder Datenbank vorhanden sind. Für die Hauptgruppenkombinationen 6-42, 13-42, 1-43, 2-43, 6-43, 13-43 und 42-43 mussten die Gruppenwechselwirkungsparameter neu angepasst werden. Die Gruppenwechselwirkungsparameter 1-43 und 42-43 wurden dabei im Rahmen einer Masterarbeit angepasst [60].

6.2.1 Datenvorbereitung

Bevor die oben aufgeführten Hauptgruppenkombinationen angepasst werden können, muss zunächst eine Datenbasis erstellt werden. Mit Hilfe der Dortmunder Datenbank [6] werden dazu für die jeweiligen Hauptgruppenkombinationen und ihren jeweiligen Stützgruppen die passenden Gemischdaten aus der Stoffdatenbank gesucht. Eine Vielzahl an verschiedenen Gemischdatentypen ist für die Anpassung geeignet. Dabei werden Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte (VLE), Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte niedrigsiedender Komponenten (HPV), Gaslöslichkeiten (GLE), azeotrope Daten (AZD), Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^{∞}), Flüssig-Flüssig-Phasengleich-gewichte (LLE), Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte (SLE), Exzessenthalpien (h^E) und Exzesswärmekapazitäten (c_p^E) herangezogen. Allerdings können die so ermittelten Datensätze nicht komplett für die Anpassung verwendet werden. Es müssen zuvor thermodynamisch inkonsistente und nicht geeignete Datensätze aussortiert und entfernt werden. Bei VLE-Datensätzen beispielsweise liefern Konsistenztests nach van Ness (Punkttest) und Redlich-Kister (Flächentest) wichtige Informationen über ihre Qualität [46]. Das genaue Vorgehen der visuellen Datensichtung zur Entfernung nicht geeigneter Datensätze für die Anpassung wurde bereits detailliert erläutert [19, 46]. Ein weiterer wichtiger Aspekt der Datenvorbereitung ist

die Verwendung einer Vielfalt an verschiedenen Gemischdatentypen. Dadurch wird gewährleistet, dass ein großer Temperaturbereich abgedeckt wird, wodurch die Vorhersagequalität verbessert wird. In der Abbildung 6.1 wird gezeigt, in welchem Temperaturbereich die jeweiligen Gemischdatentypen wichtige Informationen für die Anpassung liefern.

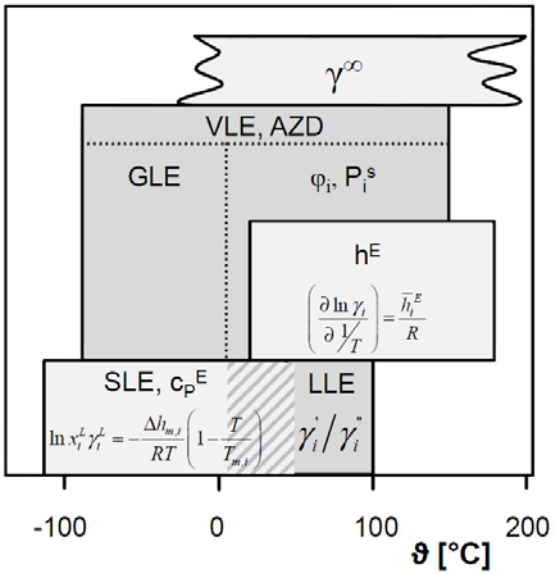

Abbildung 6.1: Von den thermodynamischen Gemischdaten abgedeckte Temperaturbereiche für die VTPR-Anpassung.

Bei hohen Temperaturen über 100 °C können h^E-Daten als Stützstellen herangezogen werden. Wohingegen bei tiefen Temperaturen SLE-Daten eutektischer Systeme wichtige Informationen beisteuern. GLE- und γ^∞-Daten geben Aufschluss über den verdünnten Bereich und LLE-Daten sind oftmals die einzig verfügbaren Informationen über stark reale Systeme. Entscheidend für die Parameteranpassung ist eine breite Datenbasis der verschiedenen Gemischdatentypen. Liegen einige Gemischdatentypen im Vergleich zu anderen im Überschuss vor, so kann das durch Variation der Gewichtungsfaktoren bei der Anpassung ausgeglichen werden. Es sollte darauf geachtet werden, dass eine Vielzahl an verschiedenen binären Systemen bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen und Drücken in die Anpassung mit einfließen. Durch diese Vorauswahl liefern die final angepassten Gruppenwechsel-wirkungsparameter zuverlässige Vorhersageresultate der verschiedenen Systeme.

Nach erfolgreicher visueller Datensichtung müssen die VLE-Daten der vorläufigen Datenbasis für die Anpassung vorbereitet werden, damit auch solche VLE-Daten von Autoren

verwendet werden können, die evtl. einen systematischen Messfehler im Druck oder der Temperatur aufweisen. Das geschieht mit Hilfe des Programms „VTPRPSRKDatabaseCreator“ [6], bei dem die mit VTPR berechneten Sättigungsdampfdrücke an die gemessenen angepasst werden.

6.2.2 Parameteroptimierung

Zur Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter an binäre Phasengleichgewichtsdaten wurde das Programmpaket „VTPR-PE“ verwendet [19]. Das Ziel der Anpassung ist eine Minimierung der Zielfunktion F, wie sie bereits im Kapitel 6.1.2 für das Wilson-Modell beschrieben wurde. Allerdings müssen in der Gl. (6.3) die GLE-Daten mit den jeweiligen Gewichtungsfaktoren berücksichtigt werden. Die Minimierung beruht auf dem langsamen, jedoch mathematisch stabilen Simplex-Nelder-Mead-Algorithmus [61]. Die Abweichung zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten Werten wird für alle Gemischdatentypen, mit Ausnahme der h^E- und γ^∞-Daten, analog der Abweichungsberechnung in Gl. (6.4) durchgeführt und liefert somit den jeweiligen Beitrag zur Zielfunktion.

$$\Delta\text{Gemischdatentyp} = \frac{1}{ND}\sum_{i=1}^{ND}\sum_{j=1}^{NV}\left(\left|\frac{\text{Gemischdaten}_{ij,ber} - \text{Gemischdaten}_{ij,exp}}{\text{Gemischdaten}_{ij,exp}}\right|\right) \tag{6.4}$$

Bei h^E-Daten hingegen muss der absolute Maximalwert berücksichtigt werden, um ein Teilen durch Null bei S-förmigen Kurvenverläufen zu vermeiden.

$$\Delta h^E = \frac{1}{ND}\sum_{i=1}^{ND}\sum_{j=1}^{NV}\left(\left|\frac{h^E{}_{ij,ber} - h^E{}_{ij,exp}}{h^E{}_{ij,max}}\right|\right) \tag{6.5}$$

Bei den Abweichungsberechnungen der Grenzaktivitätskoeffizienten (Gl. (6.6)) wird immer der kleine Wert von dem großen Wert subtrahiert und die Differenz durch den kleineren Wert dividiert, wodurch ein realistischerer Beitrag zur Zielfunktion gebildet wird.

$$\Delta\gamma^\infty = \frac{1}{ND}\sum_{i=1}^{ND}\left(\left|\frac{\gamma^\infty{}_{groß,i} - \gamma^\infty{}_{klein,i}}{\gamma^\infty{}_{klein,i}}\right|\right) \tag{6.6}$$

Zur Minimierung der Zielfunktion F können bis zu sechs anpassbare Parameter gemäß Gl. (3.53) verwendet werden. Zunächst werden die beiden a-Parameter nur an die vorbereiteten VLE-Daten angepasst. Die resultierenden Parameter werden daraufhin in die VTPR-Matrix eingetragen. Die zur Anpassung verwendeten VLE-Daten werden im nächsten Schritt mit den angepassten Parametern unter Verwendung von VTPR vorhergesagt. Sollten starke Abweichungen der Vorhersage von den experimentellen Daten auftreten, werden diese Datensätze aus der zur Anpassung verwendeten Datenbasis entfernt. Falls Datensätze entfernt werden, muss die reduzierte Datenbasis erneut angepasst werden und anschließend visuell mit den experimentellen Werten verglichen werden. Die Überprüfung der angepassten Datensätze wird nach jeder Anpassung durchgeführt. Im Anschluss daran werden die a-Parameter simultan an VLE-Daten und azeotrope Daten angepasst. Bei der Betrachtung der azeotropen Daten sind die Vorhersagequalität des azeotropen Verhaltens, sowie die Position des azeotropen Punktes von großer Bedeutung. Nach erfolgreicher Anpassung werden dann Grenzaktivitätskoeffizienten zu Anpassung der a-Parameter hinzugezogen. Nach erfolgreicher Überprüfung der Datenbasis können neben den a-Parametern auch die b-Parameter simultan, unter Hinzunahme der h^E-Datensätze, angepasst werden. Als Startwerte für die Anpassung werden die zuvor ermittelten a-Parameter verwendet und für die b-Parameter wird jeweils der Wert Null als Startwert eingesetzt. Sind genug Datensätze vorhanden oder wird der abgedeckte Temperaturbereich nicht zufriedenstellend durch die experimentellen Daten beschrieben, können nach erfolgreicher Anpassung der a- und b-Parameter auch die c-Parameter angepasst werden. Dazu werden evtl. vorhandene SLE- und LLE-Daten verwendet. Als Startwerte für die Parameteranpassung werden die zuvor ermittelten a- und b-Parameter eingesetzt und für die c-Parameter wird wiederum der Wert Null als Startwert hinzugefügt.

Dieses Vorgehen besitzt allerdings keine Allgemeingültigkeit. Oftmals sind nicht alle Gemischdatensätze vorhanden, so dass nur a-Parameter bzw. a- und b-Parameter angepasst werden können. Darüber hinaus können die Gewichtungsfaktoren variiert werden, so dass die Zielfunktion optimiert wird. Dazu wird neben einer guten Qualität der Datenbasis eine gute Anpassungserfahrung benötigt.

6.2.3 Auswertung und Überprüfung der Parameteroptimierung

Nachdem der final angepasste Parametersatz einer Hauptgruppenkombination in der Lage ist die entsprechenden Datensätze optimal zu beschreiben, müssen die verwendeten Datensätze, die angepassten Parameter und die Abweichungsberechnungen dokumentiert werden. Auf diese Weise kann die vorhandene Datenbasis durch neuere experimentelle Daten bzw. neuere Messmethoden erweitert werden. Durch eine erneute Anpassung ist so die Möglichkeit gegeben, die Vorhersagequalität weiter zu verbessern. Die in dieser Arbeit angepassten Gruppenwechselwirkungsparameter und die beiden Gruppenwechselwirkungsparameter 1-43 und 42-43 [60] befinden sich im Anhang in der Tabelle 13.39. Die dazugehörigen Abweichungsberechnungen der Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte, der Mischungswärmen und der Grenzaktivitätskoeffizienten des VTPR-Modells sind im direkten Vergleich mit den Modellen mod. UNIFAC (Do) und PSRK in den Tabellen 6.2 bis 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.2: Mit VTPR, mod. UNIFAC (Do) und PSRK berechnete Abweichungen für Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte der dargestellten Hauptgruppenkombinationen.

HG-Nr.	Modell	Anzahl Datensätze	Mittlerer rel. Fehler in P [%]	Mittlerer rel. Fehler in T [%]	Mittlerer abs. Fehler in y_1
6-42	VTPR	15	1,69	0,06	0,0180
	mod. UNIFAC	„	2,29	0,03	0,0111
	PSRK	„	4,72	0,04	0,0219
13-42	VTPR	38	0,71	0,05	0,0080
	mod. UNIFAC	„	1,10	0,06	0,0092
	PSRK	„	1,70	0,07	0,0121
2-43	VTPR	12	3,42	0,46	0,0196
	mod. UNIFAC	„	3,63	0,50	0,0166
	PSRK	„	6,29	0,42	0,0671
6-43	VTPR	18	0,31	0,46	0,0252
	mod. UNIFAC	„	1,15	0,34	0,0269
	PSRK	„	3,24	0,16	0,0258
13-43	VTPR	5	0,12	0,09	0,0063
	mod. UNIFAC	„	0,08	0,12	0,0066
	PSRK	„	0,32	0,15	0,0084

Im Vergleich zu den beiden anderen Modellen ergeben sich bei den VLE-Daten mit dem VTPR-Modell für fast alle Hauptgruppenkombinationen die geringsten Abweichungen.

Tabelle 6.3: Mit VTPR, mod. UNIFAC (Do) und PSRK berechnete Abweichungen für Exzessenthalpien der dargestellten Hauptgruppenkombinationen.

HG-Nr.	Modell	Anzahl Datensätze	Mittlerer rel. Fehler in h^E [%]	Mittlerer abs. Fehler in h^E [J/mol]
6-42	VTPR	9	14,6	225
	mod. UNIFAC	„	19,8	316
	PSRK	„	21,6	323
13-42	VTPR	25	13,9	57,1
	mod. UNIFAC	„	18,9	76,2
	PSRK	„	35,0	125
2-43	VTPR	6	6,79	27,6
	mod. UNIFAC	„	49,0	217
	PSRK	„	6,76	21,0
6-43	VTPR	11	8,97	74,2
	mod. UNIFAC	„	13,2	112
	PSRK	„	47,6	414
13-43	VTPR	5	42,7	95,5
	mod. UNIFAC	„	44,0	98,5
	PSRK	„	41,1	57,2

Tabelle 6.4: Mit VTPR, mod. UNIFAC (Do) und PSRK berechnete Abweichungen für Grenzaktivitätskoeffizienten der dargestellten Hauptgruppenkombinationen.

HG-Nr.	Modell	Anzahl Datensätze	Mittlerer rel. Fehler in γ^∞ [%]	Mittlerer abs. Fehler in γ^∞
6-42	VTPR	16	15,1	6,11
	mod. UNIFAC	„	6,25	1,95
	PSRK	„	30,1	11,0
13-42	VTPR	43	9,05	0,12
	mod. UNIFAC	„	15,7	0,25
	PSRK	„	23,1	0,38
6-43	VTPR	7	10,1	0,26
	mod. UNIFAC	„	20,6	0,59
	PSRK	„	50,5	1,53
13-43	VTPR	3	12,0	0,26
	mod. UNIFAC	„	5,40	0,11
	PSRK	„	31,3	0,66

Bei der Betrachtung der h^E-Daten in Tabelle 6.3 wird ersichtlich, dass VTPR auch hier fast immer die geringsten Abweichungen aufweist. Die berechneten Abweichungen der Grenzaktivitätskoeffizienten mit VTPR in Tabelle 6.4 sind für die Hauptgruppen-kombinationen 13-42 und 6-43 am geringsten. Für die Hauptgruppenkombinationen 6-42 und 13-43 liefern die Abweichungsberechnungen mit mod. UNIFAC (Do) die besseren Ergebnisse.

7 Untersuchungen zur Lage des chemischen Gleichgewichtes

In diesem Kapitel soll die Lage des chemischen Gleichgewichtes untersucht werden. Es soll gezeigt werden, dass es sich bei der TAME-Reaktion um ein stark reales System handelt und dementsprechend Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden müssen. Es sollen die benötigten thermodynamischen Größen und die Gleichgewichtskonstanten K_a entsprechend der Gl. (3.30) berechnet werden, wobei in der oben genannten Gleichung der Dampfdruck vernachlässigt werden kann, da bei der Berechnung die Flüssigkeit als Standardzustand definiert wird. Aus den experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_a sollen die Standardreaktionsenthalpien Δh_R^o und Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpien Δg_R^o bestimmt werden und im Anschluss daran mit berechneten Werten aus der Literatur und den Ergebnissen anderer Autoren verglichen werden.

7.1 Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_a

Bei der reversibel verlaufenden TAME-Reaktion treten gemäß der Abbildung 2.7 drei verschiedene Gleichgewichtsreaktionen simultan auf, wenn weitere Nebenreaktionen ausgeschlossen werden können. Demzufolge müssen für die TAME-Reaktion, bezogen auf die Synthese, drei Gleichgewichtskonstanten K_a berücksichtigt werden, die in den Gl. (7.1) bis (7.3) definiert sind.

$$K_{a,1} = \frac{a_{TAME}}{a_{2M1B} \cdot a_{MeOH}} = \frac{x_{TAME}}{x_{2M1B} \cdot x_{MeOH}} \cdot \frac{\gamma_{TAME}}{\gamma_{2M1B} \cdot \gamma_{MeOH}} = K_{x,1} \cdot K_{\gamma,1} \tag{7.1}$$

$$K_{a,2} = \frac{a_{TAME}}{a_{2M2B} \cdot a_{MeOH}} = \frac{x_{TAME}}{x_{2M2B} \cdot x_{MeOH}} \cdot \frac{\gamma_{TAME}}{\gamma_{2M2B} \cdot \gamma_{MeOH}} = K_{x,2} \cdot K_{\gamma,2} \tag{7.2}$$

$$K_{a,3} = \frac{a_{2M2B}}{a_{2M1B}} = \frac{x_{2M2B}}{x_{2M1B}} \cdot \frac{\gamma_{2M2B}}{\gamma_{2M1B}} = K_{x,3} \cdot K_{\gamma,3} \tag{7.3}$$

Die tiefgestellten Indices stehen dabei für die Reaktion mit 2M1B (1), die Reaktion mit 2M2B (2) und die Isomerisierung der beiden Isoamylene (3). Da die verwendeten Lösungsmittel inert sind und somit nicht direkt in die Berechnung einfließen, können alle in dieser Arbeit gemessenen Systeme miteinander verglichen werden. Die Spaltungsreaktionen müssen

allerdings auf die Synthese bezogen werden. Die Molenbrüche der beteiligten Komponenten im Gleichgewicht wurden experimentell für alle Reaktionen ermittelt. Die Gleichgewichtskonstanten K_x, sowie die dazugehörigen Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht sind für alle Reaktionen im Anhang in den Tabellen 13.40 bis 13.85 aufgeführt. Im Falle der idealen Betrachtungsweise nehmen die Aktivitätskoeffizienten γ den Wert 1 an. Daraus folgt, dass in den Gl. (7.1) bis (7.3) K_γ ebenfalls den Wert 1 annimmt und somit die Gleichgewichtskonstante K_a der Gleichgewichtskonstanten K_x entspricht. In der folgenden Abbildung 7.1 ist der ideale Fall dargestellt, wo alle Gleichgewichtskonstanten K_x ($\triangleq K_a$) in logarithmierter Form gegen die reziproken Temperaturen aufgetragen sind. Durch diese Art der Auftragung kann in Abschnitt 7.2 die Standardreaktionsenthalpie Δh_R° und die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R° ermittelt werden.

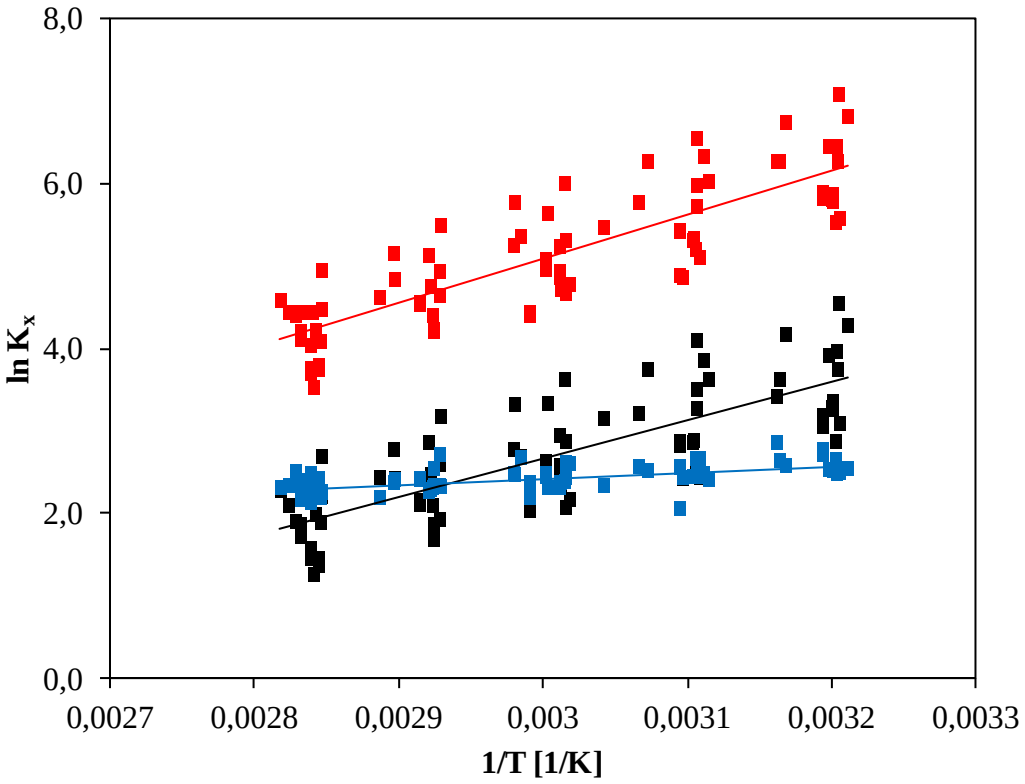

Abbildung 7.1: Gleichgewichtskonstanten $K_{x,1}$, $K_{x,2}$ und $K_{x,3}$ für die Reaktion mit 2M1B (■), 2M2B (■) und die Isomerisierung (■) in Gegenwart aller Lösungsmittel. Ideales Verhalten ($K_x = K_a$).

Aufgrund der starken Streuung der Werte in Abbildung 7.1 wird ersichtlich, dass die unterschiedlichen Lösungsmittel einen starken Einfluss auf die an der Reaktion beteiligten Komponenten haben. Das stark reale Verhalten kann allerdings unter Berücksichtigung der

Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden. Dazu werden für die beteiligten Komponenten aller Reaktionen die Aktivitätskoeffizienten, unter Verwendung der in Kapitel 6 aufgeführten Parameter, einerseits mit dem Wilson-Modell und andererseits mit der mod. UNIFAC (Do)-Methode bestimmt. Die so ermittelten Aktivitätskoeffizienten und die daraus berechneten Gleichgewichtskonstanten K_γ befinden sich im Anhang in den Tabellen 13.41 bis 13.87. In der Tabelle 7.1 sind die Gleichgewichtskonstanten K_a dargestellt, die aus dem jeweiligen Produkt der Gleichgewichtskonstanten K_x und K_γ, unter Berücksichtigung des realen Verhaltens, berechnet worden sind.

Tabelle 7.1: Unter Verwendung des Wilson-Modells und der mod. UNIFAC (Do)-Methode ermittelte Gleichgewichtskonstanten K_a für alle Reaktionen.

	Wilson			**mod. UNIFAC**			**aus den**
T [K]	**$K_{a,1}$**	**$K_{a,2}$**	**$K_{a,3}$**	**$K_{a,1}$**	**$K_{a,2}$**	**$K_{a,3}$**	**Tabellen**
312,41	112,43	7,69	14,44	108,92	8,54	12,71	13.40-13.42
313,15	114,25	6,50	17,21	107,11	6,98	15,29	
323,15	72,26	4,87	14,92	67,75	5,22	13,36	
323,15	76,32	5,07	14,78	71,83	5,42	13,24	
332,05	50,55	4,18	12,03	46,45	4,31	10,77	
333,15	48,75	3,65	13,50	44,57	3,77	12,08	
333,15	50,31	3,81	13,37	47,52	3,93	11,96	
343,15	33,98	2,70	12,67	31,22	2,70	11,43	
343,15	35,96	2,84	12,44	32,17	2,92	11,23	
351,44	23,94	2,36	10,07	21,60	2,36	9,09	
353,15	26,32	2,26	11,54	23,69	2,26	10,41	
353,15	23,43	1,94	12,17	21,02	1,94	11,09	
316,25	162,27	8,20	20,00	157,04	8,81	17,76	13.43-13.45
335,05	73,24	4,51	16,55	69,06	4,65	14,68	
353,55	30,78	2,19	13,69	27,54	2,25	12,46	
316,05	103,10	6,66	15,04	92,79	6,29	14,07	13.46-13.48
326,15	70,03	4,91	14,15	63,67	4,66	13,11	
335,65	45,42	3,49	13,12	39,74	3,33	12,05	
345,15	32,48	2,60	12,28	27,48	2,48	11,17	
354,15	22,55	1,94	11,44	19,21	1,86	10,41	
315,65	100,35	7,04	13,58	75,26	5,76	13,06	13.49-13.51
325,45	67,31	5,04	12,94	51,78	4,20	12,32	
335,55	44,63	3,55	12,37	35,06	3,00	11,67	
345,25	27,40	2,39	11,50	22,26	2,07	10,75	
354,88	16,38	1,55	10,77	13,49	1,35	9,97	

	Wilson			mod. UNIFAC			aus den
T [K]	**$K_{a,1}$**	**$K_{a,2}$**	**$K_{a,3}$**	**$K_{a,1}$**	**$K_{a,2}$**	**$K_{a,3}$**	**Tabellen**
312,15	111,91	8,86	12,77	99,48	8,34	12,05	13.52-13.54
321,05	81,77	6,66	11,92	69,50	6,29	11,15	
328,75	49,41	4,60	11,15	44,71	4,37	10,33	
346,45	22,16	2,27	9,76	19,14	2,16	8,96	
312,54	131,39	8,17	15,95	98,54	7,64	12,83	13.55-13.57
322,14	85,44	5,84	14,48	65,09	5,49	11,83	
332,04	54,89	4,20	13,10	42,12	3,84	10,97	
342,03	35,60	2,90	12,15	27,51	2,66	10,34	
351,59	18,44	1,55	11,78	14,67	1,43	10,28	
312,40	121,42	8,52	14,24	92,66	7,49	12,75	13.58-13.60
322,24	77,86	5,90	13,11	61,89	5,21	11,85	
332,00	43,77	3,69	12,08	35,02	3,17	11,01	
341,99	26,94	2,37	11,47	22,34	2,12	10,55	
352,00	14,17	1,33	10,69	11,81	1,19	9,92	
312,71	118,41	8,48	13,86	99,72	7,48	12,99	13.61-13.63
321,94	81,29	6,22	13,12	65,81	5,57	12,29	
331,65	43,90	3,50	12,54	37,92	3,15	11,74	
341,53	32,86	2,93	11,29	28,75	2,67	10,57	
351,34	22,50	2,18	10,49	19,03	2,00	9,83	
312,07	127,81	9,32	13,22	92,95	7,46	12,84	13.64-13.66
321,91	82,09	6,55	12,18	61,57	5,36	11,83	
331,72	52,11	4,44	11,48	44,09	3,70	11,15	
341,45	33,44	3,06	10,76	28,66	2,82	10,45	
351,35	22,20	2,20	10,05	18,04	1,90	9,67	
311,95	101,80	8,26	12,25	91,36	7,17	12,61	13.67-13.69
322,01	72,13	5,03	14,49	64,92	4,27	15,07	
331,34	48,09	3,57	13,76	43,40	3,05	14,03	
341,48	42,87	2,86	15,00	39,81	2,52	15,60	
352,25	24,30	2,10	11,70	22,61	1,82	12,29	
312,27	96,09	7,53	12,80	86,23	5,60	15,05	13.70-13.72
321,72	64,92	4,98	12,91	58,43	3,85	15,34	
331,64	43,39	3,52	12,19	39,16	2,74	14,35	
341,95	27,86	2,47	11,41	26,50	1,98	13,44	
351,58	18,42	1,83	10,16	17,10	1,40	11,97	
312,10	145,92	11,35	12,89	88,59	7,15	12,39	13.73-13.75
321,94	90,29	7,55	12,02	57,19	4,95	11,56	
332,09	60,06	5,65	10,37	37,54	3,77	9,97	
342,20	38,87	3,74	10,18	25,15	2,57	9,79	
351,84	23,53	2,45	9,78	15,46	1,66	9,31	

	Wilson			mod. UNIFAC			aus den
T [K]	$K_{a,1}$	$K_{a,2}$	$K_{a,3}$	$K_{a,1}$	$K_{a,2}$	$K_{a,3}$	Tabellen
311,45	225,41	17,94	12,32	72,13	6,46	12,3	13.76-13.78
321,45	142,38	12,52	11,69	54,76	4,64	11,57	
333,02	77,81	8,04	9,93	30,57	3,05	9,83	
342,42	49,72	5,17	9,51	19,89	2,07	9,42	
352,11	26,88	2,99	9,00	11,76	1,31	8,82	
323,15	44,19	5,00	8,97	41,59	5,17	8,03	13.79-13.81
334,35	31,07	3,10	10,18	28,55	3,10	9,11	
352,25	15,97	1,73	9,31	14,37	1,68	8,48	
313,15	69,62	4,00	17,49	56,36	3,37	16,39	13.82-13.84
333,15	36,46	2,89	12,66	31,71	2,62	11,86	
353,15	21,83	2,33	9,50	18,47	2,14	8,90	
322,95	52,34	4,48	11,51	45,96	3,92	11,97	13.85-13.87
334,35	33,96	3,19	10,65	30,73	2,73	11,08	
352,25	18,20	1,82	10,00	16,93	1,61	10,40	

In den Abbildungen 7.2 und 7.3 ist das reale Verhalten unter Verwendung der Werte aus Tabelle 7.1 dargestellt.

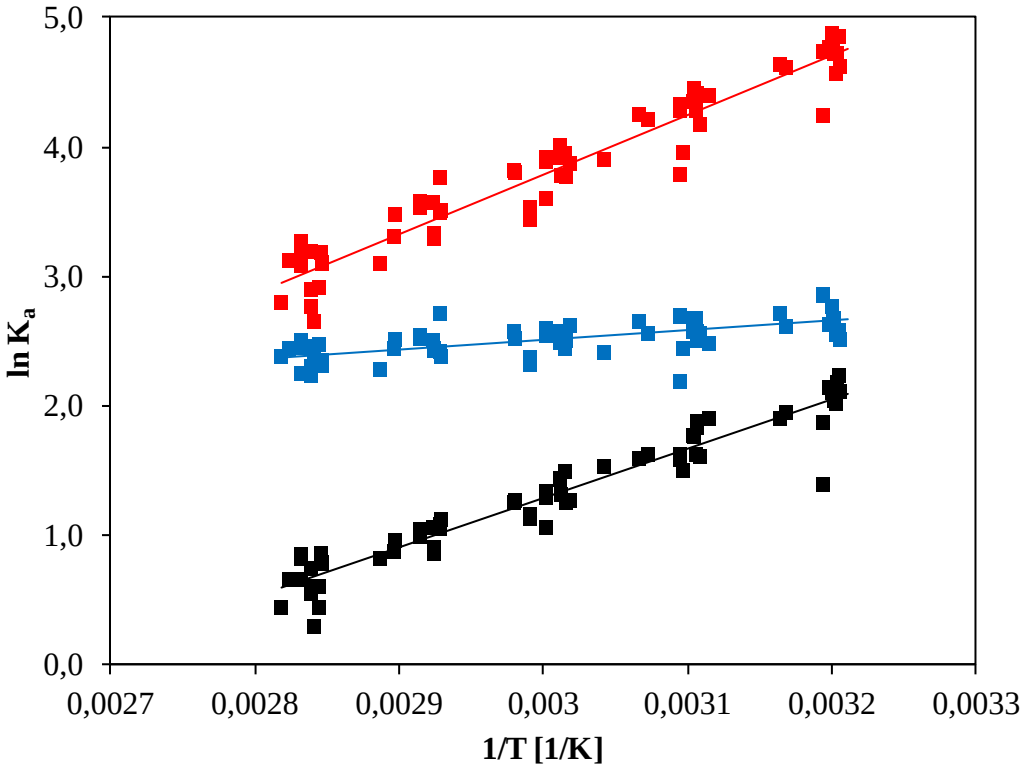

Abbildung 7.2: Gleichgewichtskonstanten $K_{a,1}$, $K_{a,2}$ und $K_{a,3}$ für die Reaktion mit 2M1B (■), 2M2B (■) und die Isomerisierung (■) in Gegenwart aller Lösungsmittel außer Cyclohexan. Berücksichtigung von K_γ mit dem Wilson-Modell.

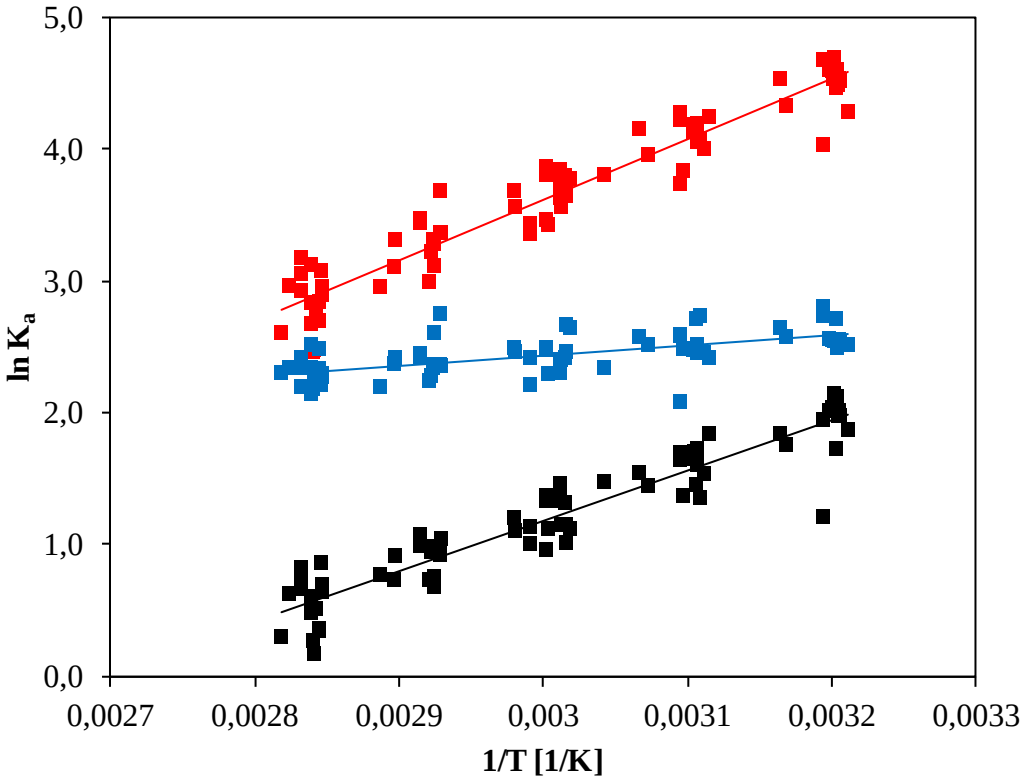

Abbildung 7.3: Gleichgewichtskonstanten $K_{a,1}$, $K_{a,2}$ und $K_{a,3}$ für die Reaktion mit 2M1B (■), 2M2B (■) und die Isomerisierung (■) in Gegenwart aller Lösungsmittel. Berücksichtigung von K_γ mit mod. UNIFAC (Do).

Beim Wilson-Modell wurden die beiden Systeme mit Cyclohexan als Lösungsmittel, aufgrund zu starker Abweichungen, nicht berücksichtigt. Die Aktivitätskoeffizienten weichen in diesen beiden Fällen viel stärker von den mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagten Werten ab, bei denen diese Streuung nicht aufgetreten ist.

Ein Vergleich der Abbildung 7.1 mit den beiden Abbildungen 7.2 und 7.3 macht deutlich, dass die Streuung der verschiedenen Gleichgewichtskonstanten K_a unter Berücksichtigung des realen Verhaltens im Vergleich zu der idealen Betrachtungsweise deutlich verringert worden ist. Allerdings weisen die Werte für die Gleichgewichtskonstante $K_{a,3}$ in allen drei Abbildungen eine ähnliche Streuung auf. Das ist aber nachvollziehbar, da die Gleichgewichtskonstanten $K_{\gamma,3}$ der Isomerisierungsreaktion im Falle der beiden realen Vorhersagemodelle Werte aufweisen, die ungefähr den Wert 1 annehmen und somit fast der idealen Vorhersage entsprechen (vergl. Tabelle 13.41 bis 13.87). Die beiden realen Modelle weisen eine ähnliche Streuung der Gleichgewichtskonstanten $K_{a,1}$, $K_{a,2}$ und $K_{a,3}$ auf, wobei das mod. UNIFAC (Do)-Modell bessere Resultate liefert, da bei den beiden Reaktionen mit Cyclohexan als Lösungsmittel keine Streuungen aufgetreten sind.

7.2 Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o und Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^o

Aus den zuvor ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_a als Funktion der Temperatur ist es möglich die Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o und die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^o für die flüssige Phase bei 298,15 K experimentell zu bestimmen. Dabei wird angenommen, dass diese beiden Größen im betrachteten Temperaturbereich konstant sind. Die Kombination der Gl. (3.24), bei der es sich um die integrierte Form der van't-Hoff-Gleichung (Gl. (3.23)) handelt, mit der Gl. (3.20) führt zu folgendem Ausdruck:

$$\ln K_a = \frac{\Delta h_{R,l}^o - \Delta g_{R,l}^o}{RT_o} - \frac{\Delta h_{R,l}^o}{R} \cdot \frac{1}{T} \tag{7.4}$$

mit T_o = 298,15K und R = 8,31433 J mol^{-1} K^{-1}.

Mit Hilfe dieser Geradengleichung kann durch lineare Regression der verschiedenen Datenpunkte in den Abbildungen 7.1 bis 7.3 direkt aus der Steigung $\left(-\frac{\Delta h_{R,l}^o}{R}\right)$ die Standardreaktionsenthalpie $\Delta h_{R,l}^o$ und aus dem y-Abschnitt $\left(\frac{\Delta h_{R,l}^o - \Delta g_{R,l}^o}{RT_o}\right)$ die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie $\Delta g_{R,l}^o$ ermittelt werden. Da das ideale Modell (Abbildung 7.1) das reale Verhalten des Systems allerdings nicht beschreiben kann, werden nur die experimentell ermittelten Enthalpien für die beiden realen Modelle in den Abbildungen 7.2 und 7.3 bestimmt.

Die so erhaltenen thermodynamischen Größen gelten für die flüssige Phase bei 1 atm. Um diese Werte mit tabellierten Werten der Literatur, die in der idealen Gasphase vorliegen, vergleichen zu können, müssen diese zunächst auf die flüssige Phase umgerechnet werden. Die Standardreaktionsenthalpie $\Delta h_{R,l}^o$ für die flüssige Phase kann mit Hilfe der Gl. (3.11) berechnet werden. Die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie $\Delta g_{R,l}^o$ für die flüssige Phase hingegen wird unter Verwendung der Gl. (3.21) bestimmt. Die für die Berechnung benötigten Standardbildungsenthalpien Δh_B^o in der idealen Gasphase, Gibbs'sche Standardbildungs-

enthalpien Δg_B^o in der idealen Gasphase und die Verdampfungsenthalpien Δh_V^o befinden sich in Tabelle 7.2. Verschiedene Autoren [9, 36, 62] haben gezeigt, dass der in der Literatur [63] aufgeführte Wert für die Gibbs'sche Standardbildungsenthalpie Δg_B^o in der idealen Gasphase für TAME von -104,00 kJ/mol etwa 4-5 kJ/mol zu hoch ist. In dieser Arbeit wurde daher der von Syed et al. [9] vorgeschlagene Wert von -113,8 kJ/mol für die flüssige Phase verwendet. Dieser wurde dann unter Verwendung der Gl. (3.21), Gl. (3.22) und Gl. (3.36) auf die ideale Gasphase umgerechnet, wodurch sich ein Wert von -108,05 kJ/mol ergeben hat.

Tabelle 7.2: Thermodynamische Standardgrößen für die an der Reaktion beteiligten Komponenten bei 298,15 K.

Komponente	$\Delta h_{B,g}^o$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta g_{B,g}^o$ [kJ mol^{-1}]	Δh_V^o [kJ mol^{-1}]
MeOH	-201,16 [35]	-162,50 [35]	37,52 [12]
2M1B	-36,34 [12]	65,65 [12]	26,00 [12]
2M2B	-42,58 [12]	59,70 [12]	27,00 [12]
TAME	-298,70 [12]	-108,05 [9]	35,30 [12]

Um die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^o für die flüssige Phase berechnen zu können, muss der in Gl. (3.21) auftretende Fugazitätskoeffizient im Sättigungszustand φ_i^s mit Hilfe der Gl. (3.22) berechnet werden. Dazu wird u.a. der 2. Virialkoeffizient bei 298,15 K benötigt, der für die jeweilige, an der Reaktion beteiligten Komponente der Dortmunder Datenbank [6] entnommen und in Tabelle 7.3 aufgeführt wurde.

Tabelle 7.3: 2. Virialkoeffizient der reinen Komponenten bei 298,15 K [6].

Komponente	B_{ii} [cm^3 mol^{-1}]
MeOH	-2677
2M1B	-1060
2M2B	-1272
TAME	2418

Darüber hinaus wird der Sättigungsdampfdruck P_i^s benötigt, der mit Hilfe der Antoine-Gleichung (Gl. (3.36)) berechnet werden kann. Die für die Reaktion im betrachteten Temperaturbereich gültigen Antoine-Parameter A, B und C sind in der Tabelle 7.4 aufgelistet und wurden der DDB [6] entnommen.

Tabelle 7.4: Antoine-Parameter A, B und C für die an der Reaktion beteiligten Komponenten [6].

Komponente	A [-]	B [-]	C [-]
MeOH	8,081	1582,300	239,700
2M1B	6,864	1048,900	232,194
2M2B	6,923	1099,100	233,317
TAME	6,851	1208,400	217,907

Berechnung von P_i^s mit Hilfe der Antoine-Gleichung (Gl. (3.36)); P_i^s [mmHg] und ϑ [°C].

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Enthalpien mit den berechneten Werten aus tabellierten thermodynamischen Standardgrößen ist in Tabelle 7.5 und 7.6 dargestellt.

Tabelle 7.5: Experimentelle und berechnete Standardreaktionsenthalpien in der flüssigen Phase.

Reaktion	$\Delta h^o_{R,exp,W}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta h^o_{R,exp,U}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta h^o_{R,ber}$ [a] [kJ mol^{-1}]
MeOH + 2M1B ⇌ TAME	-38,43	-37,91	-32,98
MeOH + 2M2B ⇌ TAME	-31,84	-31,70	-25,74
2M1B ⇌ 2M2B	-6,22	-6,25	-7,24

W - Wilson; U - mod. UNIFAC (Do); a – berechnet mit Gl. (3.11).

Tabelle 7.6: Experimentelle und berechnete Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpien in der flüssigen Phase.

Reaktion	$\Delta g^o_{R,exp,W}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta g^o_{R,exp,U}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta g^o_{R,ber}$ [b] [kJ mol^{-1}]
MeOH + 2M1B ⇌ TAME	-13,45	-12,97	-11,85
MeOH + 2M2B ⇌ TAME	-6,54	-6,27	-5,23
2M1B ⇌ 2M2B	-6,86	-6,69	-6,61

W - Wilson; U - mod. UNIFAC (Do); b – berechnet mit Gl. (3.21), Gl. (3.22) und Gl. (3.36).

Die aus den Gleichgewichtskonstanten K_a erhaltenen Standardreaktionsenthalpien in Tabelle 7.5 weichen nur ungefähr 5 kJ/mol von den berechneten Werten ab. Für die Isomerisierungsreaktion beträgt die Abweichung sogar nur etwa 1 kJ/mol. In Tabelle 7.6 ist die Abweichung der experimentell ermittelten Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpien von den berechneten Werten sogar noch geringer und beträgt ungefähr 1 kJ/mol. Ein Vergleich der thermodynamischen Modelle macht deutlich, dass die mod. UNIFAC (Do)-Methode etwas günstiger zu bewerten ist als das Wilson-Modell, da bei ihr die Enthalpien näher an den berechneten Werten liegen.

Aus dem Vorzeichen der Standardreaktionsenthalpie kann auch auf die Wärmetönung einer Reaktion geschlossen werden. Im Falle der TAME-Synthese verläuft die Reaktion exotherm, sowohl für die Reaktion mit 2M1B, als auch mit 2M2B. Die Isomerisierungsreaktion vom 2M1B zum 2M2B verläuft hingegen nur schwach exotherm. Das Vorzeichen der Gibbs‘schen Standardreaktionsenthalpie sagt etwas darüber aus, ob eine Reaktion freiwillig verläuft und auf welcher Seite das Gleichgewicht liegt. Da hier ebenfalls für alle Reaktionen das Vorzeichen negativ ist, verläuft sowohl die Synthese von TAME als auch die Isomerisierung von 2M1B zum 2M2B freiwillig ab. Das Gleichgewicht liegt somit immer auf der Seite des Produktes. Ein Vergleich der Abbildungen 7.2 und 7.3 mit den Tabellen 7.5 und 7.6 macht deutlich, dass die Synthese von TAME aus 2M1B gegenüber der Synthese aus 2M2B thermodynamisch begünstigt ist, da bei ihr das Gleichgewicht stärker auf der Seite des Produktes liegt und die Wärmetönung ebenfalls höher ist. Des Weiteren wird ersichtlich, dass die Isomerisierungsreaktion nur geringfügig von der Temperatur abhängig ist, da die Regressionsgerade fast parallel zur x-Achse verläuft. Allerdings liegt das Gleichgewicht geringfügig auf der Seite des 2M2B (s. Tabelle 7.6), wonach das 2M2B das thermodynamisch stabilere Isomer der beiden Isoamylene ist.

Die in dieser Arbeit experimentell ermittelten Standardreaktionsenthalpien in der flüssigen Phase liefern gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen anderer Autoren [14]. An dieser Stelle muss allerdings konstatiert werden, dass diese Autoren keine Reaktionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt haben, die in die Bestimmung der Enthalpien mit eingeflossen sind. Für die Synthese von TAME mit 2M2B haben sie einen Wert für die Standardreaktionsenthalpie von -28,4 ± 1,5 kJ/mol und für die Isomerisierungsreaktion einen Wert von -7,1 ± 0,3 kJ/mol ermitteln können.

8 Kinetische Untersuchungen

Anhand der experimentellen Ergebnisse der Synthese und Spaltung von TAME in Gegenwart oder Abwesenheit inerter Lösungsmittel, die bereits in Kapitel 5 vorgestellt wurden, soll in diesem Kapitel überprüft werden, inwieweit es möglich ist, den zeitlichen Verlauf der jeweiligen Reaktion unter Berücksichtigung der Kinetik vorhersagen zu können. Dazu muss zunächst ein geeignetes kinetisches Modell gewählt werden, mit dessen Hilfe es möglich ist, die experimentellen Ergebnisse beschreiben zu können. Da es sich um ein stark reales System handelt, soll gezeigt werden, ob eine ideale Vorhersage auf Grundlage der gemessenen Molenbrüche ausreicht, oder ob an ihrer Stelle Aktivitäten zur Beschreibung des Reaktionsverlaufes verwendet werden müssen. Die Berechnung der dazu benötigten Aktivitätskoeffizienten erfolgt mit Hilfe von thermodynamischen Modellen, welche in ein VBA-Programm implementiert werden müssen, dessen Funktionsweise ebenfalls erläutert werden soll. Ein abschließender Vergleich der verschiedenen Vorausberechnungsmodelle soll zeigen, ob und inwieweit die Modelle den kinetischen Verlauf der Reaktion beschreiben können.

8.1 Kinetische Modelle

In diesem Abschnitt soll auf die Modellierung der Kinetik der TAME-Synthese eingegangen werden. Dabei wird zunächst eine Literaturübersicht der bisher publizierten kinetischen Modelle zur Beschreibung der TAME-Synthese vorgestellt. Danach soll überprüft werden, inwieweit eines dieser Modelle zur Vorhersage der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln geeignet ist.

8.1.1 Literaturübersicht

Da die hier untersuchte Reaktion reversibel verläuft und ein Isomerengemisch als Edukt beinhaltet, handelt es sich aus kinetischer Sicht um eine sehr komplexe Reaktion. In der Literatur wurden für dieses System verschiedene kinetische Ansätze diskutiert:

- Pseudohomogenes System
- Adsorption von Alkohol und Ether auf der Katalysatoroberfläche
- Adsorption von allen Komponenten auf der Katalysatoroberfläche

Ein konzentrationsbasierter kinetischer Ansatz für die TAME-Reaktion unter Berücksichtigung eines pseudohomogenen Systems wurde in der Literatur [11, 64] diskutiert. Bei einem pseudohomogenen System werden keine Unterschiede zwischen den Molekülgrößen und den Polaritäten der einzelnen Komponenten gemacht. Demnach ist die Katalysatoroberfläche für jedes Molekül gleich gut erreichbar. Allerdings war dieser Ansatz nur für Reaktionen geeignet, bei denen das molare Verhältnis von MeOH zu Isoamylen >1 war. In anderen Arbeiten [7, 15, 27, 65] wurde für die Beschreibung der Kinetik ein Langmuir-Hinshelwood-Ansatz ausgewählt, auf dessen Grundlage die Geschwindigkeits-gesetze aufgestellt worden sind. In diesem Ansatz reagieren die Edukte aus dem adsorbierten Zustand:

$$r = k \cdot \Theta_A \cdot \Theta_B \cdot \ldots \tag{8.1}$$

Andere Autoren [66-69] hingegen haben als Grundlage zur Beschreibung der Kinetik einen Eley-Rideal-Mechanismus ausgewählt, bei dem nur der Alkohol und der Ether auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden.

8.1.2 Modifizierter Eley-Rideal-Mechanismus

Zur Beschreibung der Kinetik in dieser Arbeit hat sich ein auf dem Eley-Rideal-Mechanismus basierender Ansatz als geeignet erwiesen. Der Eley-Rideal-Mechanismus wird in seiner ursprünglichen Form für heterogen katalysierte Gasphasenreaktionen verwendet [5]. Bei einer Reaktion zweier Komponenten, reagiert nur eine der Komponenten als adsorbierte Spezies und die andere Komponente reagiert aus der fluiden Phase heraus:

$$r = k \cdot \Theta_A \cdot p_B \cdot \ldots \tag{8.2}$$

Die Oberflächenreaktion ist dabei der geschwindigkeitslimitierende Schritt. Da es sich bei der TAME-Synthese und -Spaltung allerdings um eine Flüssigphasenreaktion handelt, wurde bereits von anderen Autoren [66] ein modifizierter Eley-Rideal-Mechanismus vorgeschlagen, um die Kinetik beschreiben zu können. Dabei wird angenommen, dass nur die polareren Komponenten an den aktiven Zentren des Katalysators (Amberlyst 36) adsorbieren [70]. In diesem Fall handelt es sich um die beiden Oxokomponenten TAME und MeOH. Um für das in dieser Arbeit vorliegende System die geeigneten Geschwindigkeitsgesetze aufstellen zu

können, müssen die Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten aus dem Reaktionsnetzwerk, welches in der Abbildung 2.7 dargestellt ist, aufgestellt werden. Dabei wird bei der Aufstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten die Isomerisierungsreaktion der beiden unpolareren Isoamylene vernachlässigt, da sie nicht auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren.

$$r_{TAME} = +r_1 - r_2 + r_3 - r_4 \tag{8.3}$$

$$r_{MeOH} = -r_1 + r_2 - r_3 + r_4 \tag{8.4}$$

$$r_{2M1B} = -r_1 + r_2 \tag{8.5}$$

$$r_{2M2B} = -r_3 + r_4 \tag{8.6}$$

Die Vorgänge an der Katalysatoroberfläche sind schematisch in Abbildung 8.1 für die TAME-Spaltung dargestellt.

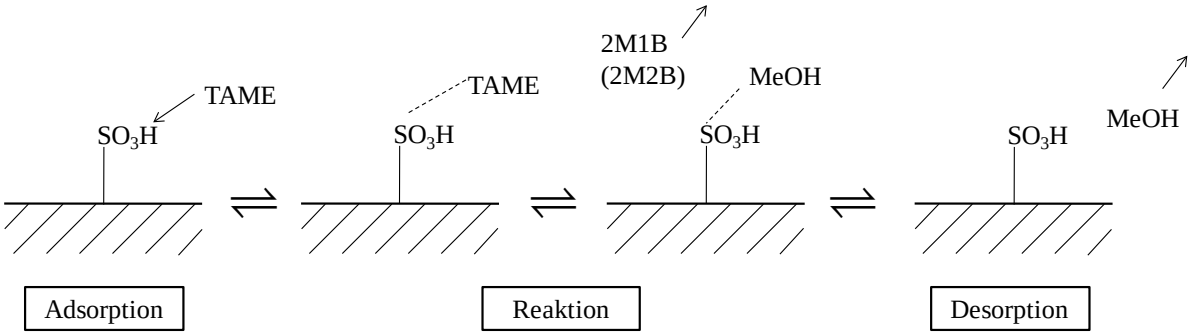

Abbildung 8.1: Reaktionsabläufe an der Katalysatoroberfläche der heterogen katalysierten TAME-Spaltung.

Die Reaktionsgleichungen lassen sich für die in Abbildung 8.1 gezeigten Reaktion wie folgt darstellen:

<u>Adsorption:</u>

$$TAME + S_a \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftharpoons}} TAMES_a \tag{8.7}$$

<u>Reaktion:</u>

$$TAMES_a \underset{k_1}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} MeOHS_a + 2M1B \tag{8.8}$$

$$TAMES_a \underset{k_3}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} MeOHS_a + 2M2B \tag{8.9}$$

Desorption: $$MeOHS_a \underset{k_D}{\overset{k_C}{\rightleftharpoons}} MeOH + S_a \tag{8.10}$$

Bei S_a handelt es sich um die freien aktiven Zentren an der Katalysatoroberfläche. Bei $TAMES_a$ und $MeOHS_a$ handelt es sich um die auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Moleküle.

Die Beschreibung der Geschwindigkeitsgesetze erfolgt, analog zum Eley-Rideal-Mechanismus, über den Bedeckungsgrad Θ_i der jeweiligen Komponente. Dabei beschreibt der Bedeckungsgrad das Verhältnis von an der Katalysatoroberfläche bereits adsorbierten Teilchen zur Gesamtzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen. Θ_{S_a} hingegen gibt den Anteil der unbesetzten Adsorptionsstellen wieder. Außerdem werden, aufgrund des stark realen Verhaltens des Systems, Aktivitäten a_i anstelle von Konzentrationen c_i bzw. Partialdrücken p_i verwendet, um das reale Verhalten des Systems richtig beschreiben zu können.

Zunächst werden die beiden Adsorptionsgleichgewichtskonstanten K_{TAME} und K_{MeOH} aus Gl. (8.7) und Gl. (8.10) abgeleitet. Sie beschreiben die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion von TAME und MeOH am Katalysator.

$$k_A \cdot a_{TAME} \cdot \Theta_{S_a} = k_B \cdot \Theta_{TAME} \tag{8.11}$$

$$K_{TAME} = \frac{k_A}{k_B} = \frac{\Theta_{TAME}}{a_{TAME} \cdot \Theta_{S_a}} \tag{8.12}$$

$$k_C \cdot a_{MeOH} \cdot \Theta_{S_a} = k_D \cdot \Theta_{MeOH} \tag{8.13}$$

$$K_{MeOH} = \frac{k_C}{k_D} = \frac{\Theta_{MeOH}}{a_{MeOH} \cdot \Theta_{S_a}} \tag{8.14}$$

Die Summe aller unbesetzten und besetzten Oberflächenplätze ergibt 1 und ist wie folgt zusammengesetzt:

$$\Theta_{TAME} + \Theta_{MeOH} + \Theta_{S_a} = 1 \tag{8.15}$$

Durch Umstellen der Gl. (8.12) und Gl. (8.14) nach Θ_{TAME} und Θ_{MeOH} und durch deren Kombination mit der nach Θ_{S_a} umgestellten Gl. (8.15) entstehen folgende drei Ausdrücke:

$$\Theta_{TAME} = K_{TAME} \cdot a_{TAME} \cdot \Theta_{S_a} \tag{8.16}$$

$$\Theta_{MeOH} = K_{MeOH} \cdot a_{MeOH} \cdot \Theta_{S_a} \tag{8.17}$$

$$\Theta_{S_a} = \frac{1}{K_{TAME} \cdot a_{TAME} + K_{MeOH} \cdot a_{MeOH} + 1} \tag{8.18}$$

Die beiden Konstanten K_{TAME} und K_{MeOH} müssen dabei bekannt oder experimentell zugänglich sein. Das Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz für TAME kann unter Berücksichtigung der Gl. (8.8) und Gl. (8.9) wie folgt dargestellt werden:

$$r_{TAME} = -k_2 \cdot \Theta_{TAME} + k_1 \cdot \Theta_{MeOH} \cdot a_{2M1B} - k_4 \cdot \Theta_{TAME} + k_3 \cdot \Theta_{MeOH} \cdot a_{2M2B} \tag{8.19}$$

Diese Gleichung kann durch Kombination mit den Gl. (8.16) bis Gl. (8.18) umgeschrieben werden zu:

$$r_{TAME} = \frac{-k_2 \cdot K_{TAME} \cdot a_{TAME} + k_1 \cdot K_{MeOH} \cdot a_{MeOH} \cdot a_{2M1B} - k_4 \cdot K_{TAME} \cdot a_{TAME} + k_3 \cdot K_{MeOH} \cdot a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}{\left(1 + K_{TAME} \cdot a_{TAME} + K_{MeOH} \cdot a_{MeOH}\right)} \tag{8.20}$$

In Gl. (8.20) sind vier verschiedene Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_4 aufgeführt. Zur Vereinfachung dieser Gleichung werden die beiden Konstanten k_1 und k_3 mit Hilfe der Gl. (8.7), Gl. (8.8) und Gl. (8.10) sowie der Gl. (8.7), Gl. (8.9) und Gl. (8.10) durch die experimentell ermittelbaren Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 ersetzt.

$$K_1 = \frac{k_1 \cdot K_{MeOH}}{k_2 \cdot K_{TAME}} \quad \Rightarrow \quad k_1 = K_1 \cdot k_2 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \tag{8.21}$$

$$K_2 = \frac{k_3 \cdot K_{MeOH}}{k_4 \cdot K_{TAME}} \quad \Rightarrow \quad k_3 = K_2 \cdot k_4 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \tag{8.22}$$

Sowohl für die Synthese als auch für die Spaltung von TAME werden die Gleichgewichtskonstanten der Synthese verwendet. Auf diese Weise werden zur Beschreibung der Kinetik nur zwei statt vier Gleichgewichtskonstanten benötigt. Durch Einsetzen der beiden Gleichgewichtskonstanten aus Gl. (8.21) und Gl. (8.22) in die Gl. (8.20) entsteht folgender Ausdruck:

$$r_{TAME} = \frac{-k_2 \cdot K_{TAME} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_1 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M1B}}{a_{TAME}}\right) - k_4 \cdot K_{TAME} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_2 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}{a_{TAME}}\right)}{\left(1 + K_{TAME} \cdot a_{TAME} + K_{MeOH} \cdot a_{MeOH}\right)}$$

(8.23)

Durch anschließende Division der Gl. (8.23) durch den Term K_{MeOH} [66] ergibt sich für TAME die folgende Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die Spaltungsreaktion,

$$r_{TAME} = \frac{-k_2 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_1 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M1B}}{a_{TAME}}\right) - k_4 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_2 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}{a_{TAME}}\right)}{\left(\frac{1}{K_{MeOH}} + \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)}$$

(8.24)

wobei der Wert $1/K_{MeOH}$ aufgrund seiner insignifikanten Größe im Vergleich zu den anderen Größen im Nenner vernachlässigt werden kann. Allerdings muss in Gl. (8.24) noch der Einfluss der Katalysatormasse m_{Kat} der heterogen katalysierten Reaktion, gemäß Gl. (4.10), berücksichtigt werden. Die verwendeten Geschwindigkeitsgesetze der an der Spaltungsreaktion von TAME beteiligten Komponenten sind im Folgenden aufgeführt. Da die jeweils beteiligten Lösungsmittel inert sind, haben sie keinen direkten Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ($r_{Lösungsmittel} = 0$).

Geschwindigkeitsgesetze der TAME-Spaltung

$$r_{TAME} = \frac{-k_2 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_1 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M1B}}{a_{TAME}}\right) - k_4 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_2 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}{a_{TAME}}\right)}{\left(\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)} \cdot m_{Kat}$$

(8.25)

$$r_{MeOH} = \frac{k_2 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_1 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M1B}}{a_{TAME}}\right) + k_4 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_2 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}{a_{TAME}}\right)}{\left(\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)} \cdot m_{Kat}$$

(8.26)

$$r_{2M1B} = \frac{k_2 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_1 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M1B}}{a_{TAME}}\right)}{\left(\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)} \cdot m_{Kat} \tag{8.27}$$

$$r_{2M2B} = \frac{k_4 \cdot \frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} \cdot \left(1 - K_2 \cdot \frac{a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}{a_{TAME}}\right)}{\left(\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)} \cdot m_{Kat} \tag{8.28}$$

Die Geschwindigkeitsgesetze für die TAME-Synthese können analog der Spaltungsreaktion aufgestellt werden und sind in den Gl. (8.29) bis Gl. (8.32) dargestellt. Allerdings werden die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_4 durch die beiden Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 analog der Gl. (8.21) und Gl. (8.22) ersetzt und in die Gl. (8.19) eingefügt.

Geschwindigkeitsgesetze der TAME-Synthese

$$r_{TAME} = \frac{k_1 \cdot a_{MeOH} \cdot a_{2M1B} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{a_{TAME}}{a_{MeOH} \cdot a_{2M1B}}\right) + k_3 \cdot a_{MeOH} \cdot a_{2M2B} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_2} \cdot \frac{a_{TAME}}{a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}\right)}{\left(\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)} \cdot m_{Kat}$$

(8.29)

$$r_{MeOH} = \frac{-k_1 \cdot a_{MeOH} \cdot a_{2M1B} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{a_{TAME}}{a_{MeOH} \cdot a_{2M1B}}\right) - k_3 \cdot a_{MeOH} \cdot a_{2M2B} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_2} \cdot \frac{a_{TAME}}{a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}\right)}{\left(\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)} \cdot m_{Kat}$$

(8.30)

$$r_{2M1B} = \frac{-k_1 \cdot a_{MeOH} \cdot a_{2M1B} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_1} \cdot \frac{a_{TAME}}{a_{MeOH} \cdot a_{2M1B}}\right)}{\left(\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)} \cdot m_{Kat} \tag{8.31}$$

$$r_{2M2B} = \frac{-k_3 \cdot a_{MeOH} \cdot a_{2M2B} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_2} \cdot \frac{a_{TAME}}{a_{MeOH} \cdot a_{2M2B}}\right)}{\left(\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} \cdot a_{TAME} + a_{MeOH}\right)} \cdot m_{Kat} \tag{8.32}$$

Für einen ähnlichen Katalysator wurden bereits Adsorptionsgleichgewichtsmessungen durchgeführt [71]. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse konnten für die temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 die beiden folgenden Exponentialfunktionen aufgestellt [66] werden, mit deren Hilfe die Konstanten bei der jeweiligen Messtemperatur berechnet werden können.

$$K_1 = e^{\left(-8{,}3881 + \frac{4041{,}2}{T}\right)} \tag{8.33}$$

$$K_2 = e^{\left(-8{,}2473 + \frac{3225{,}3}{T}\right)} \tag{8.34}$$

Das Verhältnis der temperaturabhängigen Gleichgewichtskonstanten der Adsorption von TAME zu MeOH an der Katalysatoroberfläche wurde an anderer Stelle publiziert [65]. Die Berechnung erfolgt, gemäß Gl. (8.35), ebenfalls unter Verwendung einer Exponentialfunktion.

$$\frac{K_{TAME}}{K_{MeOH}} = e^{\left(-7{,}32796 + \frac{1050{,}648}{T}\right)} \tag{8.35}$$

8.2 Beschreibung der Kinetik unter Berücksichtigung der Realität

Um den Verlauf aller in dieser Arbeit gemessenen Systeme zur Gleichgewichtseinstellung (s. Kapitel 5.4.3) beschreiben zu können, müssen die zuvor aufgestellten Geschwindigkeitsgesetze iterativ gelöst werden. Dazu wurde eine im Arbeitskreis vorhandene und in VBA programmierte Excelroutine auf das hier vorliegende TAME-System angepasst und anschließend verwendet. Die Beschreibung der Kinetik erfolgt dabei durch eine Anpassung, unter Verwendung von Molenbrüchen x_i bzw. Aktivitäten a_i, an die experimentell ermittelten Werte. Im Falle einer Anpassung bei dem sich die an der Reaktion beteiligten Komponenten ideal verhalten ($\gamma_i = 1$) entsprechen die jeweiligen Aktivitäten der beteiligten Komponenten, gemäß Gl. (1.2), den jeweiligen Molenbrüchen. Wird jedoch reales Verhalten berücksichtigt,

so weichen die Aktivitätskoeffizienten mitunter stark vom Wert 1 ab und müssen mit geeigneten Modellen vorhergesagt werden. In dieser Arbeit wurden die benötigten Aktivitätskoeffizienten zum einen mit der mod. UNIFAC (Do)-Methode (s. Kapitel 3.5.2) und zum anderen mit der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR (s. Kapitel 3.5.3) ermittelt. Allerdings erfolgt deren Bestimmung bei Verwendung der VTPR-Gleichung indirekt über die Fugazitätskoeffizienten der reinen Komponente i ($\varphi_i^{Reinstoff}$) und den Fugazitätskoeffizienten der Komponente i im Gemisch ($\varphi_i^{Gemisch}$) unter Verwendung der folgenden Gleichung [46].

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i^{Gemisch}}{\varphi_i^{Reinstoff}} \tag{8.36}$$

Die Fugazitäten und die benötigten Drücke werden dabei extern in einer Fortranroutine [19] berechnet und anschließend von der Excelroutine abgerufen. In der folgenden Abbildung 8.2 ist ein Flussdiagramm dargestellt, welches den Ablauf des Programms zur Beschreibung der Kinetik näher erläutert.

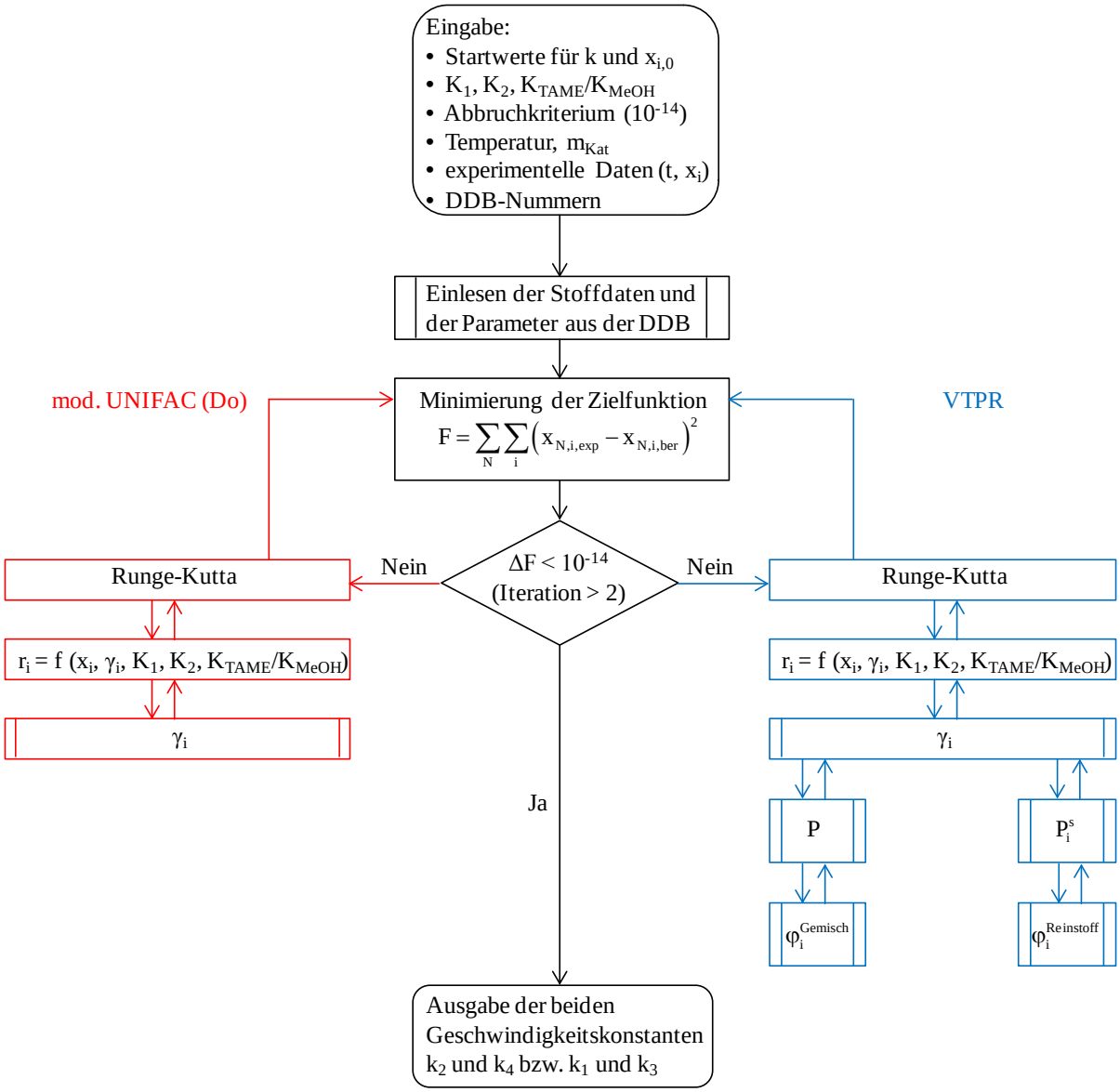

Abbildung 8.2: Flussdiagramm des Programms zur Beschreibung der Kinetik unter Verwendung der beiden Vorhersagemodelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR.

Zunächst müssen für die zu berechnenden Geschwindigkeitskonstanten in den Gl. (8.25) bis Gl. (8.32) abgeschätzte Startwerte eingegeben werden. Sobald alle Eingabegrößen vorhanden sind, erfolgt die Anpassung der jeweiligen Modelle an die experimentell ermittelten Daten mit Hilfe einer numerischen Integration unter Verwendung der Runge-Kutta-Methode vierter Ordnung. Anschließend wird die Zielfunktion F über alle Datenpunkte N der jeweiligen Messreihe wie folgt gebildet:

$$F = \sum_N \sum_i \left(x_{N,i,exp} - x_{N,i,ber}\right)^2 \tag{8.37}$$

Dabei entspricht die Zielfunktion der mittleren quadratischen Abweichung zwischen den experimentellen und den berechneten Molenbrüchen und wird mit Hilfe des Simplex-Nelder-Mead-Algorithmus [61] minimiert. Auf diese Weise werden solange die Geschwindigkeitskonstanten geändert, bis das zuvor festgelegte Abbruchkriterium erreicht ist. In dieser Arbeit ist das der Fall, wenn die Differenz der Zielfunktionen zweier direkt aufeinander folgender Iterationen einen Wert kleiner 10^{-14} aufweist.

8.3 Auswertung

Im Folgenden soll der kinetische Verlauf der experimentell ermittelten Daten für die heterogen katalysierten TAME-Reaktionen (Synthese und Spaltung) in Abwesenheit und in Gegenwart eines Lösungsmittels unter Verwendung des modifizierten Eley-Rideal-Mechanismus beschrieben werden. Die Molenbrüche im Gleichgewicht werden jeweils über die letzten drei Werte gemittelt. Verhalten sich die an der Reaktion beteiligten Komponenten ideal ($\gamma_i = 1$), so muss bei der Anpassung darauf geachtet werden, dass der Einfluss der Aktivitätskoeffizienten aus den verwendeten temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten herausgekürzt werden muss, da diese unter Berücksichtigung von Aktivitäten ermittelt wurden (s. Kapitel 8.1.2). Für die jeweilige Reaktion werden die experimentellen und vorhergesagten Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit graphisch dargestellt und anschließend verglichen. Ebenso werden die mit den verschiedenen Modellen berechneten Geschwindigkeitskonstanten, Zielfunktionen und ermittelten Gleichgewichtszusammensetzungen der einzelnen Komponenten miteinander verglichen. Außerdem wird eine relative Abweichung der mit den Modellen berechneten Molenbrüche im Gleichgewicht von den experimentell ermittelten Molenbrüchen gemäß Gl. (8.38) angegeben.

$$\text{relative Abweichung}\left[\%\right] = \frac{\left|x_{ber} - x_{exp}\right|}{x_{exp}} \cdot 100 \tag{8.38}$$

8.3.1 Berücksichtigung idealen oder realen Verhaltens im kinetischen Modell

Zunächst wird überprüft, ob der kinetische Verlauf der Reaktion unter Verwendung des modifizierten Eley-Rideal-Mechanismus durch eine Anpassung an die experimentellen Werte bei idealer Betrachtungsweise beschrieben werden kann. Um auch den Einfluss der Realität zu berücksichtigen, wird in der folgenden Abbildung vergleichsweise mod. UNIFAC (Do) herangezogen. Es werden die Molenbrüche der jeweiligen Komponenten gegen die Reaktionszeit dargestellt. Das VTPR-Modell wird an dieser Stelle, aufgrund der Übersichtlichkeit, nicht hinzugezogen.

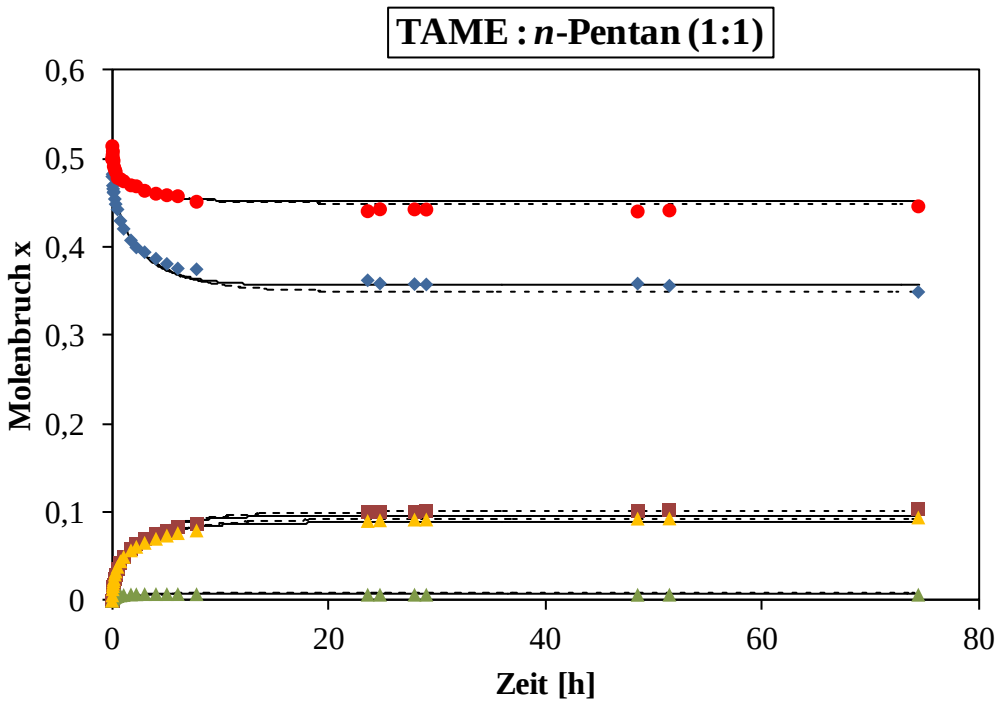

Abbildung 8.3: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 316,05 K, 670 U/min und 10,8 g Katalysator; (●) *n*-Pentan, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (– –) ideal, (—) mod. UNIFAC (Do).

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass der experimentelle Verlauf mit Hilfe des mod. Eley-Rideal-Mechanismus (Gl. (8.25) bis Gl. (8.28)) sehr gut beschrieben werden kann. Dieses kinetische Modell wird daher zur Beschreibung aller weiteren Reaktionen in dieser Arbeit verwendet und nicht weiter explizit erwähnt. Die Gleichgewichtszusammensetzung aller Komponenten wird ebenfalls sehr gut wiedergegeben. Sowohl mod. UNIFAC (Do) unter Berücksichtigung der Realität mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten, als auch die ideale Betrachtungsweise ($\gamma_i = 1$) können den Verlauf dieser Reaktion richtig wiedergeben. Es hat

sich allerdings herausgestellt, dass der Verlauf aller in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen im Durchschnitt besser beschreiben werden kann, wenn die Realität in Form von Aktivitäten unter Verwendung der beiden Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR, anstelle einer idealen Betrachtungsweise, berücksichtigt wird. Aus diesem Grund werden im folgenden Abschnitt die kinetischen Verläufe nur für die beiden Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR graphisch dargestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten, Zielfunktionen, Gleichgewichts-zusammensetzungen sowie deren relative Abweichungen werden allerdings für alle Modelle in tabellierter Form dargestellt. Die berechneten Größen für die in Abbildung 8.3 dargestellte Reaktion befinden sich in den Tabellen 8.13 bis 8.15.

8.3.2 Vergleich des mod. UNIFAC (Do)-Modells mit dem VTPR-Modell

Die experimentellen Daten zu den folgenden Abbildungen befinden sich in Tabelle 5.8 und den Tabellen 13.1 bis 13.15 des Anhangs. Für eine übersichtlichere Darstellung wird in einigen Abbildungen nicht der gesamte zeitliche Verlauf der Reaktion dargestellt, sondern nur der Verlauf bis zum Gleichgewichtszustand der beteiligten Komponenten.

8.3.2.1 TAME-Spaltung und -Synthese ohne Lösungsmittel

Zunächst sollen die TAME-Reaktionen ohne Lösungsmitteleinfluss miteinander verglichen werden. In Abbildung 8.4 ist die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel dargestellt. Es wird deutlich, dass der Verlauf der Reaktion unter Berücksichtigung der Realität mit mod. UNIFAC (Do) und VTPR richtig beschrieben werden kann. Die Gleichgewichts-zusammensetzung der Komponenten am Ende der Reaktion wird ebenfalls durch die beiden Modelle sehr gut beschrieben. Der Gleichgewichtszustand der Reaktion wird nach ca. 30 Stunden erreicht und die Zusammensetzung der Komponenten ändert sich dann nur noch marginal. Die für die Reaktion berechneten Größen befinden sich in den Tabellen 8.1 bis 8.3.

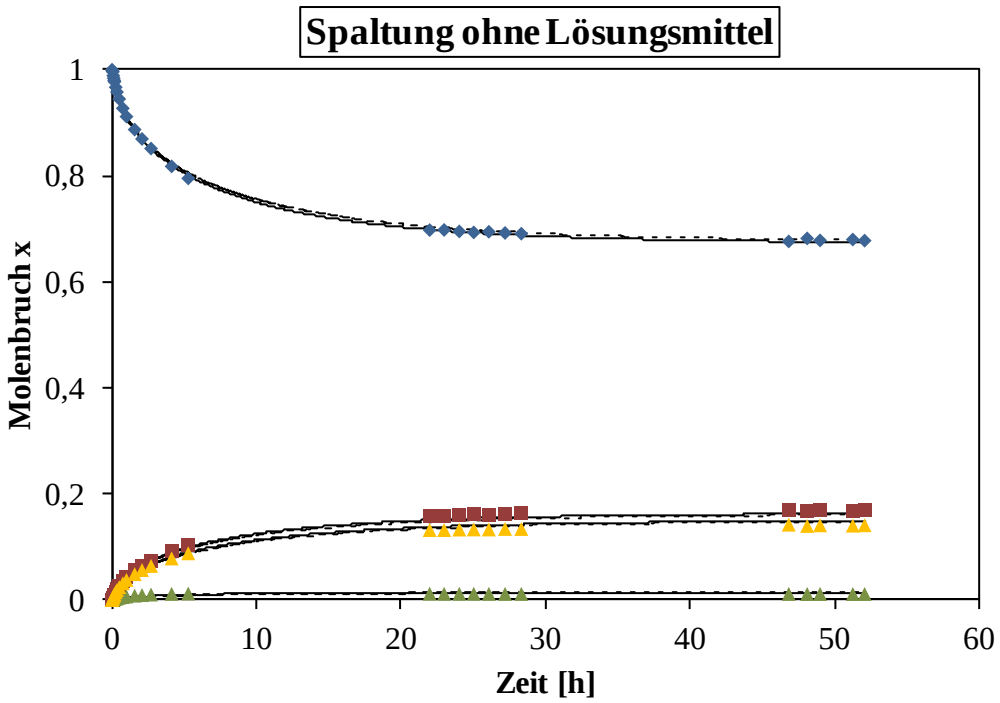

Abbildung 8.4: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 312,41 K, 670 U/min und 9,95 g Katalysator; (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.1: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 312,41 K, 670 U/min und 9,95 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,4891	7,5614E-07	5,5021E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,5081	9,1387E-07	8,0697E-06
VTPR	0,5111	8,2573E-07	7,4265E-06

Tabelle 8.2: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 312,41 K, 670 U/min und 9,95 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$
exp. Daten	0,6785	0,1694	0,0114	0,1407
ideal	0,6524	0,1738	0,0152	0,1586
mod. UNIFAC (Do)	0,6750	0,1625	0,0134	0,1491
VTPR	0,6792	0,1604	0,0130	0,1474

Tabelle 8.3: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 312,41 K, 670 U/min und 9,95 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]
ideal	3,85	2,60	33,33	12,72
mod. UNIFAC (Do)	0,52	4,07	17,54	5,97
VTPR	0,10	5,31	14,04	4,76

Aus den Werten in Tabelle 8.3 wird ersichtlich, dass die größte Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzungen von den experimentell ermittelten Werten beim 2M1B auftreten. Das ist allerdings nachvollziehbar, da 2M1B in der Reaktionslösung nur zu einem sehr geringen Anteil im Gleichgewicht vorliegt (s. Abbildung 8.3 und Tabelle 8.2). Daher führen geringe Abweichungen des Molenbruchs bereits zu einer höheren relativen Abweichung im Vergleich zu den anderen Komponenten. Das tritt in der Regel auch bei allen weiteren Spaltungsreaktionen auf. Die berechneten Zielfunktionen der beiden Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR aus Tabelle 8.1 weisen ähnliche Werte auf und weichen um weniger als 1% voneinander ab.

In Abbildung 8.5 und den Tabellen 8.4 bis 8.6 ist die TAME-Spaltung ohne Lösungsmitteleinfluss dargestellt. Die Reaktion wurde bereits in einer früheren Arbeit bei 333,15 K gemessen [57]. Der kinetische Verlauf der Reaktion kann unter Berücksichtigung der Realität mit beiden Modellen beschrieben werden. Die Molenbrüche des MeOH werden durch die Anpassung richtig beschrieben, allerdings liegen die experimentell ermittelten Molenbrüche etwas niedriger. Im Vergleich zu der Reaktion in Abbildung 8.4 wird der Gleichgewichtszustand, aufgrund der höheren Temperatur, wesentlich schneller erreicht. Bereits nach ca. acht Stunden ändern sich die Molenbrüche nur noch marginal. Die bei 312,41 K durchgeführte Reaktion in Abbildung 8.4 benötigt dafür in etwa die vierfache Zeit.

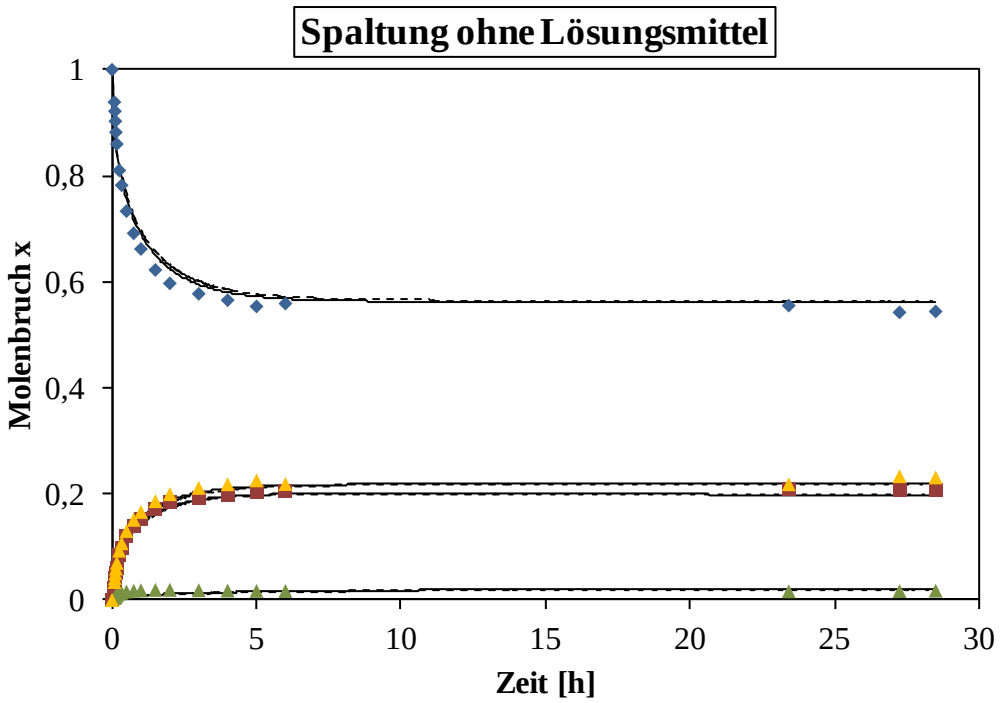

Abbildung 8.5: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 333,15 K, 670 U/min und 9,6 g Katalysator; (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.4: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 333,15 K, 670 U/min und 9,6 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,4070	6,3043E-06	1,1086E-04
mod. UNIFAC (Do)	0,4303	7,8738E-06	1,4247E-04
VTPR	0,4291	6,9369E-06	1,3244E-04

Tabelle 8.5: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 333,15 K, 670 U/min und 9,6 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$
exp. Daten	0,5472	0,2082	0,0169	0,2277
ideal	0,5308	0,2346	0,0208	0,2138
mod. UNIFAC (Do)	0,5618	0,2191	0,0202	0,1989
VTPR	0,5644	0,2178	0,0196	0,1982

Tabelle 8.6: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 333,15 K, 670 U/min und 9,6 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]
ideal	3,00	12,68	23,08	6,10
mod. UNIFAC (Do)	2,67	5,24	19,53	12,65
VTPR	3,14	4,61	15,98	12,96

Ein Vergleich der Werte in den Tabellen 8.2 und 8.5 macht deutlich, dass bei einer höheren Reaktionstemperatur weniger TAME im Gleichgewicht vorliegt.

Dieselbe Reaktion wurde auch bei 353,15 K durchgeführt [57]. In Abbildung 8.6 und den Tabellen 8.7 bis 8.9 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass der mod. Eley-Rideal-Mechanismus den Verlauf genauso gut beschreiben kann wie den Verlauf der beiden vorherigen Reaktionen. Dabei eignen sich die beiden Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR zur Berücksichtigung der Realität gleichermaßen. Allerdings wird der Gleichgewichtszustand, aufgrund der erhöhten Reaktionstemperatur, noch schneller erreicht. Bereits nach etwa fünf Stunden verändern sich die Molenbrüche der Komponenten nur noch geringfügig und die Reaktion ist somit um fast den Faktor zwei schneller als die Reaktion in Abbildung 8.5. Der berechnete Wert des Molenbruchs von MeOH fiel auch in dieser Reaktion, analog zu der vorherigen, etwas zu hoch aus.

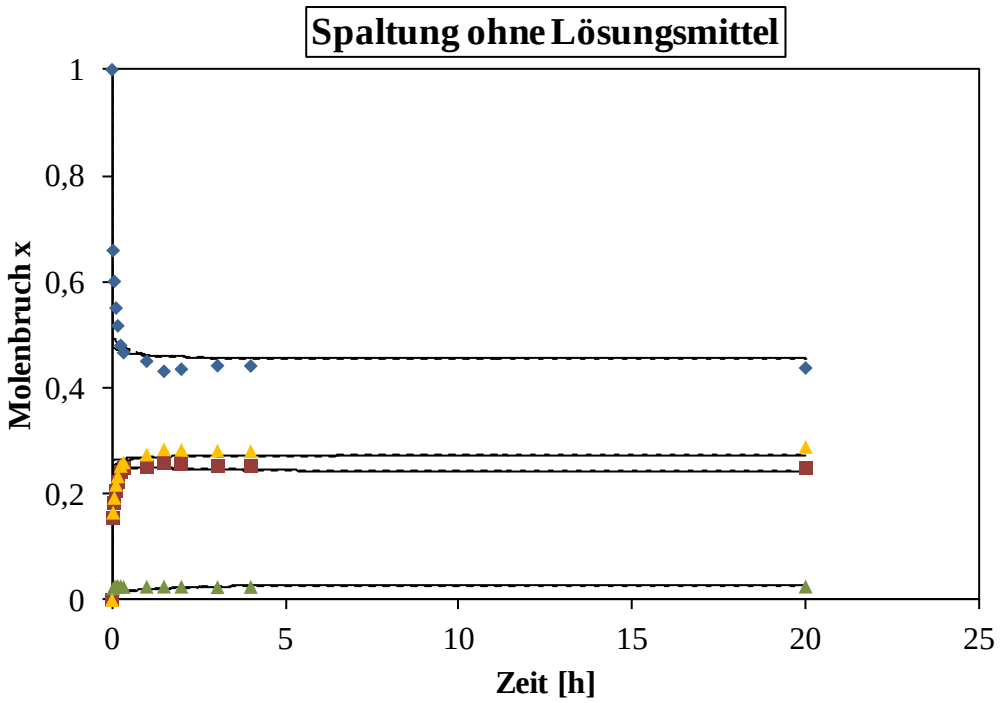

Abbildung 8.6: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 353,15 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.7: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 353,15 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,3553	3,4555E-05	9,2602E-04
mod. UNIFAC (Do)	0,3750	5,2755E-05	9,4862E-04
VTPR	0,3698	5,2873E-05	9,2817E-04

Tabelle 8.8: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 353,15 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$
exp. Daten	0,4401	0,2514	0,0248	0,2837
ideal	0,4215	0,2893	0,0295	0,2597
mod. UNIFAC (Do)	0,4560	0,2720	0,0286	0,2434
VTPR	0,4552	0,2724	0,0278	0,2446

Tabelle 8.9: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 353,15 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]
ideal	4,23	15,08	18,95	8,46
mod. UNIFAC (Do)	3,61	8,19	15,32	14,21
VTPR	3,43	8,35	12,10	13,78

Ein Vergleich der Werte in den Tabellen 8.2, 8.5 und 8.8 macht deutlich, dass mit steigender Reaktionstemperatur der Molenbruch von TAME im Gleichgewicht abnimmt.

Analog der Spaltungsreaktion in Abbildung 8.4, wurde auch eine Synthesereaktion (Abbildung 8.7 und Tabellen 8.10 bis 8.12) ohne Lösungsmitteleinfluss durchgeführt, um zu überprüfen, ob der modifizierte Eley-Rideal-Mechanismus als kinetisches Modell in der Lage ist auch diesen Reaktionsverlauf richtig beschreiben zu können.

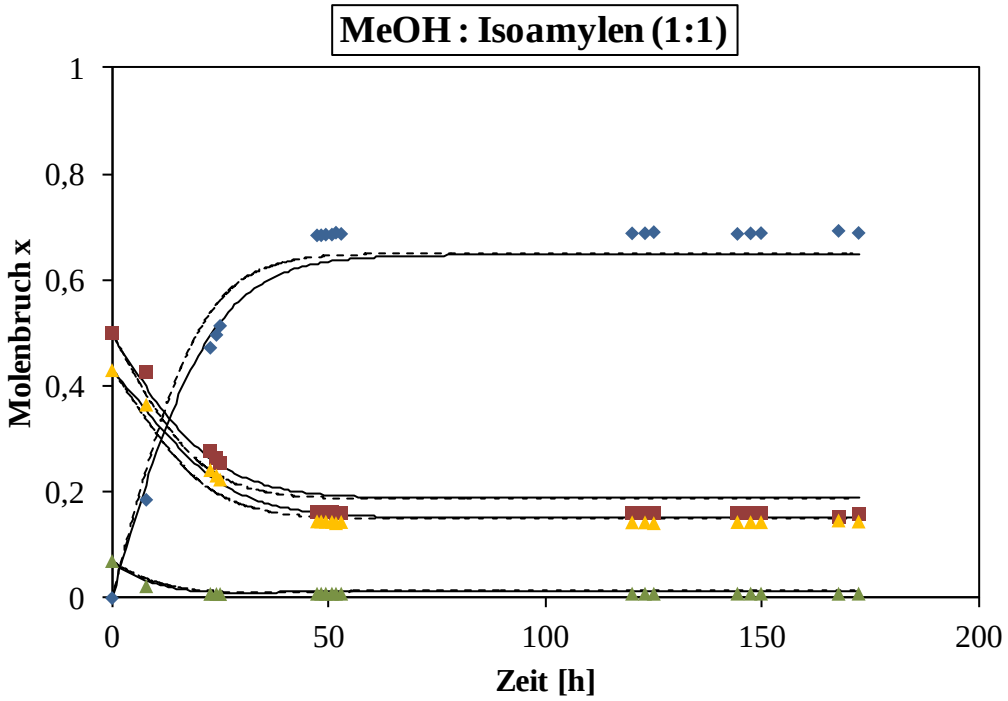

Abbildung 8.7: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Synthese ohne Lösungsmittel unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 316,25 K, 670 U/min und 15,2 g Katalysator; (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Das kinetische Modell kann auch die Synthesereaktion von TAME beschreiben. Allerdings liegen die berechneten Werte für MeOH und 2M2B ein wenig höher als die experimentellen

Ergebnisse. Dementsprechend liegen die berechneten Werte für TAME etwas tiefer. Bei der Berechnung mit Hilfe des VTPR-Modells wird der Gleichgewichtszustand des Reaktionsverlaufes im Vergleich zum mod. UNIFAC (Do)-Modell eher erreicht. Der Gleichgewichtszustand der Reaktion wird nach etwa 60 Stunden erreicht und benötigt ca. die doppelte Zeit als die Spaltungsreaktion in Abbildung 8.4.

Tabelle 8.10: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Synthese ohne Lösungsmittel bei 316,25 K, 670 U/min und 15,2 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_1 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_3 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,5358	7,2789E-07	5,9665E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,5259	1,1906E-06	4,9501E-07
VTPR	0,5368	1,0907E-06	5,9822E-07

Tabelle 8.11: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Synthese ohne Lösungsmittel bei 316,25 K, 670 U/min und 15,2 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$
exp. Daten	0,6899	0,1569	0,0084	0,1448
ideal	0,6282	0,1859	0,0149	0,1710
mod. UNIFAC (Do)	0,6474	0,1878	0,0136	0,1512
VTPR	0,6502	0,1868	0,0133	0,1497

Tabelle 8.12: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Synthese ohne Lösungsmittel bei 316,25 K, 670 U/min und 15,2 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]
ideal	8,94	18,48	77,38	18,09
mod. UNIFAC (Do)	6,16	19,69	61,90	4,42
VTPR	5,75	19,06	58,33	3,38

Zunächst fällt auf, dass die relative Abweichung für 2M1B und MeOH in Tabelle 8.12 sehr groß ist. Werden die dazugehörigen Molenbrüche in Tabelle 8.11 betrachtet, so fällt auf, dass die berechneten Werte nur in der zweiten bzw. dritten Kommastelle von den experimentell ermittelten Molenbrüchen abweichen, wodurch sich der Fehler relativiert. Diese Komponenten sind im Gleichgewicht, bei der Synthese von TAME, nur in geringen Mengen vorhanden. Auch bei später gezeigten Synthesereaktionen lassen sich auf diese Weise

derartige Abweichungen erklären. Da es sich bei der TAME-Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, sollten die experimentell ermittelten Molenbrüche der Spaltungsreaktion (Abbildung 8.4) und die der Synthesereaktion (Abbildung 8.7) bei derselben Messtemperatur die gleichen Werte aufweisen. Ein Vergleich der Molenbrüche aus Tabelle 8.2 mit denen aus Tabelle 8.11 macht deutlich, dass die Molenbrüche annähernd identisch sind und nur in der 2. Kommastelle minimal voneinander abweichen. Dazu muss erwähnt werden, dass die beiden Reaktionstemperaturen nicht exakt identisch sind, sondern um wenige Kelvin voneinander abweichen. Der zugrunde liegende modifizierte Eley-Rideal-Mechanismus aus Kapitel 8.1.2 und die beiden Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR, zur Berechnung des realen Verhaltens, sind in der Lage den Verlauf der TAME-Spaltung und -Synthese ohne Lösungsmitteleinfluss zu beschreiben.

8.3.2.2 TAME-Spaltung und -Synthese in der Gegenwart von *n*-Pentan

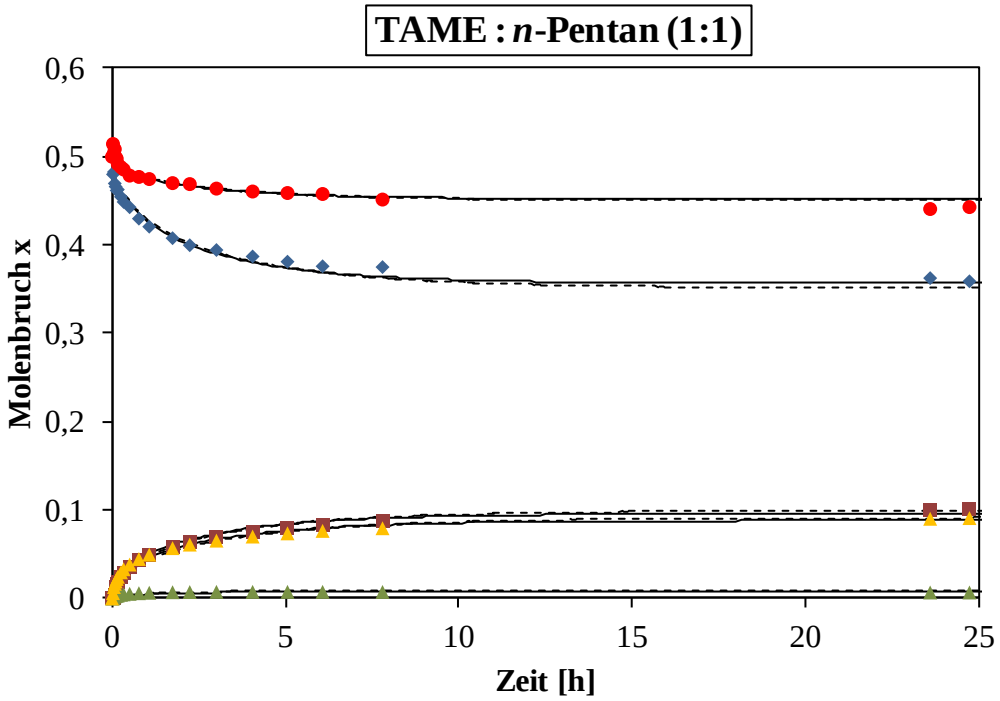

Abbildung 8.8: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 316,05 K, 670 U/min und 10,8 g Katalysator; (●) *n*-Pentan, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

In Abbildung 8.8 ist der kinetische Verlauf der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel, analog Abbildung 8.3, dargestellt. Allerdings wird in diesem Fall, der Übersichtlichkeit halber, die Reaktionsdauer nur bis zum Einsetzen des Gleichgewichts-

zustandes (ca. 24 Stunden) dargestellt. Das zugrundeliegende kinetische Modell vermag unter Berücksichtigung des realen Verhaltens (mod. UNIFAC (Do) und VTPR) den Verlauf der Reaktion sehr gut wiederzugeben und beschreibt ebenso gut den Gleichgewichtszustand aller Komponenten. In den Tabellen 8.13 bis 8.15 sind die dazugehörigen berechneten Größen aufgeführt.

Tabelle 8.13: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 316,05 K, 670 U/min und 10,8 g Katalysator.

Modell	**Zielfunktion F**	**k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]**	**k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]**
ideal	0,3464	2,2823E-06	2,1277E-05
mod. UNIFAC (Do)	0,3517	3,2099E-06	3,0814E-05
VTPR	0,3480	3,3608E-06	2,5231E-05

Tabelle 8.14: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 316,05 K, 670 U/min und 10,8 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{n\text{-}Pentan,e}$
exp. Daten	0,3547	0,1027	0,0067	0,0933	0,4426
ideal	0,3494	0,1006	0,0081	0,0925	0,4494
mod. UNIFAC (Do)	0,3563	0,0960	0,0078	0,0882	0,4517
VTPR	0,3511	0,0994	0,0079	0,0915	0,4501

Tabelle 8.15: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 316,05 K, 670 U/min und 10,8 g Katalysator.

Modell	**rel. Abw. TAME [%]**	**rel. Abw. MeOH [%]**	**rel. Abw. 2M1B [%]**	**rel. Abw. 2M2B [%]**	**rel. Abw. *n*-Pentan [%]**
ideal	1,49	2,04	20,90	0,86	1,54
mod. UNIFAC (Do)	0,45	6,52	16,42	5,47	2,06
VTPR	1,01	3,21	17,91	1,93	1,69

Die Zielfunktionen und die berechneten Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 8.13) der beiden Modelle zur Berücksichtigung der Realität sind annähernd identisch. Die Abweichungen von den experimentellen Molenbrüchen sind beim VTPR-Modell bei den Komponenten MeOH, 2M2B und *n*-Pentan etwas geringer als beim mod. UNIFAC (Do)-

Modell (Tabelle 8.15). 2M1B weist in allen Fällen die größte Abweichung auf, da es am Ende der Reaktion nur zu einem geringen Anteil in der Reaktionsmischung vorliegt.

Dieselbe Reaktion wurde auch mit einem Ausgangsmolverhältnis von 1:4 (TAME : *n*-Pentan) durchgeführt und ist in Abbildung 8.9 dargestellt.

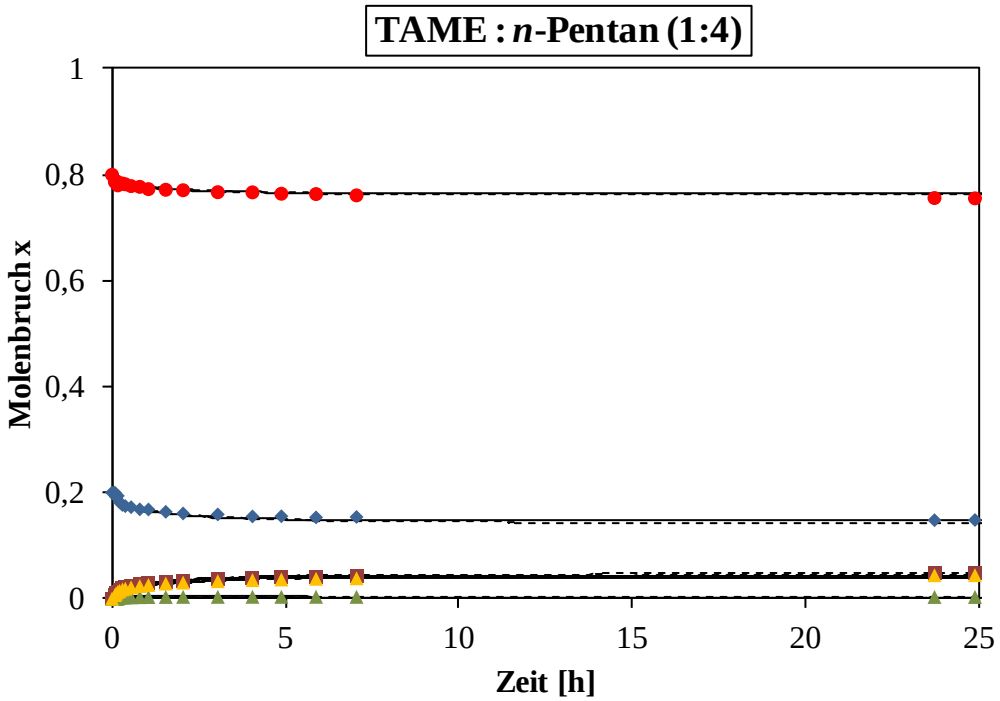

Abbildung 8.9: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 315,65 K, 670 U/min und 10,7 g Katalysator; (●) *n*-Pentan, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Auch in diesem Fall wird der Verlauf nur bis zum Einsetzen des Gleichgewichtszustandes, der nach ca. 24 Stunden erreicht ist, abgebildet. Der kinetische Verlauf der experimentell ermittelten Werte und der Gleichgewichtzustand aller Komponenten werden auch bei dieser Reaktion, unter Berücksichtigung der Realität, sehr gut beschrieben und sind fast identisch. In den Tabellen 8.16 bis 8.18 sind die entsprechenden berechneten Größen aufgeführt.

Tabelle 8.16: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 315,65 K, 670 U/min und 10,7 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,6101	3,5930E-06	3,2071E-05
mod. UNIFAC (Do)	0,6128	5,8764E-05	6,3115E-05
VTPR	0,6069	4,8854E-06	3,3189E-05

Tabelle 8.17: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 315,65 K, 670 U/min und 10,7 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{n\text{-Pentan},e}$
exp. Daten	0,1440	0,0492	0,0035	0,0457	0,7576
ideal	0,1465	0,0448	0,0036	0,0413	0,7638
mod. UNIFAC (Do)	0,1484	0,0432	0,0035	0,0398	0,7651
VTPR	0,1438	0,0470	0,0037	0,0433	0,7622

Tabelle 8.18: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 315,65 K, 670 U/min und 10,7 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. *n*-Pentan [%]
ideal	1,74	8,94	2,86	9,63	0,82
mod. UNIFAC (Do)	3,06	12,20	0,00	12,91	0,99
VTPR	0,14	4,47	5,71	5,25	0,61

Der modifizierte Eley-Rideal-Mechanismus beschreibt diese Reaktion unter Berücksichtigung des realen Verhaltens mit Hilfe des VTPR-Modells minimal besser und weist laut Tabelle 8.18 die geringsten relativen Abweichungen aller Modelle auf. Letztendlich ist die Anpassung an die experimentellen Daten der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel, unabhängig von der zugesetzten Lösungsmittelmenge, als sehr gut zu bezeichnen.

Im Folgenden soll überprüft werden, inwieweit das kinetische Modell auch den Verlauf der Synthese von TAME unter Lösungsmitteleinfluss (*n*-Pentan) beschreiben kann. Dazu wurden die beiden Edukte MeOH und Isoamylen, sowie das Lösungsmittel *n*-Pentan, in einem Ausgangsverhältnis von 1:1:1 vorgelegt. In Abbildung 8.10 sind die experimentellen Werte unter Berücksichtigung der Realität graphisch dargestellt. Der kinetische Verlauf der Reaktion kann unter Verwendung von mod. UNIFAC (Do) und VTPR gut wiedergeben werden. Allerdings unterscheiden sich die beiden Anpassungen etwas voneinander. Mit dem VTPR-Modell ergeben sich zu Beginn der Reaktion etwas höhere Molenbrüche an TAME. Der Kurvenverlauf von TAME ist etwas steiler als die Anpassung mit mod. UNIFAC (Do). Dementsprechend verläuft auch die Berechnung der Abnahme der Edukte (2M1B, 2M2B und MeOH) beim VTPR-Modell schneller. Bei beiden Modellen wird der Gleichgewichtszustand

nach ca. 120 Stunden erreicht, wobei die mit dem mod. UNIFAC (Do)-Modell bestimmten Gleichgewichtszusammensetzungen näher an den experimentell ermittelten Werten liegen als die Werte des VTPR-Modells.

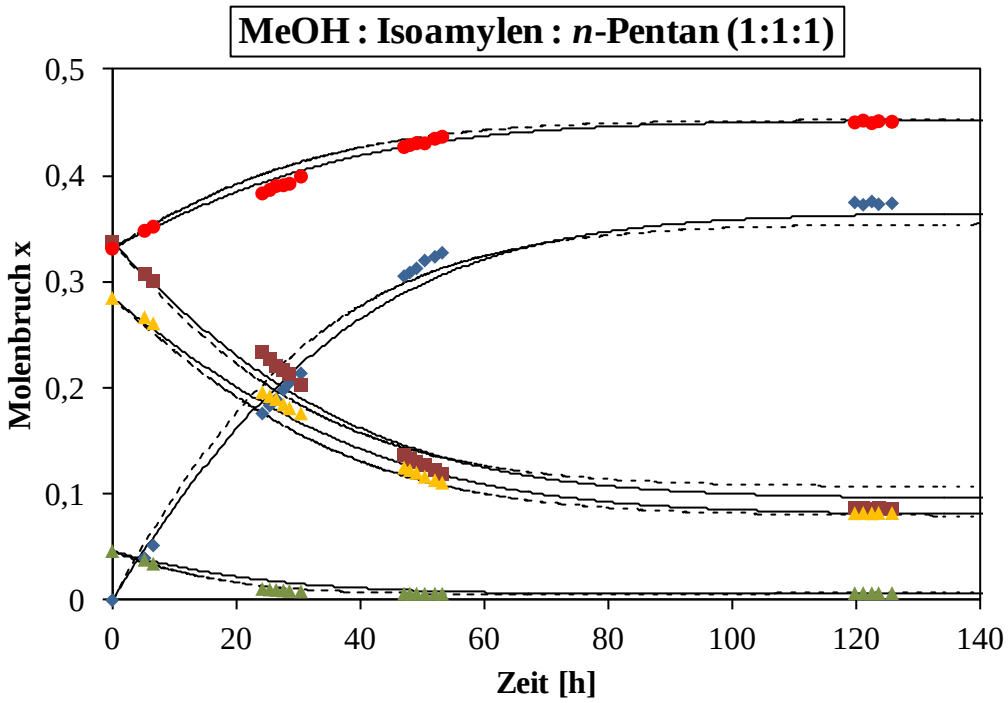

Abbildung 8.10: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1:1) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 312,15 K, 670 U/min und 10,3 g Katalysator; (●) *n*-Pentan, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.19: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1:1) bei 312,15 K, 670 U/min und 10,3 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_1 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_3 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,3590	6,1147E-07	3,9481E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,3632	4,7430E-07	3,2068E-06
VTPR	0,3727	1,1863E-06	5,6965E-07

Tabelle 8.20: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1:1) bei 312,15 K, 670 U/min und 10,3 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{n\text{-}Pentan,e}$
exp. Daten	0,3728	0,0869	0,0069	0,0823	0,4511
ideal	0,3633	0,0969	0,0068	0,0814	0,4516
mod. UNIFAC (Do)	0,3653	0,0957	0,0068	0,0803	0,4519
VTPR	0,3547	0,1067	0,0067	0,0792	0,4527

Tabelle 8.21: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1:1) bei 312,15 K, 670 U/min und 10,3 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. *n*-Pentan [%]
ideal	2,55	11,51	1,45	1,09	0,11
mod. UNIFAC (Do)	2,01	10,13	1,45	2,43	0,18
VTPR	4,86	22,78	2,90	3,77	0,35

Wie bereits in Abbildung 8.10 beobachtet, wird in Tabelle 8.21 deutlich, dass das kinetische Modell unter Verwendung von mod. UNIFAC (Do), im Vergleich zu VTPR, die geringsten Abweichungen aller Komponenten von den experimentellen Werten aufweist. Beide Modelle können aber unter Verwendung des kinetischen Modells den Verlauf und die Gleichgewichtszusammensetzungen der einzelnen Komponenten gut beschreiben. Ein Vergleich dieser Reaktion mit der analogen Spaltungsreaktion aus Abbildung 8.8 macht deutlich, dass die Synthese von TAME in Gegenwart von *n*-Pentan etwa die fünffache Zeit benötigt um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Das liegt zum einen an der geringeren Reaktionstemperatur bei der Synthesereaktion begründet. Außerdem muss bis zum Gleichgewichtszustand bei der Synthesereaktion mehr TAME gebildet werden als bei der Spaltungsreaktion in Abbildung 8.8 gespalten wird. Die beiden Reaktionen wurden zwar bei etwas unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, die Molenbrüche in den Tabellen 8.14 und 8.20 weisen aber fast identische Werte auf, wie es auch von einer reversiblen Gleichgewichtsreaktion zu erwarten ist.

Zur Überprüfung der Vorhersagequalität des kinetischen Modells auf die Synthesereaktion unter Lösungsmitteleinfluss wurde noch eine weitere Reaktion in Gegenwart von *n*-Pentan bei einem anderen Ausgangsverhältnis durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der Reaktion ist in Abbildung 8.11 dargestellt. Die beiden Edukte und das Lösungsmittel *n*-Pentan liegen bei dieser Synthesereaktion in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1:2 vor. Der Gleichgewichtszustand der Reaktion wird nach ca. 160 Stunden erreicht. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die beiden Modelle zur Beschreibung des realen Verhaltens den Reaktionsverlauf des kinetischen Modells fast gleich gut beschreiben können. *n*-Pentan, 2M1B und 2M2B werden fast perfekt beschrieben. Allerdings liegen die berechneten Werte für MeOH etwas höher und

dementsprechend für TAME etwas tiefer als die experimentell ermittelten Werte. In den Tabellen 8.22 bis 8.24 sind die entsprechenden Größen aufgeführt.

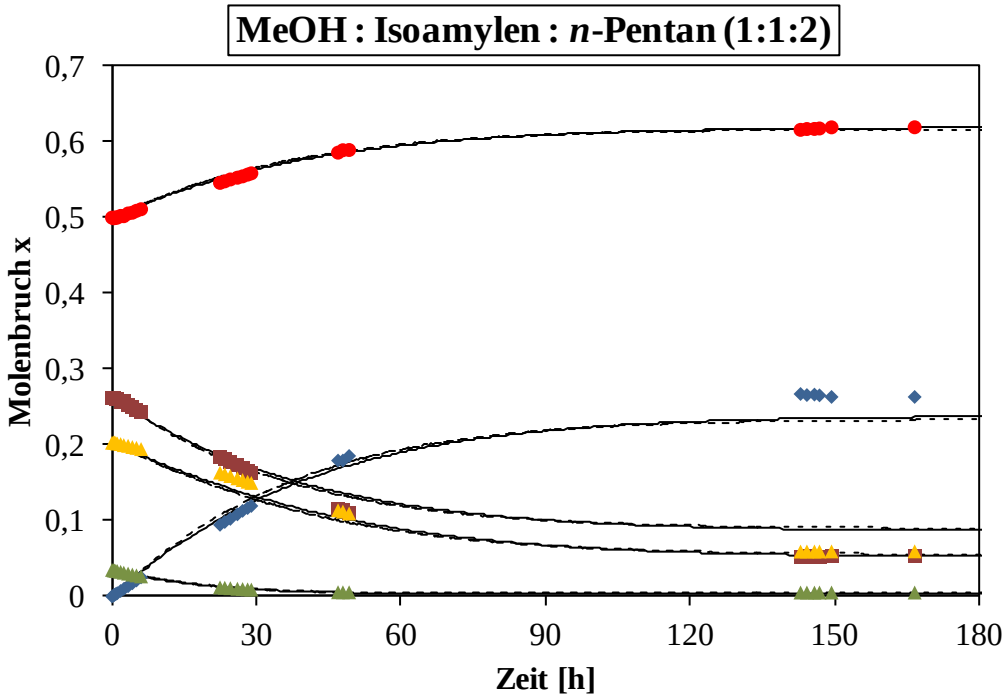

Abbildung 8.11: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1:2) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 314,85 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; (●) *n*-Pentan, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.22: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1:2) bei 314,85 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_1 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_3 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,4710	9,2012E-07	3,5024E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,4710	7,0183E-07	3,0921E-06
VTPR	0,4717	6,7900E-07	3,3467E-06

Tabelle 8.23: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1:2) bei 314,85 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{n\text{-Pentan},e}$
exp. Daten	0,2625	0,0529	0,0051	0,0595	0,6200
ideal	0,2446	0,0816	0,0041	0,0473	0,6224
mod. UNIFAC (Do)	0,2387	0,0860	0,0045	0,0514	0,6194
VTPR	0,2339	0,0896	0,0047	0,0550	0,6168

Tabelle 8.24: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1:2) bei 314,85 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. *n*-Pentan [%]
ideal	6,82	54,25	19,61	20,50	0,39
mod. UNIFAC (Do)	9,07	62,57	11,76	13,61	0,10
VTPR	10,90	69,38	7,84	7,56	0,52

Aus Tabelle 8.22 wird ersichtlich, dass die berechneten Zielfunktionen und Geschwindigkeitskonstanten der beiden Modelle unter Berücksichtigung des realen Verhaltens nur minimal voneinander abweichen, was anhand des ähnlichen kinetischen Verlaufes in Abbildung 8.11 auch zu erwarten wäre. Der Molenbruch von MeOH im Gleichgewichtzustand wird allerdings von allen Modellen, die sowohl ideales als auch reales Verhalten berücksichtigen, um einen Wert von etwa 0,03 zu hoch vorhergesagt. Dementsprechend hoch ist auch die relative Abweichung in Tabelle 8.24. Aufgrund der stärkeren Verdünnung durch das Lösungsmittel liegen die beiden Isoamylene im Gleichgewicht auch nur in kleineren Mengen vor, wodurch geringste Abweichungen bei der Anpassung an die experimentellen Werte zu größeren relativen Abweichungen in der Tabelle 8.24 führen. Der Beginn dieser Reaktion kann allerdings unter Berücksichtigung der Realität im kinetischen Modell für alle Komponenten sehr gut wiedergegeben werden.

8.3.2.3 TAME-Spaltung in der Gegenwart von THF

Da bei den vorherigen Reaktionen gezeigt werden konnte, dass sowohl der Verlauf der Synthese als auch der Spaltung von TAME in Abwesenheit oder unter Einfluss von *n*-Pentan als Lösungsmittel vorhergesagt werden kann, werden in den folgenden Reaktionen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln nur noch die Spaltungsreaktionen betrachtet. Des Weiteren soll auch der Einfluss der Lösungsmittelmenge auf den Verlauf der jeweiligen Reaktion untersucht werden.

In Abbildung 8.12 ist die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel im Ausgangsmolverhältnis von 1:1 dargestellt. Die dazugehörigen berechneten Größen befinden sich in den Tabellen 8.25 bis 8.27.

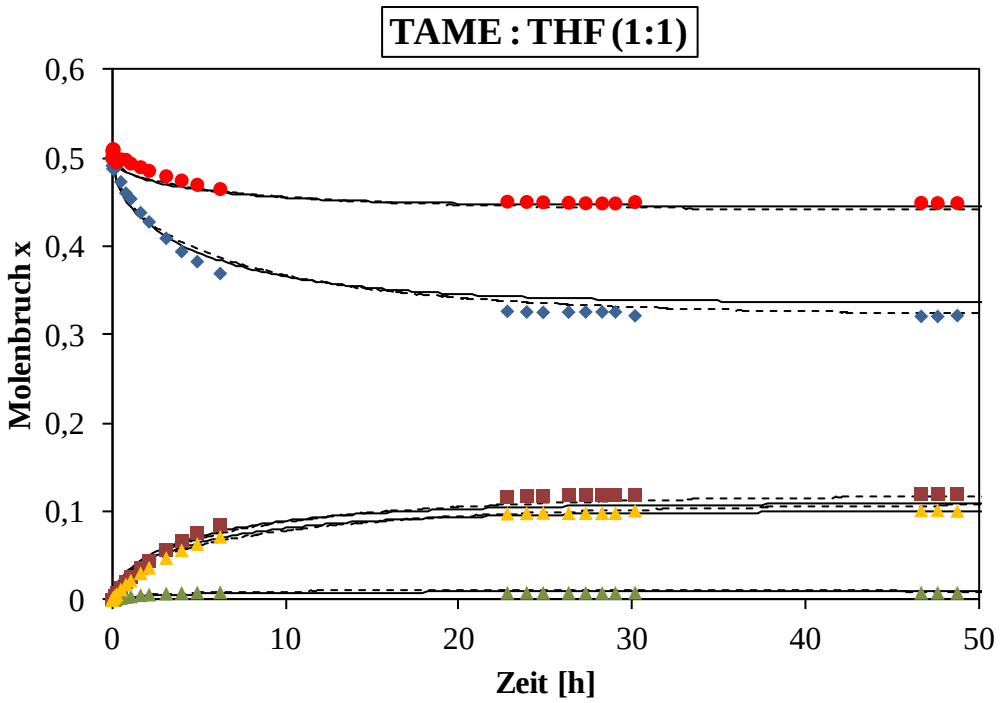

Abbildung 8.12: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 312,54 K, 670 U/min und 11,8 g Katalysator; (●) THF, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.25: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,54 K, 670 U/min und 11,8 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,3274	8,1035E-07	3,6064E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,3466	6,9484E-07	6,5829E-06
VTPR	0,3302	6,1978E-07	4,3637E-06

Tabelle 8.26: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,54 K, 670 U/min und 11,8 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{THF,e}$
exp. Daten	0,3216	0,1194	0,0082	0,1022	0,4486
ideal	0,3056	0,1296	0,0102	0,1194	0,4352
mod. UNIFAC (Do)	0,3363	0,1092	0,0087	0,1004	0,4454
VTPR	0,3216	0,1190	0,0093	0,1097	0,4404

Tabelle 8.27: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,54 K, 670 U/min und 11,8 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. THF [%]
ideal	4,98	8,54	24,39	16,83	2,99
mod. UNIFAC (Do)	4,57	8,54	6,10	1,76	0,71
VTPR	0,00	0,34	13,41	7,34	1,83

Der Verlauf der in Abbildung 8.12 gezeigten Reaktion wird unter Berücksichtigung der beiden Modelle, welche das reale Verhalten mit einbeziehen, zu Beginn ähnlich gut beschrieben. Ab etwa 24 Stunden unterscheidet sich die Berechnung dieser beiden Modelle ein wenig voneinander. Ungefähr zu diesem Zeitpunkt stellt sich auch der Gleichgewichtszustand der experimentell ermittelten Werte ein, wobei unter Verwendung des VTPR-Modells die Gleichgewichtszusammensetzung der beiden Komponenten TAME und MEOH etwas besser beschrieben werden kann als mit dem mod. UNIFAC (Do)-Modell. Die beiden Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 8.25, die mit Hilfe von VTPR und mod. UNIFAC (Do) ermittelt wurden, unterscheiden sich kaum voneinander. Tabelle 8.27 zeigt die relativen Abweichungen der jeweiligen Komponenten. Lediglich 2M1B und 2M2B weichen bei dem VTPR-Modell stärker ab als beim mod. UNIFAC (Do)-Modell. Allerdings relativiert sich diese prozentuale Abweichung, da sich die in Gegenwart von mod. UNIFAC (Do) und VTPR ermittelten Molenbrüche nur in der dritten Kommastelle voneinander unterscheiden. Dass kinetische Modell kann den Verlauf, sowie den Gleichgewichtszustand der Reaktion gut wiedergeben. Ein Vergleich dieser Reaktion mit der Spaltungsreaktion in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel in Abbildung 8.8 zeigt, dass der Gleichgewichtszustand nach fast derselben Reaktionsdauer erreicht wird. Außerdem weisen die beiden Reaktionen ähnliche Zielfunktionswerte (Tabelle 8.13 bzw. 8.25) und ähnliche Molenbrüche im Gleichgewicht (Tabelle 8.14 bzw. 8.26) auf. Die beiden Reaktionen unterscheiden sich dabei nur in dem verwendeten Lösungsmittel (THF bzw. *n*-Pentan) voneinander. Die Reaktionsbedingungen und die Ausgangsmolverhältnisse sind dieselben, bis auf die Reaktionstemperatur, welche sich um wenige Kelvin voneinander unterscheidet.

In der nächsten Abbildung ist die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:4 graphisch dargestellt. Die entsprechenden Größen sind in den Tabellen 8.28 bis 8.30 aufgeführt.

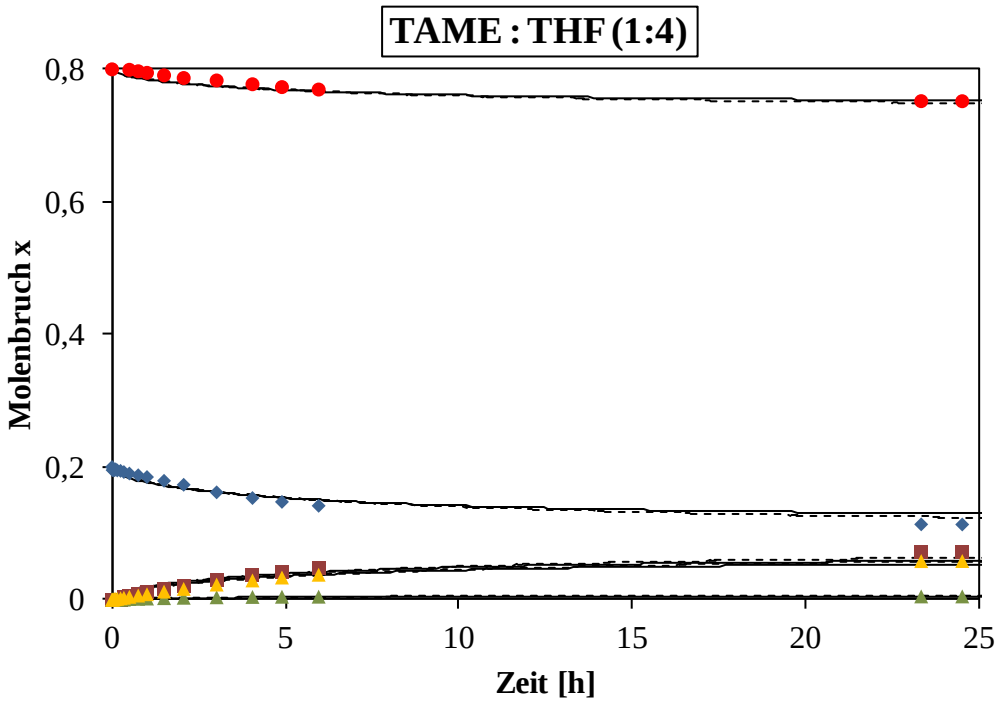

Abbildung 8.13: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 312,40 K, 670 U/min und 10,6 g Katalysator; (●) THF, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.28: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,40 K, 670 U/min und 10,6 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,5722	3,9758E-07	2,9666E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,5974	4,7650E-07	5,1796E-06
VTPR	0,5805	4,1465E-07	3,8508E-06

Tabelle 8.29: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,40 K, 670 U/min und 10,6 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{THF,e}$
exp. Daten	0,1115	0,0727	0,0048	0,0594	0,7516
ideal	0,1066	0,0779	0,0068	0,0710	0,7377
mod. UNIFAC (Do)	0,1268	0,0610	0,0049	0,0562	0,7511
VTPR	0,1158	0,0702	0,0057	0,0645	0,7438

Tabelle 8.30: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,40 K, 670 U/min und 10,6 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. THF [%]
ideal	4,39	7,15	41,67	19,53	1,85
mod. UNIFAC (Do)	13,72	16,09	2,08	5,39	0,07
VTPR	3,86	3,44	18,75	8,59	1,04

Aus Abbildung 8.13 wird ersichtlich, dass das kinetische Modell den Verlauf der Reaktion gut wiedergeben kann. Im Gegensatz zu der Reaktion mit weniger THF (Abbildung 8.12) benötigt die Reaktion nur etwa die Hälfte der Zeit um in die Nähe des Gleichgewichtszustandes zu kommen. Da die beiden Reaktionstemperaturen annähernd identisch sind, liegt der Grund ausschließlich darin, dass bei dieser Reaktion weniger TAME gespalten werden muss als bei der Reaktion in Abbildung 8.12. Ein Vergleich der Werte in Tabelle 8.30 macht deutlich, dass in Gegenwart der Modelle zur Berücksichtigung der Realität nur geringe relative Abweichungen auftreten, wobei das VTPR-Modell die Gleichgewichtszusammensetzung der Komponenten TAME, MeOH und THF besser beschreiben kann. Die analoge Reaktion mit *n*-Pentan als Lösungsmittel (Abbildung 8.9) benötigt in etwa dieselbe Zeit von 24 Stunden um den Gleichgewichtszustand zu erreichen, obwohl sich die Reaktionstemperaturen und die ermittelten Molenbrüche im Gleichgewicht (Tabelle 8.17 und 8.29) voneinander unterscheiden. Ebenso weisen die berechneten Werte der Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 8.16 und 8.28) unterschiedliche Werte auf. An dieser Stelle haben die beiden Lösungsmittel einen unterschiedlichen Einfluss auf die an der Reaktion beteiligten Komponenten. Letztendlich kann der zugrundeliegende modifizierte Eley-Rideal-Mechanismus auch den Lösungsmitteleinfluss von THF auf die TAME-Spaltung wiedergeben.

8.3.2.4 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Benzol

In Abbildung 8.14 ist die TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel dargestellt, wobei die beiden Ausgangsstoffe in einem Molverhältnis von 1:1 vorliegen. Die für diese Reaktion berechneten Zielfunktionen, Geschwindigkeitskonstanten, Molenbrüche im Gleichgewicht und deren relativen Abweichungen sind in den Tabellen 8.31 bis 8.33 aufgeführt.

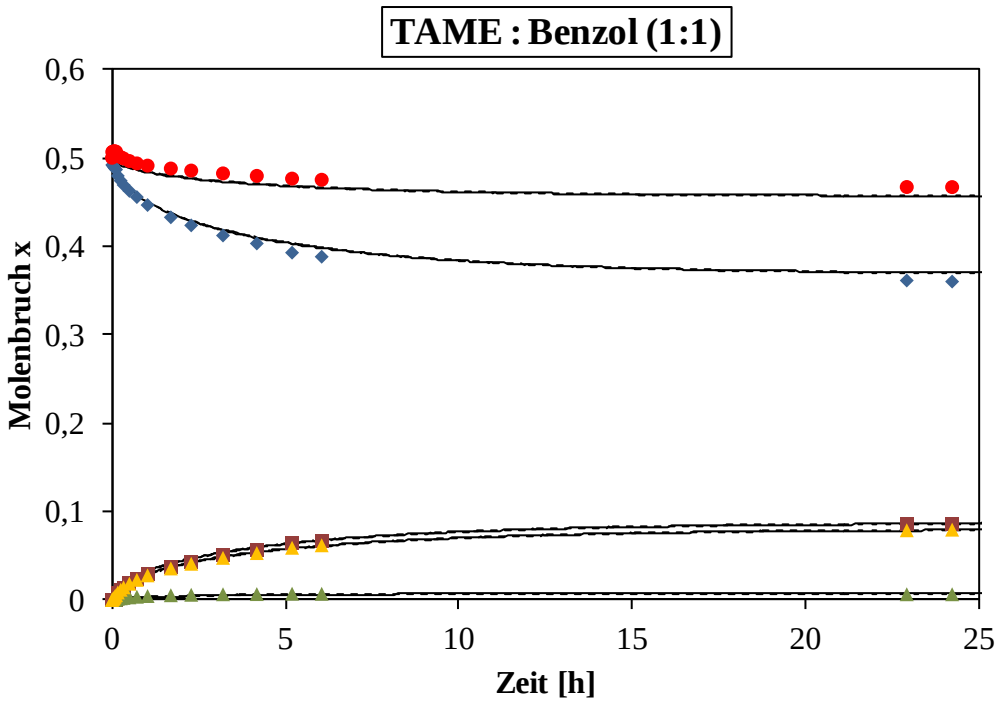

Abbildung 8.14: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 312,71 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator; (●) Benzol, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.31: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,71 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,3536	1,0889E-06	8,4026E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,3640	1,2881E-06	1,1920E-05
VTPR	0,3619	1,2951E-06	1,1169E-05

Tabelle 8.32: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,71 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Benzol,e}$
exp. Daten	0,3577	0,0883	0,0065	0,0812	0,4663
ideal	0,3552	0,0963	0,0078	0,0885	0,4522
mod. UNIFAC (Do)	0,3686	0,0874	0,0070	0,0803	0,4567
VTPR	0,3676	0,0880	0,0070	0,0810	0,4564

Tabelle 8.33: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,71 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. Benzol [%]
ideal	0,70	9,06	20,00	8,99	3,02
mod. UNIFAC (Do)	3,05	1,02	7,69	1,11	2,06
VTPR	2,77	0,34	7,69	0,25	2,12

Es wird ersichtlich, dass das kinetische Modell den Verlauf und den Gleichgewichtszustand der Reaktion in Abbildung 8.14 sehr gut wiedergeben kann. Die beiden Geschwindigkeitskonstanten des mod. UNIFAC (Do)-Modells und des VTPR-Modells in Tabelle 8.31 sind annähernd identisch und die prozentualen relativen Abweichungen in Tabelle 8.33 sind ebenfalls sehr gering. Der Gleichgewichtszustand wird ähnlich wie bei den beiden anderen Spaltungsreaktionen in Gegenwart von *n*-Pentan und THF als Lösungsmittel nach ca. 24 Stunden erreicht, da sie ähnliche Reaktionsbedingungen aufweisen.

In der folgenden Abbildung 8.14 ist die Spaltungsreaktion von TAME in Gegenwart einer höheren Konzentration von Benzol als Lösungsmittel (1:4) dargestellt. Das Gleichgewicht wird, analog der Reaktion mit weniger Benzol als Lösungsmittel, nach ca. 24 Stunden erreicht. Aus dem Verlauf der Vorhersage und der Beschreibung des Gleichgewichtszustandes wird deutlich, dass auch diese Reaktion mit erhöhter Benzolmenge sehr gut beschrieben werden kann. Im Vergleich zu den äquivalenten Reaktionen mit *n*-Pentan und THF als Lösungsmittel (Abbildung 8.9 und 8.13) weisen die beiden realen Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR auch für diese Reaktion sehr gute berechnete Werte auf. Die für diese Reaktion berechneten Größen befinden sich in den Tabellen 8.34 bis 8.36.

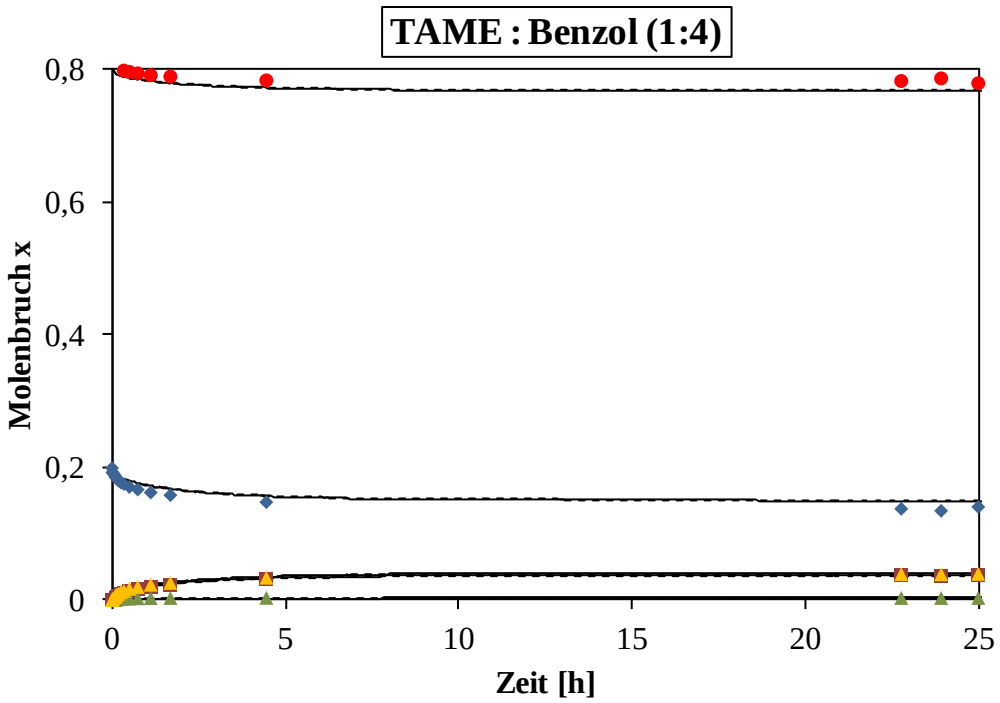

Abbildung 8.15: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 312,07 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator; (●) Benzol, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.34: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,07 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,6142	1,8911E-06	1,5184E-05
mod. UNIFAC (Do)	0,6212	1,3901E-06	1,9618E-05
VTPR	0,6227	1,3890E-06	1,9913E-05

Tabelle 8.35: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,07 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Benzol,e}$
exp. Daten	0,1398	0,0376	0,0032	0,0399	0,7795
ideal	0,1432	0,0465	0,0036	0,0429	0,7638
mod. UNIFAC (Do)	0,1502	0,0407	0,0032	0,0375	0,7684
VTPR	0,1514	0,0397	0,0031	0,0367	0,7691

Tabelle 8.36: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,07 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. Benzol [%]
ideal	2,43	23,67	12,50	7,52	2,01
mod. UNIFAC (Do)	7,44	8,24	0,00	6,02	1,42
VTPR	8,30	5,59	3,13	8,02	1,33

Die beiden Modelle zur Beschreibung des realen Verhaltens im zugrundeliegenden kinetischen Modell weisen eine ähnlich gute Vorhersagequalität auf, da die berechneten Zielfunktionen und Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 8.34 in derselben Größenordnung liegen. Die an den experimentell ermittelten Werten angepassten Molenbrüche in Tabelle 8.35, unter Berücksichtigung der Realität mit VTPR und mod. UNIFAC (Do), liegen sehr dicht an den experimentellen Daten. Das wird auch durch die prozentuale Abweichung in Tabelle 8.36 deutlich. Für die an der Reaktion beteiligten Komponenten weist das kinetische Modell, unter Verwendung von mod. UNIFAC (Do) und VTPR, eine fast gleich große Abweichung von den experimentell ermittelten Daten auf, die als sehr gering einzustufen ist. Ein Vergleich mit den beiden Spaltungsreaktionen in denen *n*-Pentan bzw. THF als Lösungsmittel verwendet wurde zeigt, dass sich die Molenbrüche im Gleichgewichtszustand ein wenig voneinander unterscheiden. Bei fast derselben Reaktionstemperatur weisen die Molenbrüche der Reaktion in Gegenwart von *n*-Pentan (Tabelle 8.17) und Benzol (Tabelle 8.35) ähnliche Werte auf, wohingegen sich die Molenbrüche für die Reaktion mit THF als Lösungsmittel (Tabelle 8.29) von den beiden anderen Systemen unterscheiden. Das bedeutet, dass die Lösungsmittel einen unterschiedlichen Einfluss auf K_γ haben.

8.3.2.5 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Aceton

In Abbildung 8.16 ist die TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1 graphisch dargestellt. Die dazugehörigen berechneten Größen befinden sich in den Tabellen 8.37 bis 8.39.

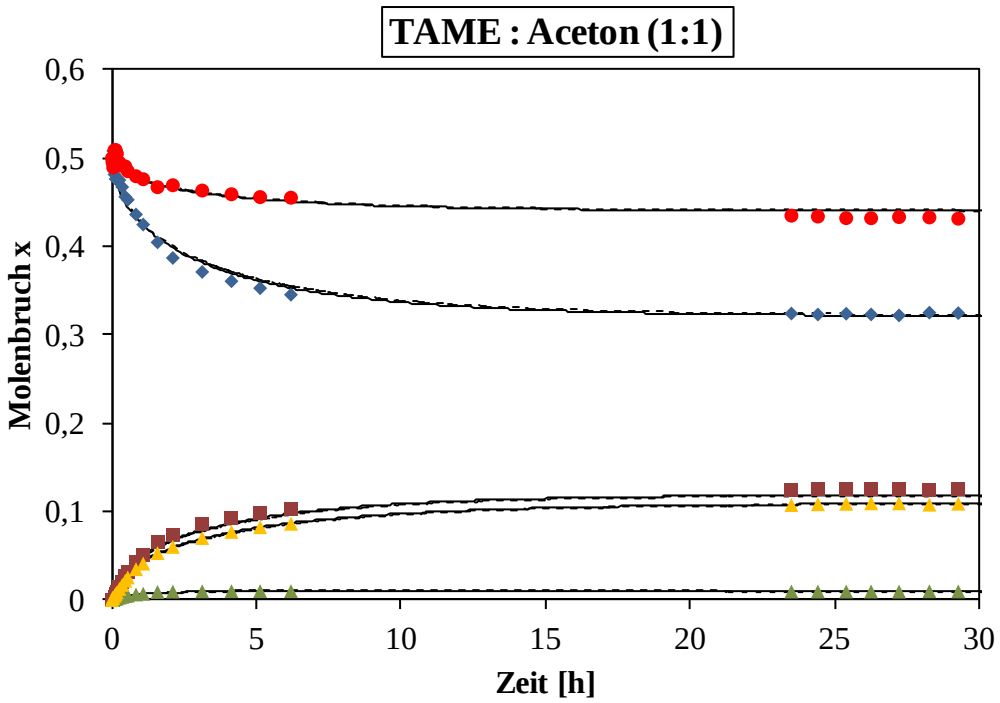

Abbildung 8.16: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 311,95 K, 670 U/min und 10,2 g Katalysator; (●) Aceton, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.37: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 311,95 K, 670 U/min und 10,2 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,3275	2,3198E-06	4,8708E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,3313	1,3699E-06	9,1121E-06
VTPR	0,3323	1,3261E-06	8,6504E-06

Tabelle 8.38: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 311,95 K, 670 U/min und 10,2 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Aceton,e}$
exp. Daten	0,3255	0,1299	0,0096	0,1153	0,4197
ideal	0,2881	0,1413	0,0123	0,1291	0,4292
mod. UNIFAC (Do)	0,3208	0,1195	0,0097	0,1098	0,4402
VTPR	0,3220	0,1187	0,0094	0,1093	0,4406

Tabelle 8.39: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 311,95 K, 670 U/min und 10,2 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. Aceton [%]
ideal	11,49	8,78	28,13	11,97	2,26
mod. UNIFAC (Do)	1,44	8,01	1,04	4,77	4,88
VTPR	1,08	8,62	2,08	5,20	4,98

In Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel wird der kinetische Verlauf der Reaktion, sowie der Gleichgewichtszustand aller Komponenten, sehr gut durch das kinetische Modell beschrieben. Eine beginnende Einstellung des Gleichgewichtszustandes erfolgt bei der Reaktion in Abbildung 8.16 ebenfalls nach ca. 24 Stunden. Ein Vergleich der Werte in den Tabellen 8.37 bis 8.39 zeigt, dass mod. UNIFAC (Do) und VTPR eine fast identische Vorhersagequalität aufweisen.

Die nächste Abbildung zeigt die Spaltungsreaktion in Gegenwart desselben Lösungsmittels, allerdings bei einer höheren Dosierung (1:4).

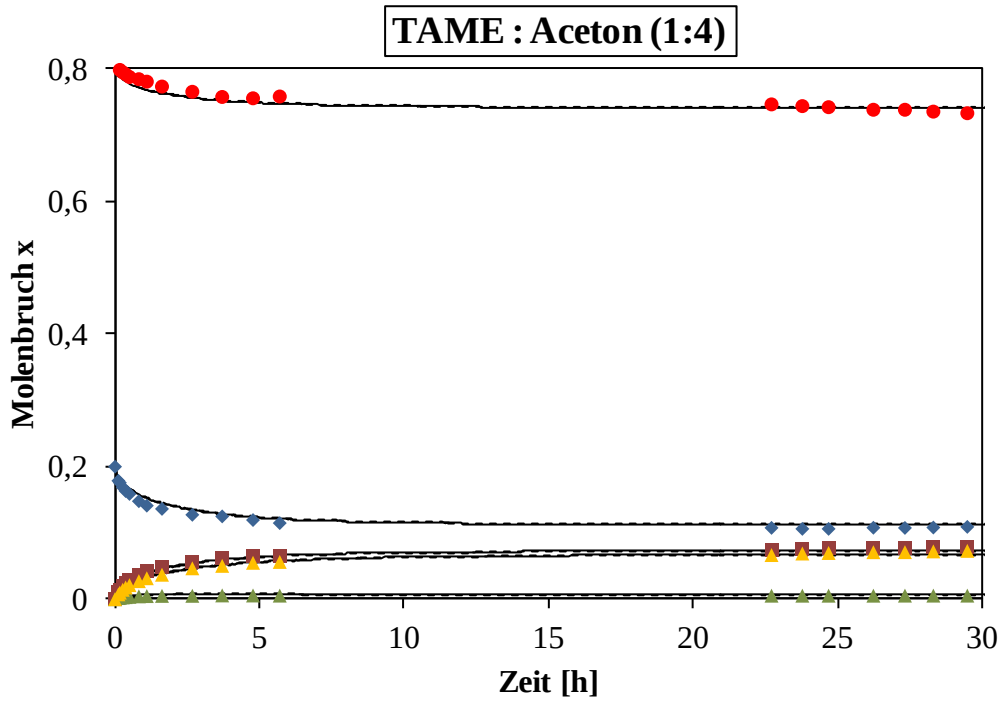

Abbildung 8.17: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 312,27 K, 670 U/min und 9 g Katalysator; (●) Aceton, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Aus Abbildung 8.17 wird ersichtlich, dass das kinetische Modell, sowohl unter Verwendung von mod. UNIFAC (Do), als auch von VTPR, den Verlauf der Reaktion und den Gleichgewichtszustand sehr gut wiedergeben kann. Der Gleichgewichtszustand der Reaktion, wo die Hin- und Rückreaktion gleich schnell verlaufen, wird ebenfalls nach etwa 24 Stunden erreicht und ändert sich im Anschluss daran nur noch marginal. Die berechneten Größen dieser Reaktion befinden sich in den Tabellen 8.40 bis 8.42.

Tabelle 8.40: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,27 K, 670 U/min und 9 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,5611	2,9682E-06	5,7252E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,5770	2,0071E-06	9,8023E-06
VTPR	0,5788	2,0469E-06	9,5978E-06

Tabelle 8.41: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,27 K, 670 U/min und 9 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Aceton,e}$
exp. Daten	0,1075	0,0808	0,0054	0,0760	0,7303
ideal	0,0878	0,0934	0,0078	0,0857	0,7253
mod. UNIFAC (Do)	0,1123	0,0730	0,0060	0,0670	0,7417
VTPR	0,1136	0,0720	0,0057	0,0663	0,7424

Tabelle 8.42: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 312,27 K, 670 U/min und 9 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. Aceton [%]
ideal	18,33	15,59	44,44	12,76	0,68
mod. UNIFAC (Do)	4,47	9,65	11,11	11,84	1,56
VTPR	5,67	10,89	5,56	12,76	1,66

Anhand der Werte aus den oben aufgeführten Tabellen wird ersichtlich, dass das kinetische Modell, unter Berücksichtigung der Realität mit VTPR und mod. UNIFAC (Do), für beide Modelle eine fast gleich gute Vorhersagequalität aufweist. Die Zielfunktionen und die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten sind nahezu identisch und die relativen Abweichungen in Tabelle 8.42 weichen auch nicht sonderlich stark voneinander ab. Der Eley-

Rideal-Mechanismus kann demnach herangezogen werden, um die TAME-Spaltung mit unterschiedlichen Mengen an Aceton als Lösungsmittel zu beschreiben. Die Molenbrüche im Gleichgewicht der Reaktion ähneln dabei denen der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel aus Kapitel 8.3.2.3.

8.3.2.6 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Cyclohexan

In Abbildung 8.18 ist die TAME-Spaltung mit Cyclohexan in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1 dargestellt.

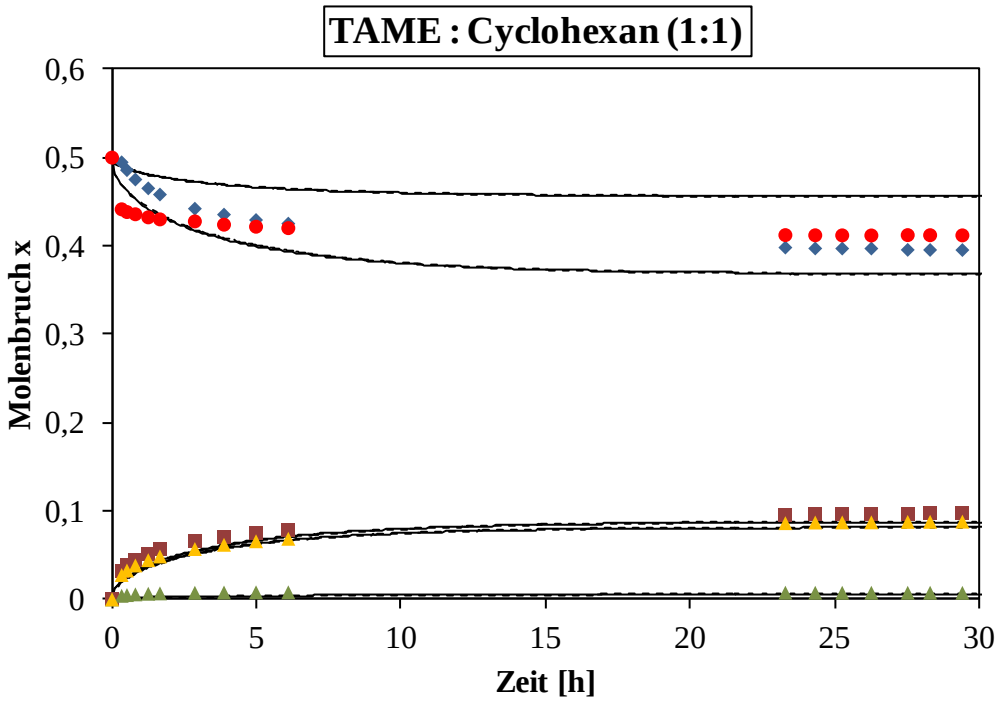

Abbildung 8.18: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 312,10 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; (●) Cyclohexan, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Durch die Anpassung an die experimentellen Werte können die kinetischen Verläufe und die Gleichgewichtszusammensetzungen von MeOH, 2M1B und 2M2B gut beschrieben werden. Der Verlauf von TAME wird tendenziell auch richtig wiedergegeben. Die berechneten Werte liegen allerdings niedriger als die experimentell ermittelten Werte. Dementsprechend liegt der Verlauf von Cyclohexan etwas höher. Zu Beginn der Reaktion fällt auf, dass der Molenbruch von Cyclohexan sprunghaft abnimmt, was nicht zu erklären ist. Der Gleichgewichtszustand wird auch bei dieser Reaktion, aufgrund ähnlicher Reaktionsbedingungen wie Temperatur

und Ausgangmolverhältnis im Vergleich zu den anderen Reaktionen, nach ca. 24 Stunden erreicht. Die berechneten Größen befinden sich in den Tabellen 8.43 bis 8.45.

Tabelle 8.43: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,10 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,4247	3,0911E-04	9,6310E-06
mod. UNIFAC (Do)	0,4271	9,4680E-07	1,7132E-05
VTPR	0,4262	8,1658E-07	1,5286E-05

Tabelle 8.44: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,10 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Cyclohexan,e}$
exp. Daten	0,3895	0,1010	0,0074	0,0917	0,4104
ideal	0,3563	0,0959	0,0075	0,0884	0,4519
mod. UNIFAC (Do)	0,3681	0,0880	0,0067	0,0813	0,4559
VTPR	0,3670	0,0887	0,0067	0,0820	0,4556

Tabelle 8.45: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 312,10 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. Cyclohexan [%]
ideal	8,52	5,05	1,35	3,60	10,11
mod. UNIFAC (Do)	5,49	12,87	9,46	11,34	11,09
VTPR	5,78	12,18	9,46	10,58	11,01

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Molenbrüche von TAME und Cyclohexan aus Tabelle 8.44 mit denen der beiden Modelle die zur Berücksichtigung der Realität verwendet wurden zeigt, dass sich die Molenbrüche nur in der 2. Kommastelle voneinander unterscheiden. Der Verlauf und der Gleichgewichtszustand der Reaktion in Abbildung 8.18 können demnach noch richtig wiedergegeben werden.

In der Abbildung 8.19 ist die TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel in einem höheren Ausgangsmolverhältnis von 1:4 graphisch dargestellt. Die

dazugehörigen berechneten Zielfunktionen, Geschwindigkeitskonstanten, Molenbrüche und relativen Abweichungen befinden sich in den Tabellen 8.46 bis 8.48.

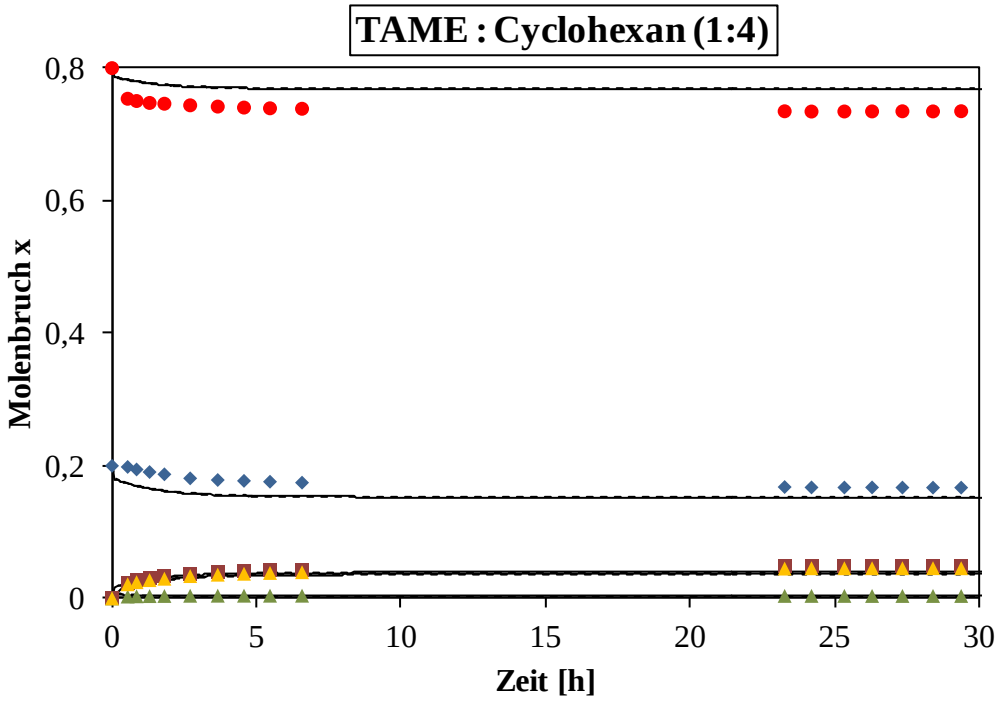

Abbildung 8.19: Vorhersage des Reaktionsverlaufes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) unter Verwendung des mod. Eley-Rideal-Mechanismus bei 311,45 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; (●) Cyclohexan, (♦) TAME, (■) MeOH, (▲) 2M2B, (▲) 2M1B; (—) mod. UNIFAC (Do), (– –) VTPR.

Tabelle 8.46: Berechnete Zielfunktion und Geschwindigkeitskonstanten für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 311,45 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	Zielfunktion F	k_2 [mol g^{-1} s^{-1}]	k_4 [mol g^{-1} s^{-1}]
ideal	0,6450	8,7293E-04	3,0123E-05
mod. UNIFAC (Do)	0,6534	1,4522E-04	5,5169E-05
VTPR	0,6527	1,9713E-04	4,6399E-05

Tabelle 8.47: Berechnete Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 311,45 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Cyclohexan,e}$
exp. Daten	0,1658	0,0497	0,0037	0,0465	0,7343
ideal	0,1483	0,0431	0,0033	0,0397	0,7656
mod. UNIFAC (Do)	0,1531	0,0391	0,0030	0,0361	0,7687
VTPR	0,1527	0,0394	0,0030	0,0364	0,7685

Tabelle 8.48: Relative Abweichung der berechneten Gleichgewichtszusammensetzung für die TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4) bei 311,45 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator.

Modell	rel. Abw. TAME [%]	rel. Abw. MeOH [%]	rel. Abw. 2M1B [%]	rel. Abw. 2M2B [%]	rel. Abw. Cyclohexan [%]
ideal	10,55	13,28	10,81	14,62	4,26
mod. UNIFAC (Do)	7,66	21,33	18,92	22,37	4,68
VTPR	7,90	20,72	18,92	21,72	4,66

Der kinetische Verlauf und die Molenbrüche im Gleichgewicht können in Abbildung 8.19 gut durch das kinetische Modell beschrieben werden. Auch bei dieser Reaktion nimmt der Molenbruch von Cyclohexan zu Beginn der Reaktion sprunghaft ab, was nicht erklärt werden kann. Die für diese Reaktion ermittelten Zielfunktionen und Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 8.46) weisen für das kinetische Modell, unter Berücksichtigung von mod. UNIFAC (Do) bzw. VTPR, ähnliche Werte auf. Die relativen Abweichungen dieser beiden Modelle in Tabelle 8.48 sind fast identisch, wobei die höheren Abweichungen bei MeOH, 2M1B und 2M2B dadurch zustande kommen, dass die Molenbrüche dieser Komponenten im Gleichgewicht sehr klein sind. Die Molenbrüche weichen in Tabelle 8.47 nur in der 3. Nachkommastelle von den experimentellen Werten ab. Sowohl mod. UNIFAC (Do) als auch VTPR können unter Verwendung des modifizierten Eley-Rideal-Mechanismus eingesetzt werden um das reale Verhalten der TAME-Spaltung mit Cyclohexan als Lösungsmittel zu beschreiben.

Die kinetischen Verläufe und die Gleichgewichtszusammensetzungen aller in diesem Kapitel dargestellten Spaltungs- und Synthesereaktionen, mit und ohne Lösungsmitteleinfluss, können durch den modifizierten Eley-Rideal-Mechanismus, unter Berücksichtigung der Realität in Form des mod. UNIFAC (Do)-Modells und des VTPR-Modells, wiedergegeben werden. Aufgrund der geringen Unterschiede in den Zielfunktionen, den Geschwindigkeitskonstanten und den ermittelten Molenbrüchen im Gleichgewicht, kann abschließend festgestellt werden, dass mod. UNIFAC (Do) und VTPR eine vergleichbare Vorhersagequalität für die in dieser Arbeit untersuchte TAME-Reaktion liefern. Wird in dem kinetischen Modell jedoch ideales Verhalten berücksichtigt, so weichen die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten doch teilweise sehr stark von den berechneten Werten in denen die Realität einbezogen wird ab. Daraus resultiert eine schlechtere Beschreibung des kinetischen Verlaufs der jeweils

untersuchten Reaktion. Es konnte festgestellt werden, dass die durchgeführten Spaltungsreaktionen unter Lösungsmitteleinfluss bei ähnlichen Reaktionsbedingungen in etwa die gleiche Zeit (ca. 24 Stunden) benötigen um den Gleichgewichtszustand zu erreichen. Bei der Synthese von TAME hingegen wurde wesentlich mehr Zeit zur Gleichgewichtseinstellung benötigt. Dabei ist mit zunehmendem Lösungsmittelverhältnis (vergl. Abbildungen 8.7, 8.10 und 8.11) die Reaktionsdauer (ca. 60-160 Stunden) stetig angestiegen.

8.3.3 Lösungsmitteleinfluss

An dieser Stelle soll erklärt werden, warum die in Kapitel 8.3.2 untersuchten Reaktionen stellenweise so unterschiedliche Molenbrüche im Gleichgewicht aufweisen, obwohl die Reaktionen unter annähernd gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurden. Dabei werden jeweils die Reaktionen miteinander verglichen, bei denen die Lösungsmittel im gleichen Ausgangsmolverhältnis zu den Edukten vorliegen. Vergleichsweise wird dazu noch die Spaltungsreaktion ohne Lösungsmitteleinfluss betrachtet.

Da es sich um inerte Lösungsmittel handelt, sollte angenommen werden, dass die Molenbrüche der in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführten Reaktionen identisch sind. Allerdings haben die verschiedenen Lösungsmittel einen unterschiedlich starken Einfluss (vergl. Kapitel 3.6) auf die an der Reaktion beteiligten Komponenten. Daher muss der Einfluss der Realität unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten in Form von K_γ bzw. Aktivitäten nach Gl. (1.2) hinzugezogen werden.

In Kapitel 7 wurde bereits erläutert, dass die Gleichgewichtskonstante K_a bei derselben Temperatur konstant ist. Sollte sich das K_x bei Reaktionen in Gegenwart unterschiedlicher Lösungsmittel voneinander unterscheiden, so muss sich dementsprechend K_γ ändern, um einen konstanten Wert für K_a zu erhalten. In Tabelle 8.49 soll der reale Einfluss aller Spaltungsreaktionen mit denselben Lösungsmittelverhältnissen (TAME : Lösungsmittel = 1:1) und der Spaltungsreaktion ohne Lösungsmitteleinfluss, unter Berücksichtigung des mod. UNIFAC (Do)-Modells, verglichen werden, wobei nur die Hauptreaktion mit 2M2B betrachtet wird. Die ermittelten Werte stammen dabei aus der Tabelle 7.1 und den Tabellen 13.42 bis 13.78 des Anhanges.

Tabelle 8.49: γ_{MeOH}, K_γ, K_x und K_a aller Spaltungsreaktionen bei einem Molverhältnis von 1:1 (TAME : Lösungsmittel) mit mod. UNIFAC (Do).

Reaktion	**Temp. [K]**	$\gamma_{MeOH,e}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{x,2}$	$K_{a,2}$
ohne LM	312,41	2,790	0,30	28,47	8,54
n-Pentan	316,05	5,148	0,17	37,02	6,29
THF	312,54	2,561	0,29	26,35	7,64
Benzol	312,71	4,888	0,15	49,89	7,48
Aceton	311,95	2,126	0,33	21,73	7,17
Cyclohexan	312,10	5,103	0,17	42,05	7,15

LM - Lösungsmittel

Die Gleichgewichtskonstanten $K_{x,2}$ wurden aus den experimentell ermittelten Molenbrüchen im Gleichgewicht des vorherigen Kapitels berechnet und beziehen sich auf die Synthese von TAME aus den beiden Edukten MeOH und 2M2B. Es wird ersichtlich, dass sich die $K_{x,2}$-Werte, je nach verwendetem Lösungsmittel, zum Teil deutlich voneinander unterscheiden. Die mit dem mod. UNIFAC (Do)-Modell entsprechend vorhergesagten Aktivitätskoeffizienten für die an der Reaktion beteiligten Komponenten TAME und 2M2B weisen für die verschiedenen eingesetzten Lösungsmittel ähnliche Werte (vergl. Tabellen 13.42, 13.48, 13.57, 13.63, 13.69 und 13.75) auf. Einzig und allein der Aktivitätskoeffizient des Methanols weicht, je nach verwendetem Lösungsmittel, stärker vom idealen Verhalten ($\gamma_i = 1$) ab, wie es anhand der Tabelle 8.49 zu erkennen ist. Das wiederrum führt dazu, dass, entsprechend Gl. (7.2), die Gleichgewichtskonstante $K_{\gamma,2}$ mit steigendem γ_{MeOH} kleinere Werte annimmt. Das bedeutet, dass sich für die unterschiedlichen $K_{\gamma,2}$-Werte in Tabelle 8.49 hauptsächlich das MeOH verantwortlich zeigt. Erwartungsgemäß weisen die resultierenden Gleichgewichtskonstanten $K_{a,2}$ für die verschiedenen Lösungsmittel fast identische Werte auf, da das Produkt aus $K_{x,2}$ und $K_{\gamma,2}$ per Definition immer konstant sein sollte. In Tabelle 8.49 wird ersichtlich, dass die Lösungsmittel *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan den stärksten Einfluss auf die Reaktion haben, da hier die Werte des Aktivitätskoeffizienten von Methanol am größten sind und das resultierende $K_{\gamma,2}$ am stärksten vom idealen Wert 1 abweicht.

In Tabelle 8.50 wird der reale Einfluss der verwendeten Lösungsmittel in einer erhöhten Konzentrationsmenge, unter Verwendung des mod. UNIFAC (Do)-Modells, miteinander verglichen.

Tabelle 8.50: γ_{MeOH}, K_γ, K_x und K_a aller Spaltungsreaktionen bei einem Molverhältnis von 1:4 (TAME : Lösungsmittel) mit mod. UNIFAC (Do).

Reaktion	Temp. [K]	$\gamma_{MeOH,e}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{x,2}$	$K_{a,2}$
ohne LM	312,41	2,790	0,30	28,47	8,54
n-Pentan	315,65	11,246	0,09	64,04	5,76
THF	312,40	2,429	0,29	25,82	7,49
Benzol	312,07	8,552	0,08	93,19	7,46
Aceton	312,27	1,941	0,32	17,51	5,60
Cyclohexan	311,45	10,803	0,09	71,74	6,46

LM - Lösungsmittel

Die Ergebnisse der Spaltungsreaktionen mit einer erhöhten Lösungsmittelmenge sind äquivalent zu den Ergebnissen der Reaktionen mit weniger Lösungsmittel. *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan besitzen den stärksten Lösungsmitteleinfluss auf die Spaltungsreaktion. Die resultierenden Gleichgewichtskonstanten $K_{a,2}$, unter Verwendung der verschiedenen Lösungsmittel, sind fast identisch wie es zu erwarten ist. Ein Vergleich der Reaktionen mit verschiedenen Lösungsmittelmengen untereinander zeigt, dass gerade bei den Lösungsmitteln *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan eine erhöhte Lösungsmittelmenge zu einem noch höheren Aktivitätskoeffizienten des Methanols führt. Für die ebenfalls an der Reaktion beteiligten Komponenten TAME und MeOH weisen die mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagten Aktivitätskoeffizienten in Gegenwart der verschiedenen Lösungsmittel ähnliche Werte (vergl. Tabellen 13.42, 13.51, 13.60, 13.66, 13.72 und 13.78) auf. Beim THF und Aceton hingegen ist der Einfluss der Lösungsmittelmenge auf die Reaktion nicht so stark, so dass sich der Aktivitätskoeffizient des Methanols kaum ändert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass je größer das K_x wird, desto kleiner wird das K_γ und umgekehrt. Dadurch bleibt das Produkt dieser beiden Größen (K_a) entsprechend Gl. (7.2) konstant. Auf die Synthese von TAME bezogen bedeutet ein großes K_x, dass mehr TAME im Gleichgewicht vorhanden ist. Bei den hier untersuchten Systemen haben die Lösungsmittel *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan einen positiveren Einfluss auf die TAME-Reaktion, da bei ihnen das resultierende K_x größer wird als bei den anderen Lösungsmitteln. Allerdings müssen Verdünnungseffekte und die Anfangsmolmengen der beteiligten Komponenten in der Reaktionslösung bei der Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes berücksichtigt werden, da bei der Synthese aus 2 Mol 1 Mol gebildet wird, was dazu führt, dass während der Reaktion die Verdünnung abnimmt. Im Gegensatz dazu nimmt der

Verdünnungseffekt im Laufe der Spaltungsreaktion von TAME zu, da aus 1 Mol 2 Mol gebildet werden.

Um eine Aussage darüber treffen zu können in Gegenwart welcher Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit der TAME-Reaktion am höchsten ist, müssen die kinetischen Berechnungen der verschiedenen Reaktionen bei exakt derselben Temperatur durchgeführt werden. Dazu wurden die beiden Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_4 des modifizierten Eley-Rideal-Mechanismus durch die Arrhenius-Gleichung, gemäß Gl. (4.8), ersetzt. Die Anpassung an die experimentellen Werte erfolgte dann, unter Verwendung der präexponentiellen Faktoren k_0 und der Aktivierungsenergien E_A sowie unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe des VTPR-Modells, bei exakt 313,15 K. In der Tabelle 8.51 sind die entsprechenden kinetischen Daten aller betrachteten Lösungsmittel aufgelistet.

Tabelle 8.51: Berechnete Zielfunktionen, präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergien für die TAME-Spaltung in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 313,15 K unter Verwendung des VTPR-Modells.

Lösungsmittel	**Zielfunktion F**	**$k_{0,2}$ [mol g^{-1} s^{-1}]**	**$E_{A,2}$ [kJ mol^{-1}]**	**$k_{0,4}$ [mol g^{-1} s^{-1}]**	**$E_{A,4}$ [kJ mol^{-1}]**
n-Pentan	0,3536	1,8090E+09	88,42	8,3816E+04	56,93
Benzol	0,3608	2,3099E+07	79,43	1,0657E+05	59,85
THF	0,3481	1,4500E+07	79,86	4,7772E+04	59,12
Cyclohexan	0,4242	2,9900E+07	81,37	1,2181E+05	59,41

In der folgenden Abbildung sind die Anfangsgeschwindigkeiten der untersuchten Spaltungsreaktionen in den verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Die beiden Ausgangsstoffe TAME und das jeweilige Lösungsmittel lagen dabei in einem Molverhältnis von 1:1 vor. Es wurden die Reaktionen mit den Lösungsmitteln *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan, aufgrund ihres zuvor ermittelten starken Einflusses auf die jeweilige Reaktion, mit dem weniger reaktionsbeeinflussenden Lösungsmittel THF verglichen.

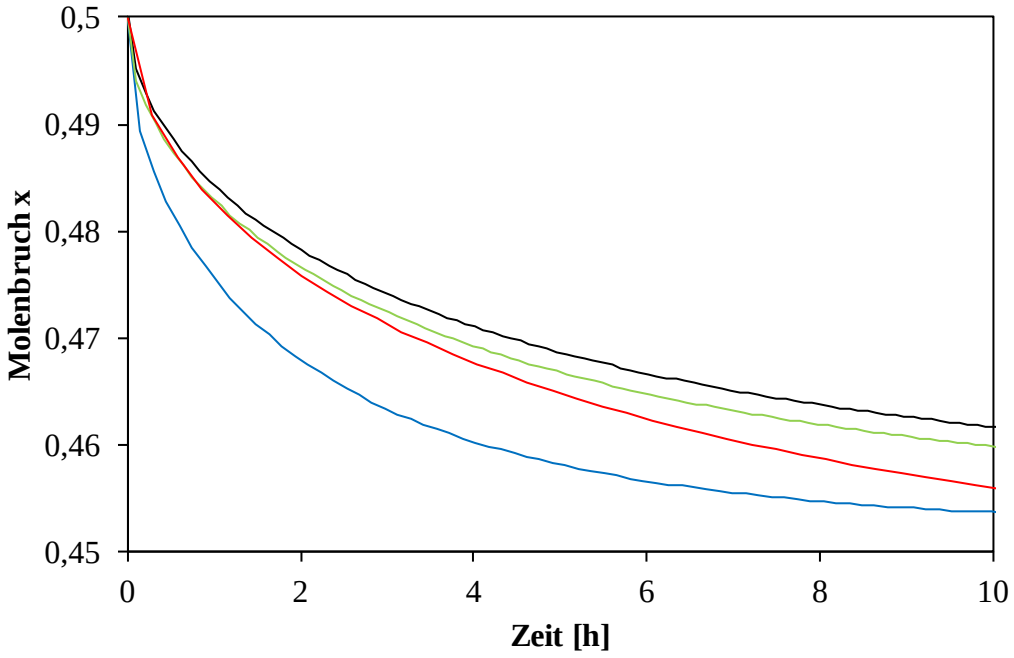

Abbildung 8.20: Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit der TAME-Spaltung in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1) bei 313,15 K unter Verwendung des VTPR-Modells; (—) *n*-Pentan, (—) Benzol, (—) Cyclohexan, (—) THF.

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit für die Spaltungsreaktion mit *n*-Pentan als Lösungsmittel zu Beginn der Reaktion am höchsten ist, da bei dieser Reaktion der Molenbruch am schnellsten abnimmt. In Kapitel 5.4.3 konnte bereits erläutert werden, dass der Molenbruch eines inerten Lösungsmittels während der Spaltungsreaktion abnimmt, da sich die Molmengen der ebenfalls an der Reaktion beteiligten Komponenten mit fortschreitender Reaktionsdauer ändern. Über den Verlauf des jeweils verwendeten Lösungsmittels einer Reaktion kann demnach direkt eine Aussage über die Reaktionsgeschwindigkeit getroffen werden. Je schneller der Molenbruch des Lösungsmittels abnimmt, desto höher ist die Reaktionsgeschwindigkeit der jeweiligen Reaktion. Bei näherer Betrachtung von Abbildung 8.20 fällt allerdings auf, dass in Gegenwart von THF als Lösungsmittel eine schnellere Reaktionsgeschwindigkeit vorhergesagt wird als in Gegenwart der beiden anderen Lösungsmittel Benzol und Cyclohexan. Aufgrund des weniger starken realen Einflusses von THF als Lösungsmittel auf die Reaktion (Tabelle 8.49), wäre anzunehmen gewesen, dass in Gegenwart von THF als Lösungsmittel die geringste Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion auftreten würde. Allerdings scheint dieser Aspekt keinen Einfluss auf die jeweilige Anfangsreaktionsgeschwindigkeit zu haben.

9 Untersuchungen des Gleichgewichtsumsatzes

In Kapitel 3.3 wurde bereits erläutert, dass der Gleichgewichtsumsatz bezogen auf die Schlüsselkomponente aus der Anfangsmolmenge der Schlüsselkomponente und deren Molmenge am Ende der Reaktion ermittelt werden kann (Gl. (3.31)). Dabei ist die Schlüsselkomponente der hier betrachteten Reaktion MeOH. Die experimentell ermittelten und temperaturabhängigen Gleichgewichtsumsätze bezogen auf MeOH von allen in dieser Arbeit durchgeführten Reaktionen wurden bereits in Kapitel 5.4.4 vorgestellt. Die entsprechenden Werte, sowohl für die heterogen als auch für die homogen katalysierten Reaktionen, befinden sich in der Tabelle 5.9 und den Tabellen 13.16 bis 13.30 des Anhanges. Die Methode zur Vorausberechnung des Gleichgewichtsumsatzes unter Verwendung der verschiedenen Modelle (ideal und real) soll in diesem Kapitel näher erläutert werden. An einer Beispielreaktion soll dann der Gleichgewichtsumsatz bei zwei unterschiedlichen Temperaturen vorhergesagt werden, um die Funktionsweise des verwendeten Programms genauer zu verstehen. Anschließend werden die Gleichgewichtsumsätze aller Reaktionen vorhergesagt und miteinander verglichen, wobei der jeweilige Lösungsmitteleinfluss berücksichtigt werden muss.

9.1 Vorausberechnung des Gleichgewichtsumsatzes unter Verwendung verschiedener Modelle

Da die beiden Isoamylene 2M1B und 2M2B ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen und da 2M1B bei jeder Reaktion im Gleichgewicht nur zu etwa 1% vorlag, wurde zur Vereinfachung, wie bereits in Kapitel 5.4.4 beschrieben, der Molenbruch des 2M1B zum Molenbruch des 2M2B addiert. Bei allen Vorausberechnungsmethoden werden demnach die beiden Isoamylene als 2M2B betrachtet. Außerdem werden alle vorhergesagten Umsätze, analog zu den bereits experimentell ermittelten Werten, auf die Synthese von TAME bezogen, um diese besser untereinander vergleichen zu können. Im Falle der idealen Vorhersage und der Vorhersage durch die beiden realen Modelle mod. UNIFAC (Do) und Wilson, werden die Gleichgewichtsumsatzberechnungen mit Hilfe einer in Mathcad [72] programmierten Rechenroutine durchgeführt. Dazu werden neben den jeweils verwendeten Parametern (Tabellen 13.31 bis 13.33 und 13.37) zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten bei den

realen Modellen auch tabellierte thermodynamische Standardgrößen bei 298,15 K im idealen Gaszustand (Δh_B^o und Δg_B^o; Tabelle 7.2), sowie Sättigungsdampfdrücke P_i^s der reinen Komponenten benötigt. Die Sättigungsdampfdrücke werden mit Hilfe die Antoine-Gleichung (Gl. (3.36)) und den entsprechenden A-, B- und C-Parametern (Tabelle 7.4) berechnet. Da allerdings die Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o im betrachteten Temperaturbereich der hier untersuchten Reaktionen nicht konstant ist, muss die Temperaturabhängigkeit unter Verwendung der Kirchhoff'schen Gleichung (Gl. (3.7)) berücksichtigt werden. Dazu werden molare Wärmekapazitäten in der flüssigen Phase benötigt, die mit Hilfe eines Polynoms (Gl. (3.8)) berechnet werden können. Die dazu benötigten a-, b-, c- und d-Parameter befinden sich in der Tabelle 9.1.

Tabelle 9.1: Parameter zur Bestimmung der molaren Wärmekapazität in der flüssigen Phase.

Komponente	**c_p^o [J mol^{-1} K^{-1}]**			
	a	**b**	**c**	**d**
TAME [6]	576,800	-3,416	0,010	-8,385E-06
MeOH [73]	7,696	0,162	2,058E-04	2,874E-07
2M2B [74]	132,900	-0,148	7,511E-04	-8,817E-08

Im Falle des VTPR-Modells werden die Berechnungen des Gleichgewichtsumsatzes mit Hilfe einer in VBA programmierten Excelroutine durchgeführt, wobei ebenfalls die oben aufgeführten Standardgrößen verwendet werden. Allerdings werden die benötigten Sättigungsdampfdrücke nicht mit der Antoine-Gleichung berechnet, da diese bei der Berechnung mit der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR automatisch anfallen. Außerdem erfolgt die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten, analog zur Gl. (8.36), indirekt aus den Fugazitätskoeffizienten der reinen Komponenten und den Fugazitätskoeffizienten der Komponenten im Gemisch. In der folgenden Abbildung 9.1 ist ein Flussdiagramm dargestellt, in dem das Prozedere zur Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes mit den verschiedenen Modellen gezeigt wird. Durch die Annahme eines idealen Gaszustandes kann vereinfacht angenommen werden, dass die Standardfugazität den Wert von 1 atm aufweist. Bei der idealen Vorhersage wird vorausgesetzt, dass die Aktivitätskoeffizienten aller Komponenten den Wert 1 aufweisen. Nach der Berechnung einiger erforderlicher Größen um die Gleichgewichtskonstante $K(T_o)$ bzw. $K(T)$ und K_{P^s} ermitteln zu können, kann die Gl. (3.30) nach K_x umgestellt und aufgelöst werden. Mit Hilfe des K_x kann dann wiederum das Δn

bestimmt werden. In Kapitel 5.4.4 konnte bereits gezeigt werden, dass der Gleichgewichtsumsatz X_{MeOH} genau diesem Δn entspricht (Gl. (5.8)). Der ideale Gleichgewichtsumsatz kann dann mit Hilfe einer Zielwertsuche berechnet werden.

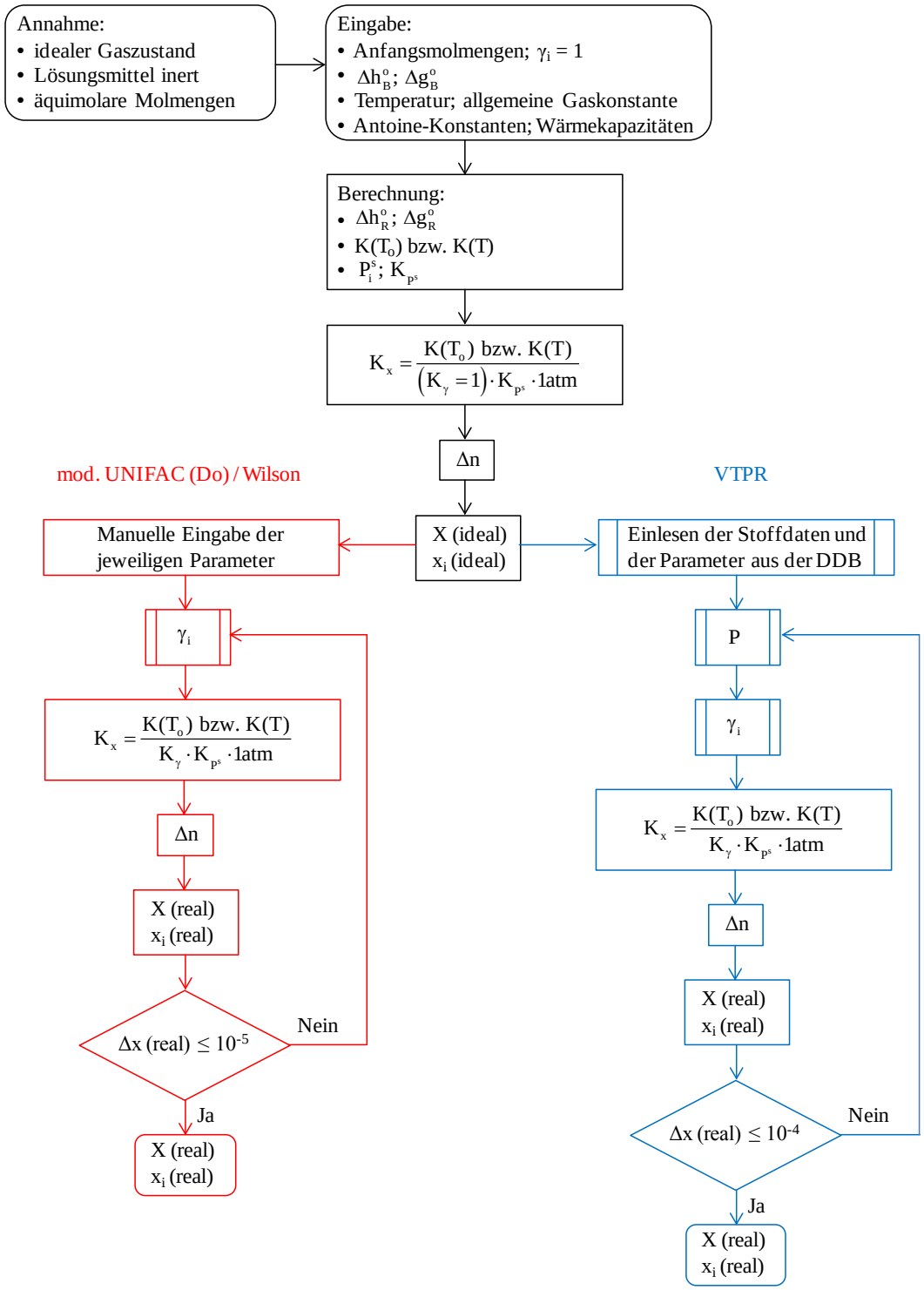

Abbildung 9.1: Flussdiagramm zur Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes in der flüssigen Phase bei idealer Betrachtungsweise und unter Verwendung der Realität mit Wilson, mod. UNIFAC (Do) und VTPR.

Aus der idealen Gleichgewichtsumsatzvorhersage können außerdem die Molenbrüche im Gleichgewicht ermittelt werden, die wiederum als Startwerte für die realen Vorhersagemethoden dienen. Bei mod. UNIFAC (Do) und Wilson werden die benötigten Parameter direkt in das Mathcad-Programm eingegeben und anschließend können für die Molenbrüche die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Daraus wird ein K_γ berechnet, welches $\neq 1$ ist. In Folge dessen führt auch die Berechnung von K_x zu einem neuen Wert. Mit dem so erhaltenen neuen Δn-Wert wird der vorläufige reale Gleichgewichtsumsatz X_{MeOH} und die vorläufigen Molenbrüche der beteiligten Komponenten im Gleichgewicht des jeweiligen Modells bestimmt. Sollten sich die Molenbrüche zweier aufeinanderfolgender Iterationsschritte nicht mehr als das angegebene Abbruchkriterium ($\Delta x \leq 10^{-5}$) voneinander unterscheiden, ist für die jeweilige Temperatur der Gleichgewichtsumsatz und der Molenbruch im Gleichgewicht für die jeweilige Komponente erreicht. In dem Fall, dass die Molenbrüche größere Abweichungen aufzeigen, müssen mit Hilfe der jeweiligen Vorhersagemethode solange neue Aktivitätskoeffizienten berechnet werden, bis das Abbruchkriterium erreicht ist. Die Vorhersagemethode mit VTPR verläuft ähnlich. Die erforderlichen Drücke werden allerdings direkt mit der Gruppenbeitragszustands-gleichung ermittelt und die Aktivitätskoeffizienten werden indirekt aus den Fugazitäts-koeffizienten berechnet.

9.2 Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes einer Reaktion unter Lösungsmitteleinfluss bei zwei verschiedenen Temperaturen

An dieser Stelle soll gezeigt werden, wie der Gleichgewichtsumsatz der TAME-Synthese in der flüssigen Phase in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel bei zwei verschiedenen Temperaturen (298,15 K und 353,15 K) ideal und real, unter Verwendung des mod. UNIFAC (Do)-Modells, vorhergesagt werden kann. Die Edukte MeOH und 2M2B sowie das Lösungsmittel *n*-Pentan liegen dabei in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1:1 vor. Die dabei gemachten Annahmen und Eingabegrößen sind dem vorherigen Abschnitt zu entnehmen.

Als erstes wird der Gleichgewichtsumsatz bezogen auf MeOH ideal bei 298,15 K vorhergesagt. Dazu werden zunächst die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^o und die Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o im idealen Gaszustand bei 298,15 K ermittelt. Aus den

tabellierten Werten (Tabelle 7.2), sowie der Gl. (3.6) und Gl. (3.18) ergeben sich die folgenden Werte:

$$\Delta g_R^o = \sum_i \nu_i \, \Delta g_{B,i}^o = -108,05 - \left(-162,5 + 59,7\right) = -5,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \tag{9.1}$$

$$\Delta h_R^o = \sum_i \nu_i \, \Delta h_{B,i}^o = -298,7 - \left(-201,16 - 42,58\right) = -54,96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \tag{9.2}$$

Die Gleichgewichtskonstante K bei 298,15 K kann durch Umstellen der Gl. (3.20) unter Verwendung der zuvor berechneten Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie Δg_R^o ermittelt werden.

$$K\left(298,15\,K\right) = e^{-\frac{\Delta g_R^o}{R \cdot T}} = e^{\frac{5250}{8,31433 \cdot 298,15}} = 8,313 \tag{9.3}$$

Die benötigten Sättigungsdampfdrücke P_i^s der einzelnen Komponenten bei 298,15 K werden mit Hilfe der Antoine-Gleichung (Gl. (3.36)) und den dazugehörigen Parametern aus Tabelle 7.4 berechnet. Da als Standardzustand das ideale Gas gewählt wird, weisen alle Standardfugazitäten den Wert 1 atm auf. Nach der Berechnung von K_{p^s} (= 0,9679) aus den Sättigungsdampfdrücken, mit Hilfe der Antoine-Gleichung (Gl. (3.36)) und den benötigten A-, B- und C-Parametern (Tabelle 7.4), und der idealen Annahme, dass K_γ gleich 1 ist, kann durch Umstellen der Gl. (3.30), analog der Abbildung 9.1, die Gleichgewichtskonstante K_x bei 298,15 K ermittelt werden.

$$K_x\left(298,15\,K\right) = \frac{K\left(298,15\,K\right)}{K_\gamma \cdot K_{p^s} \cdot 1\text{atm}} = \frac{8,313}{1 \cdot 0,9679 \cdot 1} = 8,589 \tag{9.4}$$

Bereits in Kapitel 5 konnte gezeigt werden, dass bei der Synthese von TAME der Gleichgewichtsumsatz der Molzahländerung Δn entspricht (Gl. (5.6)). Um aus dem K_x bei 298,15 K den Gleichgewichtsumsatz ermitteln zu können, müssen daher Ausdrücke für die einzelnen Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht gefunden werden, in denen die Molzahländerung Δn vorkommt. Zunächst müssen die Molzahlen der jeweiligen Komponenten am Ende der Reaktion definiert werden. In der Tabelle 9.2 sind sowohl die Anfangsmolmengen, als auch die Molmengen am Ende der Reaktion (analog Gl. (5.2) bis Gl.

(5.5)) dargestellt. Das Δn entspricht dabei der Zunahme an TAME im Verlauf der Reaktion. Dementsprechend wird dieser Wert im gleichen Maße von den beiden Edukten MeOH und 2M2B subtrahiert. Die Anfangsmolmengen sind für die Reaktion vorgegeben und reagieren in äquimolaren Mengen miteinander. Aus den Molmengen am Ende der Reaktion kann per Definition (Gl. (5.1)) der jeweilige Molenbruch der Komponenten aufgestellt werden, die ebenfalls in der Tabelle 9.2 aufgeführt sind.

Tabelle 9.2: $n_{i,0}$, $n_{i,e}$ und $x_{i,e}$ für die TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis MeOH : 2M2B : *n*-Pentan = 1:1:1).

Komponente	$\mathbf{n_{i,0}}$	$\mathbf{n_{i,e}}$	$\sum_i n_{i,e}$	$\mathbf{x_{i,e}}$
TAME	0	Δn	3- Δn	$\frac{\Delta n}{3-\Delta n}$
MeOH	1	1- Δn		$\frac{1-\Delta n}{3-\Delta n}$
2M2B	1	1- Δn		$\frac{1-\Delta n}{3-\Delta n}$
n-Pentan	1	1		$\frac{1}{3-\Delta n}$

Aus den Molenbrüchen im Gleichgewicht kann im Folgenden ein Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante K_x aufgestellt werden:

$$K_x = \frac{x_{TAME,e}}{x_{MeOH,e} \cdot x_{2M2B,e}} = \frac{\Delta n \cdot (3-\Delta n)}{(1-\Delta n)^2} \tag{9.5}$$

Im Anschluss daran werden die beiden vorherigen Gleichungen (Gl. (9.4) und Gl. (9.5)) kombiniert und nach Δn aufgelöst.

$$K_x(298{,}15\,K) = \frac{\Delta n \cdot (3-\Delta n)}{(1-\Delta n)^2} = 8{,}589 \quad \Rightarrow \quad \Delta n = X_{MeOH} = 0{,}5925 \tag{9.6}$$

Dieser Wert entspricht dem Gleichgewichtsumsatz der TAME-Synthese bei 298,15 K unter idealer Betrachtungsweise (γ_i = 1). Die Werte der Molenbrüche im Gleichgewicht sind durch Einsetzen dieses Wertes in Tabelle 9.2 erhältlich.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes bei 353,15 K muss die Temperaturabhängigkeit der Standardreaktionsenthalpie Δh_R^o berücksichtigt werden, da diese im betrachteten Temperaturbereich der Reaktion als nicht konstant angesehen wird. Mit Hilfe der Kirchhoff'schen Gleichung (Gl. (3.7)) und der integrierten Form der van't-Hoff-Gleichung (Gl. (3.24)) kann analog der Gl. (3.25) die Gleichgewichtskonstante K bei einer beliebigen Temperatur berechnet werden. Die benötigten Δa-, Δb-, Δc- und Δd-Werte werden mit Hilfe der Gl. (3.9) und den Werten aus Tabelle 9.1 berechnet. Bei 353,15 K nimmt die Gleichgewichtskonstante K folgenden Wert an:

$$K\left(353{,}15\,K\right) = e^{(Gl.\,(3.25))} = e^{\ln K(353{,}15K)} = e^{-1{,}37890116} = 0{,}2519 \tag{9.7}$$

Das restliche Prozedere verläuft entsprechend der Gleichgewichtsumsatzbestimmung bei 298,15 K. Analog der Gl. (9.4) wird die Gleichgewichtskonstante K_x bei 353,15 K berechnet, wobei die benötigten Sättigungsdampfdrücke P_i^s (=0,1346) neu berechnet worden sind:

$$K_x\left(353{,}15\,K\right) = \frac{K\left(353{,}15\,K\right)}{K_\gamma \cdot K_{P^S} \cdot 1atm} = \frac{0{,}2519}{1 \cdot 0{,}1346 \cdot 1} = 1{,}871 \tag{9.8}$$

Durch Lösen der folgenden quadratischen Gleichung wird der Gleichgewichtsumsatz bei 353,15 K, unter Berücksichtigung der Idealität, wie folgt ermittelt:

$$K_x\left(353{,}15\,K\right) = \frac{\Delta n \cdot \left(3 - \Delta n\right)}{\left(1 - \Delta n\right)^2} = 1{,}871 \quad \Rightarrow \quad \Delta n = X_{MeOH} = 0{,}3216 \tag{9.9}$$

Die Molenbrüche der einzelnen Komponenten im Gleichgewicht können wiederum durch Einsetzen dieses Wertes in Tabelle 9.2 erhalten werden.

Die Berechnung des Gleichgewichtsumsatzes bei denselben Temperaturen soll nun unter Berücksichtigung der Realität mit Hilfe des mod. UNIFAC (Do)-Modells erfolgen. Die ermittelten Aktivitätskoeffizienten weisen dabei Werte auf, die zum Teil stark von dem Wert 1 abweichen, wodurch ein $K_\gamma < 1$ resultiert. Die übrigen Annahmen und Eingabegrößen für die Berechnungen entsprechen denen der idealen Vorhersage. Als Startwerte für die Vorhersage der Aktivitätskoeffizienten dienen die Molenbrüche im Gleichgewicht, die zuvor bei der jeweiligen Temperatur ideal ermittelt wurden. Die benötigten a-, b- und c-

Gruppenwechselwirkungsparameter (Tabelle 13.32), sowie die R- und Q-Werte (13.31) wurden in das Mathcad-Programm implementiert. Die benötigten Sättigungsdampfdrücke P_i^s und Gleichgewichtskonstanten K sind bei der entsprechenden Temperatur identisch mit denen der idealen Vorhersage. Mit der neu ermittelten Gleichgewichtskonstante K_x kann wiederum der jeweilige Gleichgewichtsumsatz bestimmt werden. Für die daraus resultierenden neuen Molenbrüche im Gleichgewicht werden wieder neue Aktivitätskoeffizienten ermittelt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die Molenbrüche im Gleichgewicht bei zwei aufeinanderfolgenden Iterationen das Abbruchkriterium ($\Delta x \leq 10^{-5}$) erfüllen. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der idealen und realen Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes dargestellt. Die Molenbrüche im Gleichgewicht werden dabei aus den jeweiligen Δn-Werten ermittelt.

Tabelle 9.3: Ergebnisse der idealen und realen Gleichgewichtsumsatzberechnung bei 298,15 K und 353,15 K der TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis MeOH : 2M2B : *n*-Pentan = 1:1:1).

	ideal		**mod. UNIFAC (Do)**	
	298,15 K	**353,15 K**	**298,15 K**	**353,15 K**
X_{MeOH}	0,5925	0,3216	0,8225	0,5843
$x_{MeOH,e}$	0,1693	0,2533	0,0815	0,1721
$x_{TAME,e}$	0,2461	0,1201	0,3777	0,2419
$x_{2M2B,e}$	0,1693	0,2533	0,0815	0,1721
$x_{n\text{-Pentan},e}$	0,4153	0,3733	0,4593	0,4139
K_x (berechnet)	8,589	1,871	56,866	8,170
$\gamma_{MeOH,e}$	1	1	6,115	3,634
$\gamma_{TAME,e}$	1	1	0,991	0,950
$\gamma_{2M2B,e}$	1	1	1,073	1,141
$\gamma_{n\text{-Pentan},e}$	1	1	1,148	1,208
K_γ	1	1	0,151	0,229
K_a (= K_x K_γ)	8,589	1,871	8,587	1,871

Anhand der Tabelle 9.3 wird ersichtlich, dass die Gleichgewichtsumsätze für die jeweilige Vorhersagemethode mit steigender Temperatur sinken, da es sich bei der Synthese von TAME um eine exotherme Reaktion handelt. Dieses Resultat entspricht vom Prinzip her der Abbildung 3.2. Allerdings wird bei der idealen Betrachtungsweise immer weniger Umsatz im Gleichgewicht vorhergesagt als bei der realen Vorhersage mit mod. UNIFAC (Do) bei der entsprechenden Temperatur. Inwieweit die experimentellen Ergebnisse durch

Berücksichtigung des realen Verhaltens ($\gamma_i \neq 1$) besser beschrieben werden können, soll im folgenden Abschnitt erörtert werden. Bei einer bestimmten Temperatur muss die Gleichgewichtskonstante K_a unabhängig vom ausgewählten thermodynamischen Modell konstant sein. Die berechnete Gleichgewichtskonstante K_x entspricht bei idealer Betrachtungsweise der Gleichgewichtskonstanten K_a (Tabelle 9.3). Bei der realen Vorhersagemethode ist das K_x wesentlich größer als der ideal berechnete Wert, da K_γ Werte kleiner als 1 aufweist. Das Produkt aus diesen beiden Werten ergibt die Gleichgewichts-konstante K_a, die bei der entsprechenden Temperatur denselben Wert aufweist wie bei der idealen Vorhersage. Die real ermittelten Aktivitätskoeffizienten aller Komponenten in Tabelle 9.3 weisen ungefähr einen Wert von 1 auf. Lediglich das $\gamma_{MeOH,e}$ weist einen deutlich höheren Wert auf, wodurch das daraus ermittelte K_γ Werte annimmt, die viel kleiner sind als 1. Mit zunehmender Temperatur wird der reale Einfluss aber geringer, da $\gamma_{MeOH,e}$ mit steigender Temperatur kleinere Werte annimmt.

Auf diese Weise wurden auch für die anderen Systeme die Gleichgewichtsumsätze über einen weiten Temperaturbereich vorhergesagt. Dabei wurde neben der idealen Betrachtungsweise ($\gamma_i = 1$) auch das reale Verhalten ($\gamma_i \neq 1$) hinzugezogen. Die dazu benötigten Aktivitätskoeffizienten wurden mit der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do), dem g^E-Modell Wilson und der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR vorhergesagt.

9.3 Vergleich der Gleichgewichtsumsatzvorhersagen

An dieser Stelle sollen nun die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze aller heterogenen und homogen durchgeführten Reaktionen (unterschiedliche Lösungsmittel und Lösungsmittelverhältnisse) ideal und real vorhergesagt werden. Die Gleichgewichtsumsätze wurden zwar überwiegend für die Spaltungsreaktionen ermittelt, werden aber im Folgenden auf die Synthese von TAME, analog Gl. (5.15), bezogen und mit den Vorhersagemethoden verglichen. Ein abschließender Vergleich der unterschiedlichen Vorhersagemethoden untereinander soll zeigen, ob die Modelle geeignet sind die experimentellen Ergebnisse zuverlässig beschreiben zu können.

9.3.1 TAME-Spaltung und -Synthese ohne Lösungsmittel

In Abbildung 9.2 sind die experimentellen Ergebnisse der heterogen durchgeführten TAME-Spaltung (Tabelle 13.16) und -Synthese (Tabelle 13.17), sowie die Ergebnisse der homogen katalysierten TAME-Spaltung (Tabelle 13.28) dargestellt. Da in Kapitel 5.4.4 bereits gezeigt werden konnte, dass die experimentell erhaltenen Ergebnisse mit den Werten aus der Literatur übereinstimmen, werden diese Werte in der folgenden Abbildung nicht dargestellt.

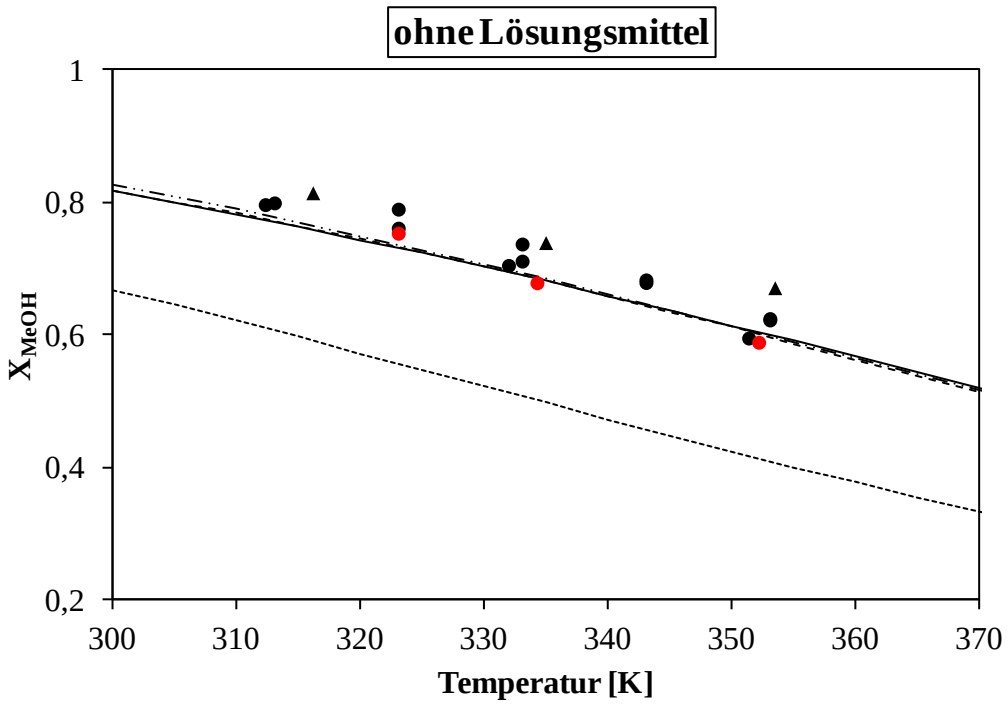

Abbildung 9.2: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes ohne Lösungsmitteleinfluss; (▲) experimentell (Synthese, heterogen katalysiert), (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert), (●) experimentell (Spaltung, homogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (−··) Wilson, (···) ideal.

Die verschiedenen thermodynamischen Modelle zeigen, dass die experimentell ermittelten Werte unter Annahme idealen Verhaltens nicht beschrieben werden können. Bei Annahme von $K_\gamma = 1$ weisen die Gleichgewichtsumsätze über den gesamten Temperaturbereich viel zu geringe Werte auf. Mit Hilfe der drei Modelle mod. UNIFAC (Do), VTPR und Wilson, die die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten berücksichtigen, können die experimentell ermittelten Werte sehr gut beschrieben werden und weisen alle eine ähnlich gute Vorhersagequalität auf.

9.3.2 TAME-Spaltung und -Synthese in der Gegenwart von *n*-Pentan

In der folgenden Abbildung sind die Gleichgewichtsumsätze in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1 (TAME : *n*-Pentan) bzw. 1:1:1 (MeOH : 2M2B : *n*-Pentan) dargestellt. Die entsprechenden experimentellen Werte befinden sich in den Tabellen 5.9 bzw. 13.19. In Kapitel 9.2 wurde bereits gezeigt wie für diese Reaktion bei zwei verschiedenen Temperaturen die Gleichgewichtsumsätze ideal und mit mod. UNIFAC (Do) berechnet worden sind. In Abbildung 9.3 wurden bei 353,15 K die beiden berechneten Werte bei idealer Betrachtungsweise und für das mod. UNIFAC (Do)-Modell (Tabelle 9.3) noch einmal graphisch hervorgehoben.

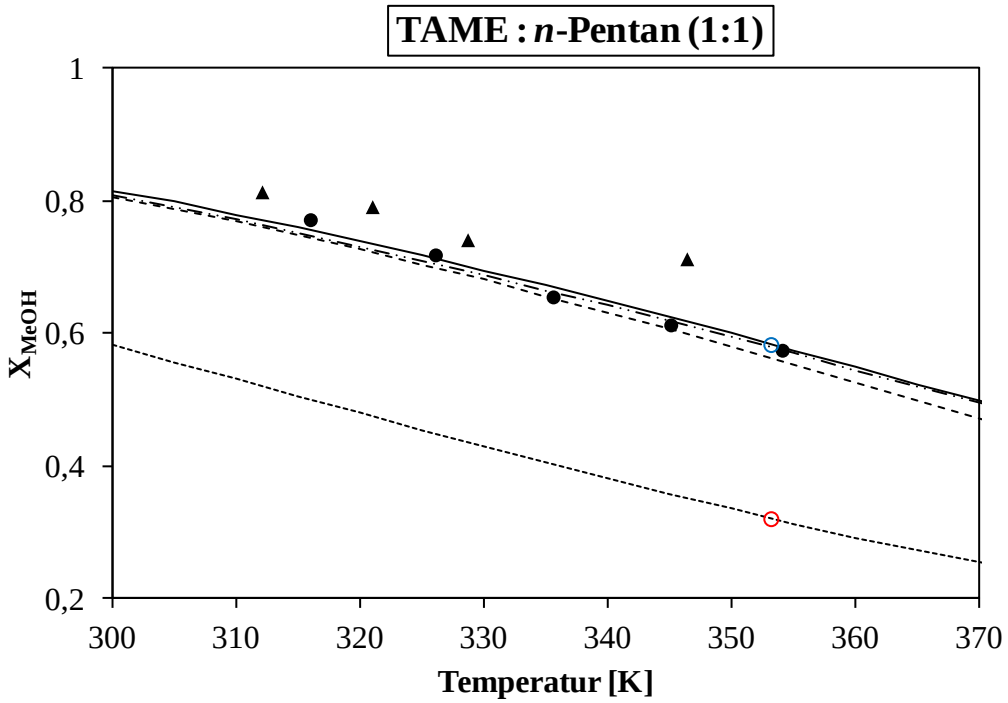

Abbildung 9.3: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1); (▲) experimentell (Synthese, heterogen katalysiert), (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert); (○) ideal, (○) mod. UNIFAC (Do), (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (− ··) Wilson, (···) ideal.

Es wird deutlich, dass die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze nur durch die Berechnung von K_γ beschrieben werden können. Dabei werden die experimentellen Ergebnisse der TAME-Spaltung nahezu perfekt durch die drei thermodynamischen Modelle wiedergegeben. Die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze der Synthesereaktion liegen allerdings etwas höher als die Gleichgewichtsumsätze der TAME-Spaltung. Die beiden berechneten Werte bei 353,15 K aus dem vorherigen Kapitel machen ebenfalls deutlich, dass,

aufgrund der starken Nichtidealität des Systems, immer der reale Einfluss berücksichtigt werden muss, um die experimentellen Gleichgewichtsumsätze zuverlässig beschreiben zu können.

In der Abbildung 9.4 sind die Gleichgewichtsumsätze ebenfalls für die Reaktion in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel dargestellt. Allerdings liegen hierbei die Edukte in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:4 (TAME : *n*-Pentan) vor. Die dazugehörigen experimentellen Werte sind der Tabelle 13.18 des Anhanges zu entnehmen.

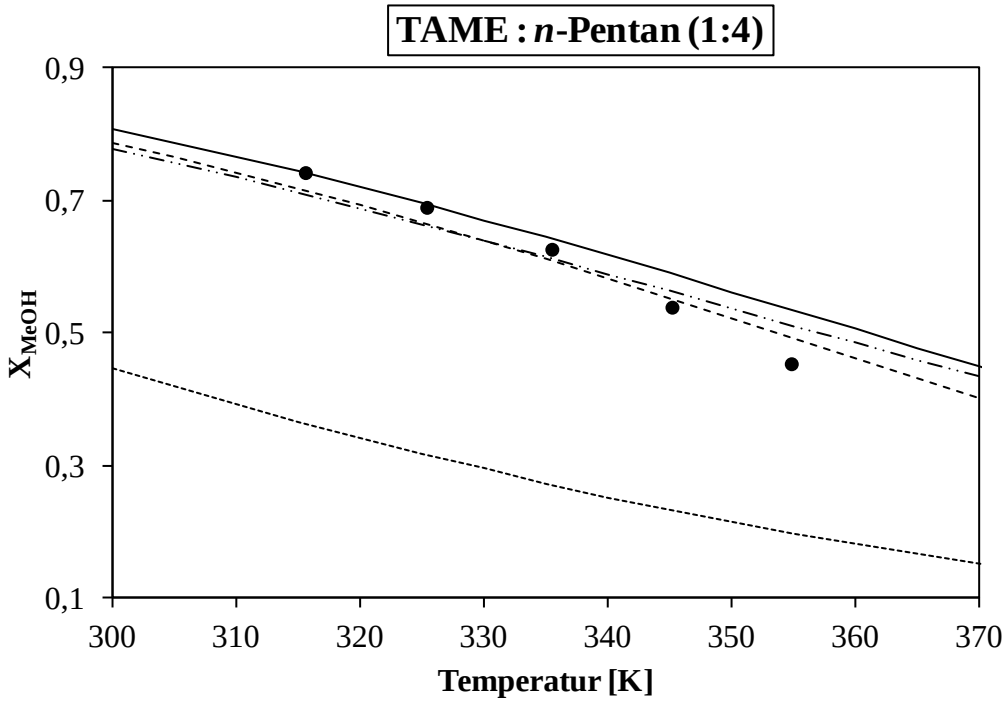

Abbildung 9.4: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (−··) Wilson, (···) ideal.

Auch bei erhöhter Zugabe an Lösungsmittel lassen sich mit $K_\gamma = 1$ die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze nicht beschreiben. Die beiden thermodynamischen Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR unterscheiden sich etwas in der Vorhersage voneinander, können aber beide die experimentellen Werte recht gut beschreiben. Dabei ist die Vorhersagequalität von mod. UNIFAC (Do) bis etwa 333,15 K besser als VTPR. Ab 333,15 K hingegen weist VTPR eine bessere Vorhersagequalität auf.

9.3.3 TAME-Spaltung in der Gegenwart von THF

In Abbildung 9.5 sind die Ergebnisse der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel dargestellt. Die Edukte liegen dabei in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1 (TAME : THF) vor. Die entsprechenden Werte der Gleichgewichtsumsätze bei den jeweiligen Temperaturen sind der Tabelle 13.20 des Anhangs zu entnehmen.

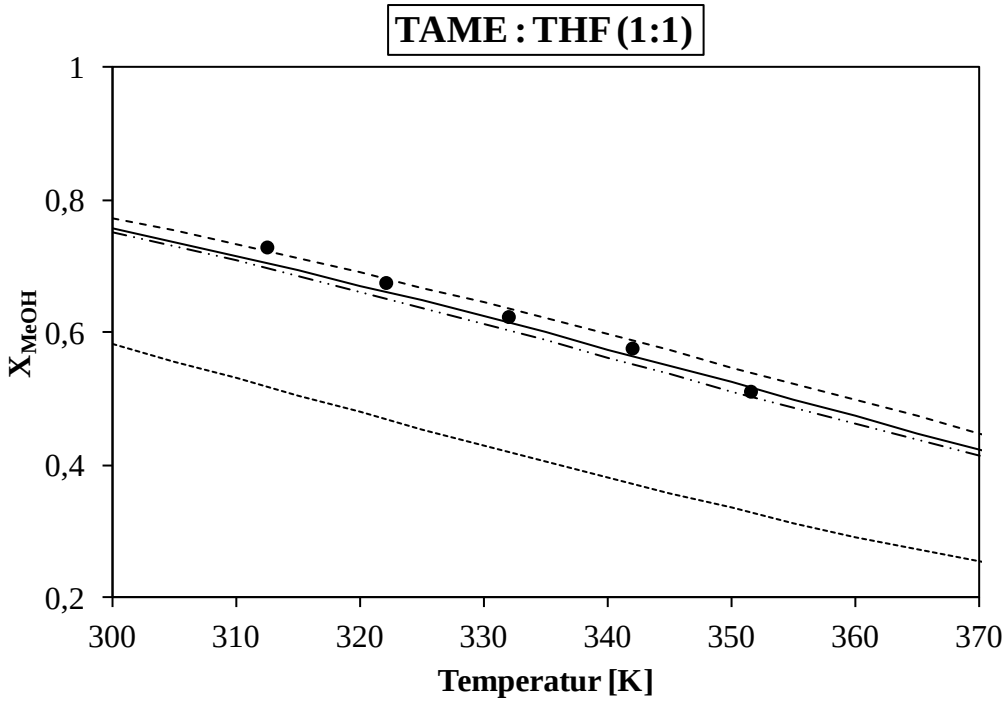

Abbildung 9.5: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (− · ·) Wilson, (· · ·) ideal.

Die Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes mit VTPR ist in diesem Fall etwas höher als die Vorhersage mit mod. UNIFAC (Do). Die Vorhersagequalität ist aber bei beiden thermodynamischen Modellen sehr gut. Das Wilson-Modell weist ebenfalls eine gute Vorhersage der experimentellen Werte auf. Das ideale Modell vermag aber auch bei dieser Reaktion die experimentellen Werte nicht zu beschreiben.

In der folgenden Abbildung 9.6 ist die TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:4 (TAME : THF) dargestellt. Die entsprechenden experimentellen Gleichgewichtsumsätze sind in Tabelle 13.21 aufgeführt.

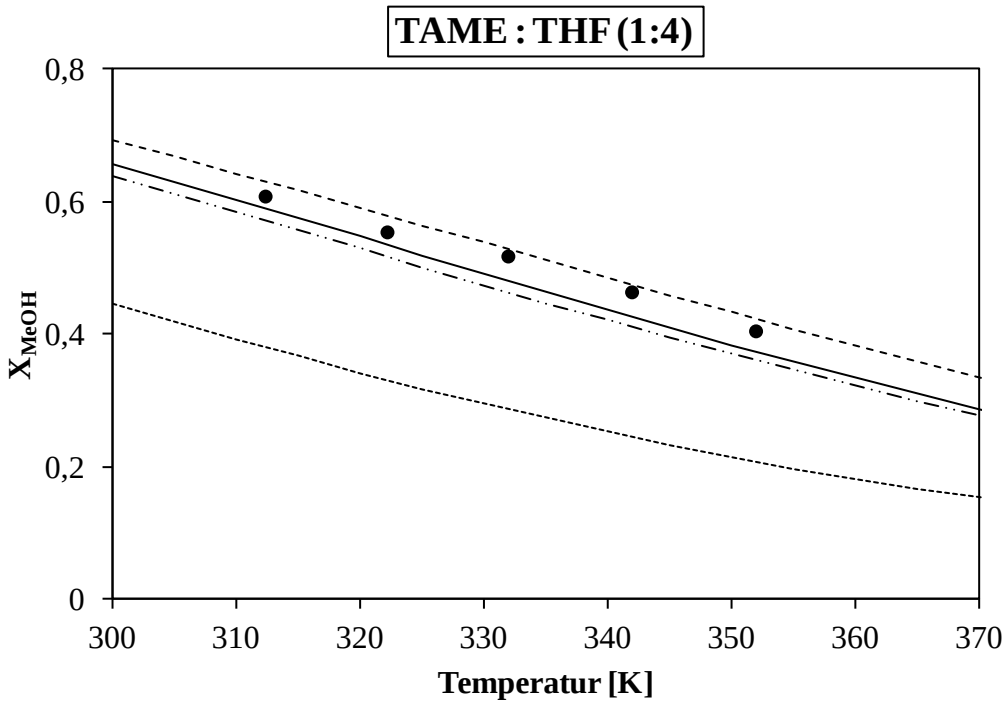

Abbildung 9.6: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (−··) Wilson, (···) ideal.

Es fällt auf, dass die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze viel geringere Werte aufweisen als die entsprechenden Gleichgewichtsumsätze bei der Reaktion mit weniger Lösungsmittel. Das hängt nach Le Chatelier mit dem Verdünnungseffekt zusammen, der in Kapitel 9.4 ausführlicher behandelt wird. Trotzdem können die realen Modelle die experimentellen Werte sehr gut wiedergeben, wobei mod. UNIFAC (Do) und VTPR bessere Resultate liefern als das Wilson-Modell.

9.3.4 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Benzol

In Abbildung 9.7 ist die TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel dargestellt. TAME und Benzol liegen dabei in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1 vor. Die Reaktion wurde sowohl homogen als auch heterogen katalysiert durchgeführt. Die entsprechenden experimentellen Werte befinden sich in den Tabellen 13.22 und 13.29.

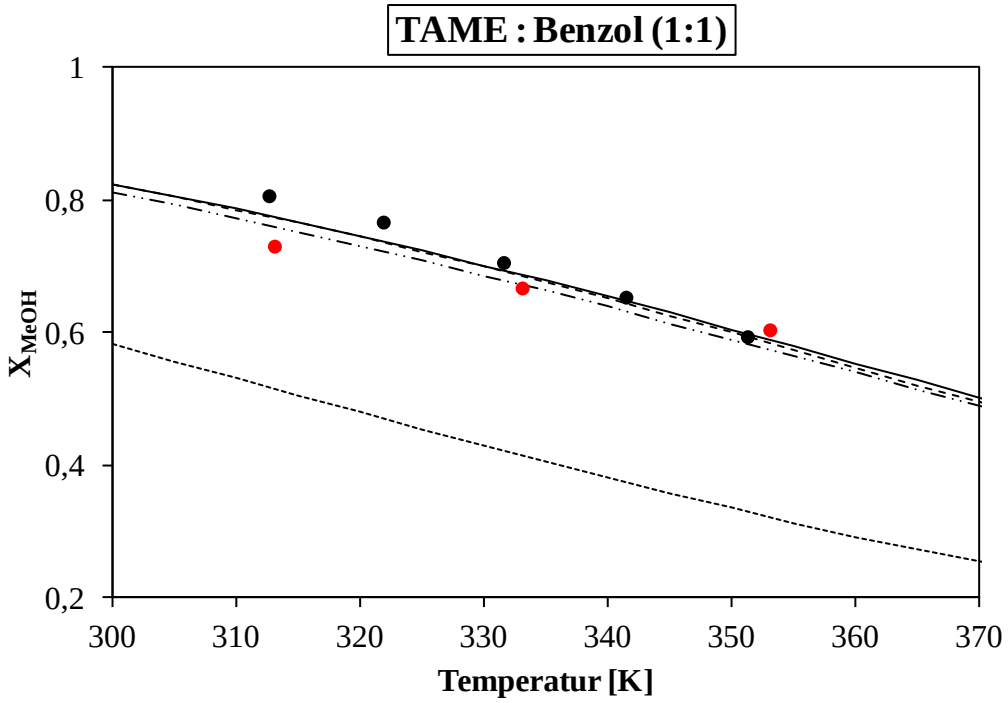

Abbildung 9.7: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert), (●) experimentell (Spaltung, homogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (−··) Wilson, (···) ideal.

Die experimentellen Werte, sowohl der homogen als auch der heterogen katalysierten Reaktion in Abbildung 9.7, werden ebenfalls sehr gut durch die thermodynamischen Modelle beschrieben. Mod. UNIFAC (Do) und VTPR liefern dabei eine fast identische Vorhersagequalität. Lediglich mit der Annahme $K_\gamma = 1$ können die experimentellen Werte nicht beschrieben werden.

Dieselbe Reaktion wurde auch mit einer erhöhten Lösungsmittelmenge an Benzol durchgeführt. Die Edukte TAME und Benzol lagen dabei in einem Verhältnis von 1:4 vor. Die experimentellen Gleichgewichtsumsätze bei den entsprechenden Temperaturen befinden sich in der Tabelle 13.23 des Anhanges.

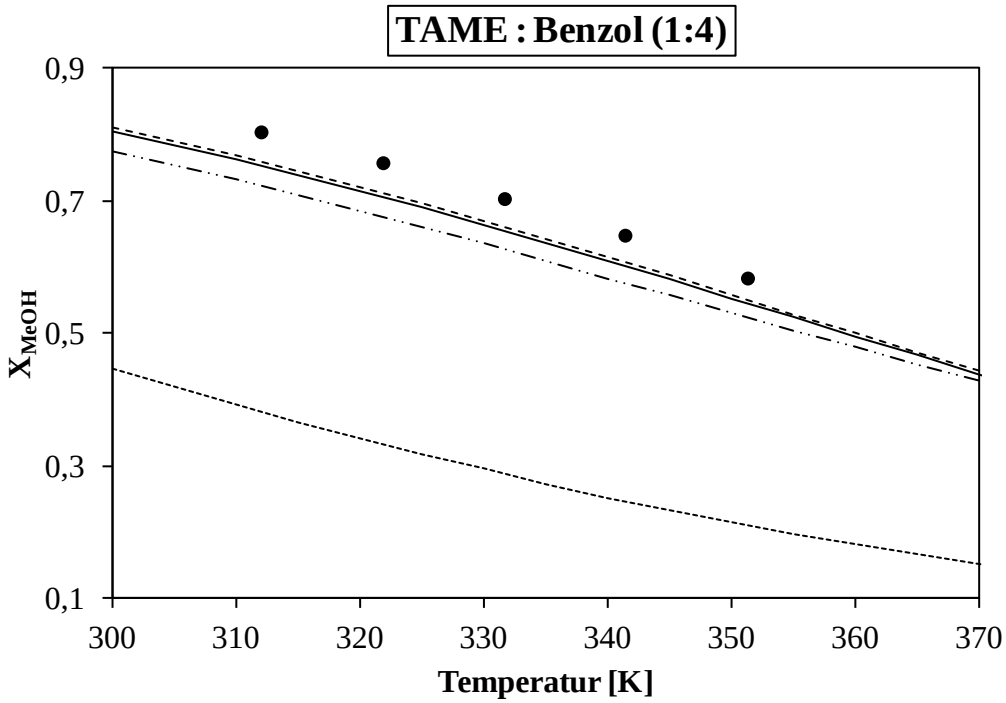

Abbildung 9.8: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (−··) Wilson, (···) ideal.

Die beiden thermodynamischen Modelle VTPR und mod. UNIFAC (Do) in der Abbildung 9.8 liefern fast identische Vorhersagen für den Gleichgewichtsumsatz und können die experimentellen Gleichgewichtsumsätze gut beschreiben. Das Wilson-Modell sagt die experimentellen Gleichgewichtsumsätze etwas zu niedrig voraus. Ein Vergleich der beiden Abbildungen 9.7 und 9.8 macht deutlich, dass die Gleichgewichtsumsätze sehr ähnliche Werte aufweisen, obwohl die Reaktionen mit unterschiedlichen Lösungsmittelmengen durchgeführt wurden. Es sollte angenommen werden, dass mit zunehmender Menge an Lösungsmittel auch der Gleichgewichtsumsatz abnimmt. In Kapitel 9.4 wird näher auf den Einfluss des Lösungsmittels eingegangen.

9.3.5 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Aceton

In der folgenden Abbildung 9.9 sind die Gleichgewichtsumsatzvorhersagen für die Reaktion in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel dargestellt, wobei die beiden Edukte in einem Ausgangsmolverhältnis von 1:1 vorliegen. Die Reaktion wurde sowohl heterogen als auch homogen katalysiert durchgeführt. Die entsprechenden experimentell ermittelten Werte befinden sich in den Tabellen 13.24 und 13.30.

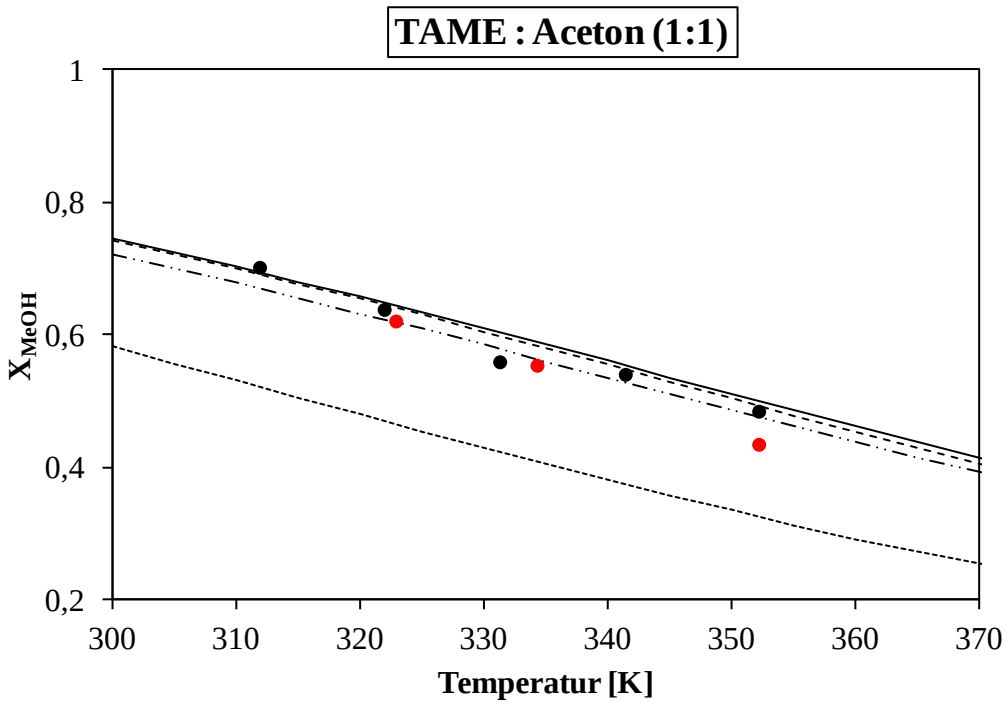

Abbildung 9.9: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert), (●) experimentell (Spaltung, homogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (−··) Wilson, (···) ideal.

Die beiden thermodynamischen Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR weisen eine ähnlich gute Vorhersagequalität auf. Bei der heterogen katalysierten Reaktion werden die experimentellen Gleichgewichtsumsätze fast perfekt beschrieben mit Ausnahme des Wertes bei ca. 330 K. Wilson hingegen liegt wiederum ein wenig unter der Vorhersage der anderen beiden Modelle, vermag die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze aber ebenso gut zu beschreiben. Mit der Annahme $K_\gamma = 1$ ist man bei der hier durchgeführten Reaktion ebenfalls nicht in der Lage die experimentell ermittelten Werte zu beschreiben.

Für dieselbe Reaktion, jedoch mit einer erhöhten Lösungsmittelzugabe (Ausgangsmolverhältnis 1:4), sind die entsprechenden Vorhersagen der experimentellen Werte in Abbildung 9.10 dargestellt. Für diese heterogen katalysierte Reaktion sind die ermittelten Gleichgewichtsumsätze in Tabelle 13.25 des Anhangs aufgeführt.

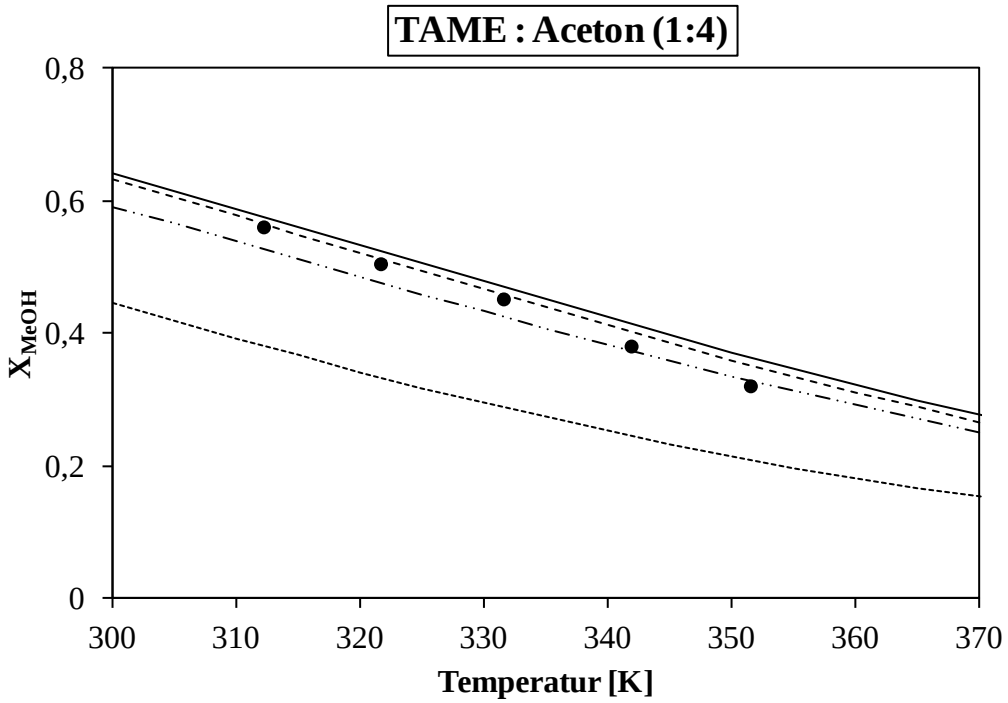

Abbildung 9.10: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (−··) Wilson, (···) ideal.

Zunächst wird deutlich, dass bei dieser Reaktion mit einer erhöhten Lösungsmittelzugabe der Gleichgewichtsumsatz, bezogen auf MeOH, geringer ist als in Abbildung 9.9. Alle drei thermodynamischen Modelle, welche die Realität berücksichtigen, weisen aber eine ähnliche Vorhersagequalität auf. Bis etwa 333,15 K können VTPR und mod. UNIFAC (Do) die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze besser beschreiben. Bei höheren Temperaturen sind die Vorhersagequalitäten des Wilson-Modells etwas besser. Auch bei einer erhöhten Zugabe von Aceton als Lösungsmittel vermag man mit der Annahme $K_\gamma = 1$ nicht die experimentell ermittelten Werte zu beschreiben. Lediglich die Tendenz wird richtig wiedergegeben.

9.3.6 TAME-Spaltung in der Gegenwart von Cyclohexan

Die folgende Abbildung zeigt die TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel bei einem Ausgangsmolverhältnis der Edukte von 1:1. Die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze bei der jeweiligen Temperatur befinden sich in der Tabelle 13.26 des Anhangs.

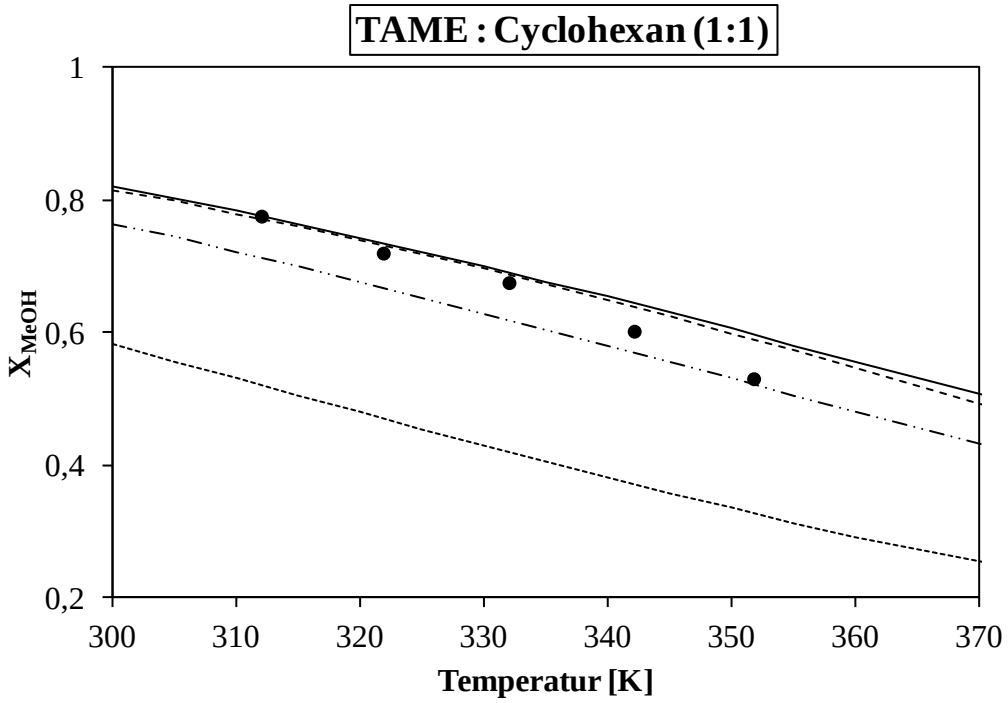

Abbildung 9.11: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (− · ·) Wilson, (· · ·) ideal.

Bis ca. 333,15 K können die experimentell ermittelten Werte sehr gut durch die beiden thermodynamischen Modelle VTPR und mod. UNIFAC (Do) beschrieben werden. Beide Vorhersagemethoden unterscheiden sich in dem betrachteten Temperaturbereich nur geringfügig voneinander. Das Wilson-Modell hingegen sagt bei der jeweiligen Temperatur kleinere Gleichgewichtsumsätze voraus, kann aber die experimentell ermittelten Werte bei sehr hohen Temperaturen etwas besser beschreiben. In Kapitel 7.1 konnte bereits gezeigt werden, dass die mit dem Wilson-Modell berechneten Gleichgewichtskonstanten K_a bei Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel zu einer starken Streuung geführt haben. Unter der Annahme idealen Verhaltens ($K_\gamma = 1$) können die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze nicht beschrieben werden.

Zum Schluss wurde diese Reaktion auch mit einer erhöhten Menge an Cyclohexan als Lösungsmittel durchgeführt. Das Eduktverhältnis von TAME zu Cyclohexan betrug dabei 1:4. In der folgenden Abbildung 9.12 sind die experimentell ermittelten Daten sowie die jeweiligen Vorhersagemodelle graphisch dargestellt. Die entsprechenden experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze befinden sich in der Tabelle 13.27 de Anhangs.

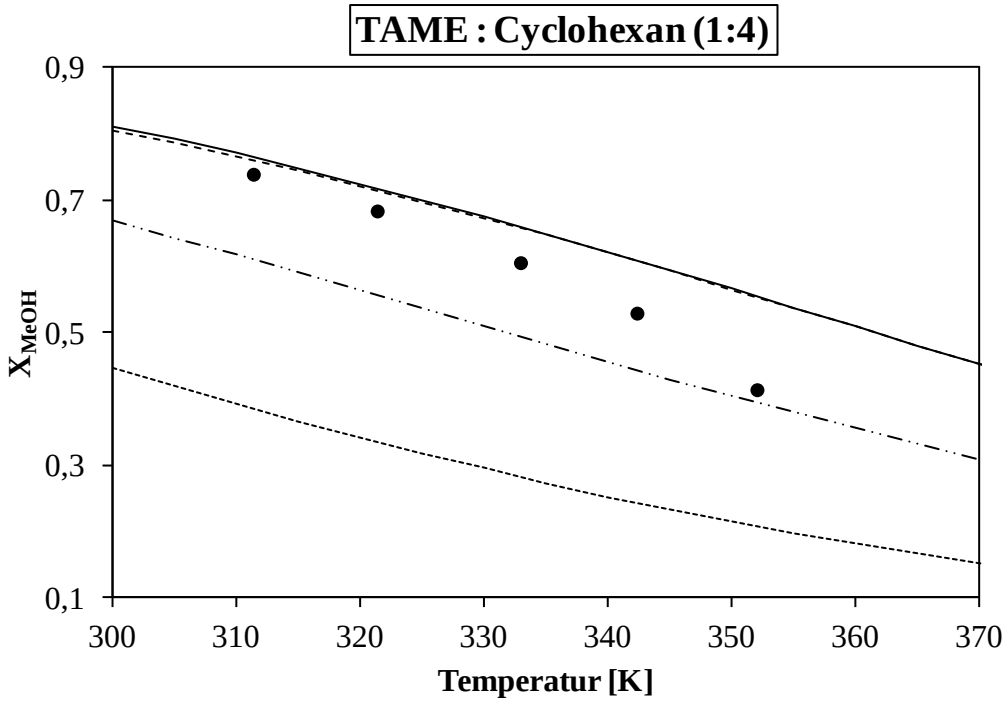

Abbildung 9.12: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis 1:4); (●) experimentell (Spaltung, heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (− −) VTPR, (−··) Wilson, (···) ideal.

Mod. UNIFAC (Do) und VTPR liefern eine fast identische Vorhersagequalität. Das Wilson-Modell weicht bei dieser Reaktion allerdings stärker von den beiden anderen thermodynamischen Modellen, die zur Bestimmung der benötigten Aktivitätskoeffizienten herangezogen wurden, ab und weist eine viel geringere Gleichgewichtsumsatzvorhersage auf, was bereits in Kapitel 7.1 erläutert wurde. Auch bei dieser Reaktion können VTPR und mod. UNIFAC (Do) die experimentellen Werte bis etwa 333,15 K gut beschreiben, wohingegen bei höheren Temperaturen (ca. 353,15 K) die experimentellen Daten kleinere Werte aufweisen. Lediglich das Wilson-Modell ist in diesem Fall in der Lage diesen experimentell ermittelten Punkt wiederzugeben.

Die in den Abbildungen 9.3 bis 9.12 gezeigten idealen Gleichgewichtsumsatzvorhersagen weisen bei denselben Lösungsmittelverhältnissen (1:1 und 1:4) immer die gleichen Werte auf, egal welches Lösungsmittel verwendet wird. Das liegt darin begründet, dass das K_γ immer gleich 1 ist und die verschiedenen Lösungsmittel somit denselben Einfluss auf den Gleichgewichtsumsatz zeigen. Für eine zuverlässige Vorhersage der Gleichgewichtsumsätze muss K_γ, unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten, für alle Reaktionen berechnet werden, da es sich bei allen in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen um stark reale Systeme handelt. Durch die Berücksichtigung der Realität können alle experimentell ermittelten Werte der TAME-Spaltung in Gegenwart der verschiedenen Lösungsmittel gut bis sehr gut vorhergesagt werden. Hervorzuheben wäre an dieser Stelle, dass allein mit tabellierten thermodynamischen Standardgrößen bei 298,15 K im idealen Gaszustand (Δh_B^o und Δg_B^o), sowie Sättigungsdampfdrücken P_i^s der reinen Komponenten die Gleichgewichtsumsätze der jeweiligen Reaktion in der flüssigen Phase berechnet werden können. Lediglich die molaren Wärmekapazitäten in Tabelle 9.1 wurden für die flüssige Phase verwendet. Ein Vergleich der drei thermodynamischen Modelle zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten zeigt, dass VTPR und mod. UNIFAC (Do) eine ähnliche Vorhersagequalität für alle in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen aufweisen und sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. Beide Modelle sind in der Lage die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze zum größten Teil sehr gut zu beschreiben. Das Wilson-Modell ist ebenfalls in der Lage die experimentellen Gleichgewichtsumsätze zu beschreiben, weist aber eine minimal schlechtere Vorhersagequalität, im Vergleich zu den beiden anderen Modellen, auf.

9.4 Lösungsmitteleinfluss

Bei Betrachtung des idealen Verhaltens in den Abbildungen 9.2 bis 9.12 wird ersichtlich, dass bei der Synthese von TAME der Gleichgewichtsumsatz bezogen auf MeOH mit erhöhter Zugabe des jeweiligen inerten Lösungsmittels in der Reaktionslösung stark abnehmen sollte. Das entspricht dem Prinzip von Le Chatelier, bei dem sich der Gleichgewichtszustand eines Systems verändert, um einen äußeren Zwang, wie in diesem Fall der Verdünnung, entgegenzuwirken. Andere Zwänge wären z.B. Änderungen in der Temperatur oder dem Druck. Allerdings weisen die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan (Abbildung 9.3 und 9.4), Benzol (Abbildung 9.7 und

9.8) und teilweise auch Cyclohexan (Abbildung 9.11 und 9.12) im Vergleich zu der TAME-Spaltung ohne Lösungsmitteleinfluss (Abbildung 9.2) ähnliche Werte auf, trotz einer unterschiedlich zugeführten Menge an Lösungsmittel. Das liegt in der stark positiven Abweichung des Systems vom Raoultschen Gesetz begründet, bei dem insbesondere die Aktivitätskoeffizienten von MeOH zum Teil sehr viel größer als 1 sind. Zum besseren Verständnis ist dieser Einfluss in Abbildung 9.13 für die Reaktionen ohne Lösungsmittel und in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel graphisch darstellt. Dabei werden der Übersichtlichkeit halber die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze nur ideal und unter Berücksichtigung der Realität mit mod. UNIFAC (Do) verglichen.

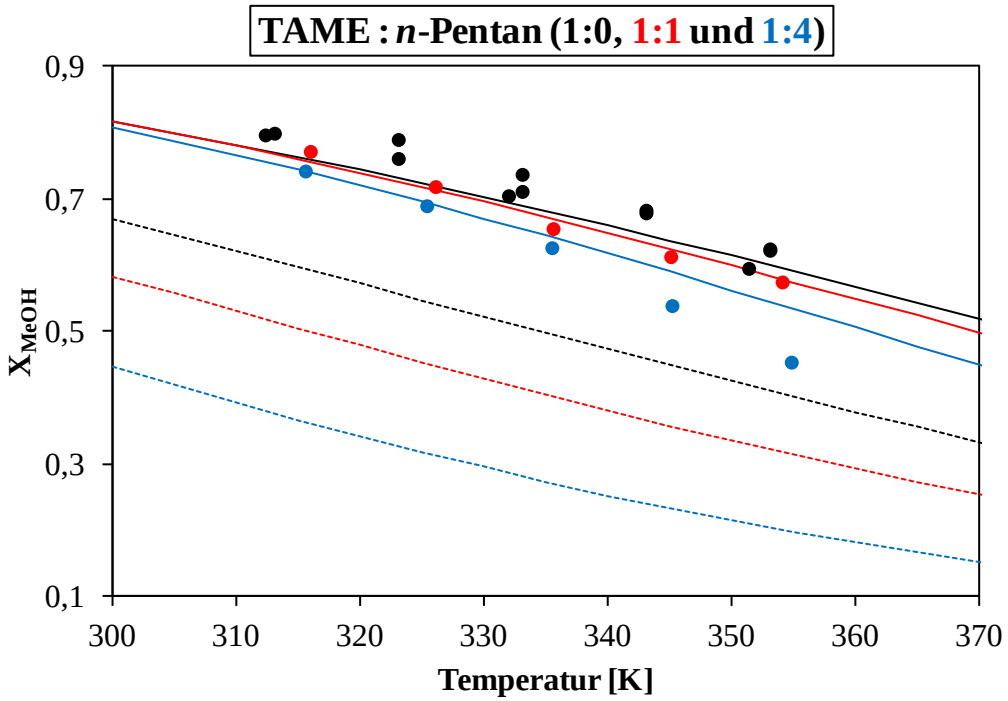

Abbildung 9.13: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes ohne Lösungsmittel und in Gegenwart von *n*-Pentan; (●,●,●) experimentell (Spaltung ohne LM (1:0), mit *n*-Pentan (1:1) und (1:4); heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (⋯) ideal.

Bei der Betrachtung dieser Abbildung wird deutlich, dass zur richtigen Beschreibung der experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze die Realität, unter Verwendung von K_γ, berücksichtigt werden muss. In Kapitel 8.3.3 konnte bereits gezeigt werden, dass *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan den stärksten Einfluss auf den Umsatz der TAME-Reaktion besitzen und dass die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten des Methanols, im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln (THF und Aceton), viel größer sind. Ein Vergleich der mit mod. UNIFAC (Do) ermittelten Aktivitätskoeffizienten von Methanol bei unterschiedlichen

Lösungsmittelmengen zeigt, dass bei *n*-Pentan (Tabelle 13.48 und 13.51), Benzol (Tabelle 13.63 und 13.66) und Cyclohexan (Tabelle 13.75 und 13.78) die Aktivitätskoeffizienten von MeOH bei erhöhtem Lösungsmittelanteil am größten sind. Bei der Synthese von TAME in Gegenwart einer erhöhten Konzentration an Lösungsmittel ist das resultierende K_γ kleiner und dementsprechend das K_x größer, da die Gleichgewichtskonstante K_a konstant ist. Der Gleichgewichtsumsatz müsste dann größer sein, allerdings wirkt der zuvor beschriebene Verdünnungseffekt dem entgegen, wodurch die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze bei unterschiedlicher Lösungsmittelmengenzugabe ähnliche Werte aufweisen wie es in Abbildung 9.13 für die Reaktionen in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel ersichtlich wird. In Gegenwart der beiden anderen Lösungsmittel THF (Abbildung 9.5 und 9.6) und Aceton (Abbildung 9.9 und 9.10) liegen die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze bei erhöhter Zugabe an Lösungsmittel deutlich niedriger. Die entsprechenden Aktivitätskoeffizienten von Methanol für die Reaktion in Gegenwart von THF (Tabelle 13.57 und 13.60) und Aceton (Tabelle 13.69 und 13.72) machen deutlich, dass sie, trotz unterschiedlicher Mengen an Lösungsmittel, ähnliche Werte aufweisen. Daher wären auch die Gleichgewichtsumsätze bei den unterschiedlichen Lösungsmittelverhältnissen gleich. Allerdings tritt in Gegenwart einer erhöhten Lösungsmittelkonzentration ein Verdünnungseffekt auf, wodurch die Gleichgewichtsumsätze niedriger sind als bei der geringeren Lösungsmittelzugabe. Demnach sind für die TAME-Reaktion die Lösungsmittel am besten geeignet, die zu einer Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten von Methanol führen. In Abbildung 9.14 sind die Gleichgewichtsumsätze für die TAME-Spaltung in Gegenwart der Lösungsmittel *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan, bei demselben Ausgangsmolverhältnis dargestellt. Bei Zugabe dieser Lösungsmittel wurden die höchsten Gleichgewichtsumsätze erzielt.

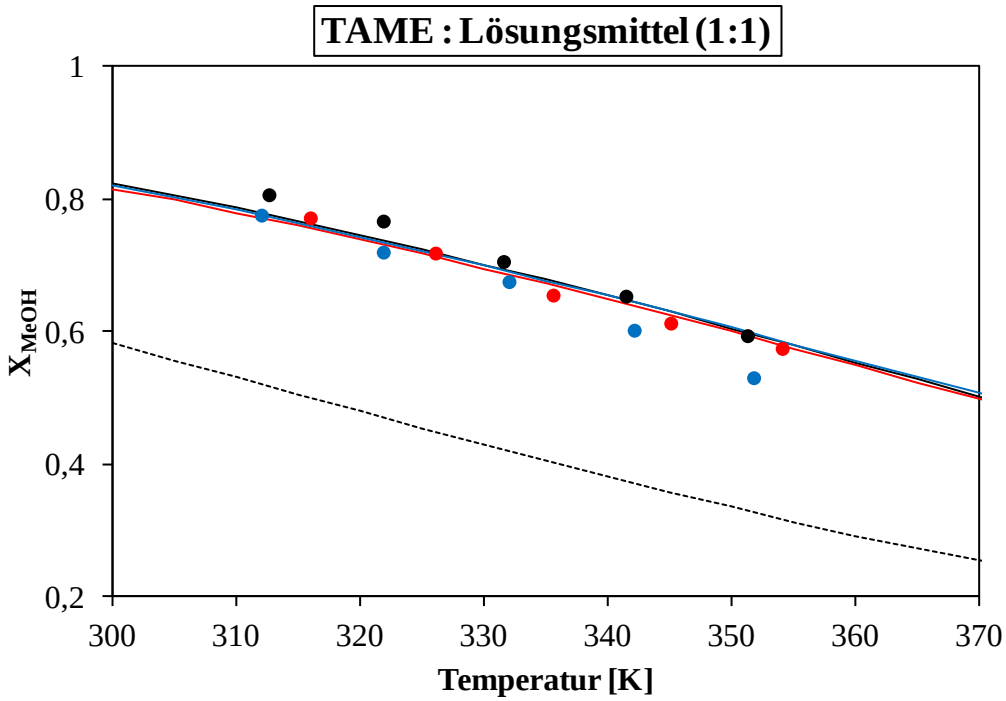

Abbildung 9.14: Vorhersage des Gleichgewichtsumsatzes in Gegenwart verschiedener Lösungsmittel (Molverhältnis 1:1); (●,●,●) experimentell (Spaltung mit Benzol, *n*-Pentan und Cyclohexan; heterogen katalysiert); (—) mod. UNIFAC (Do), (···) ideal.

Es wird ersichtlich, dass die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze in Gegenwart der verschiedenen Lösungsmittel ähnliche Werte aufweisen. Die Umsatzvorhersagen unter Berücksichtigung der Realität mit dem mod. UNIFAC (Do)-Modell sind ebenfalls fast identisch. Da in diesem Fall der Verdünnungseffekt nach Le Chatelier, aufgrund derselben Ausgangsmolverhältnisse der Edukte, keinen Einfluss hat, muss die Ursache dafür woanders liegen. Ein Vergleich der Tabellen 13.48, 13.63 und 13.75 macht deutlich, dass die mit mod. UNIFAC (Do) berechneten Aktivitätskoeffizienten für MeOH und die resultierenden K_γ's, in Gegenwart der verschiedenen Lösungsmittel, fast identische Werte aufweisen. Auf diese Weise lässt sich erklären, dass die Gleichgewichtsumsätze in Gegenwart der verschiedenen Lösungsmittel (Abbildung 9.14) fast identische Werte aufweisen.

Für die in dieser Arbeit betrachteten Reaktion eignen sich die Lösungsmittel *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan am besten, da die TAME-Veretherungsreaktion in Gegenwart dieser Lösungsmittel die höchsten Gleichgewichtsumsätze aufweist.

10 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss verschiedener inerter Lösungsmittel (*n*-Pentan, THF, Benzol, Aceton und Cyclohexan) auf die reversibel verlaufende TAME-Synthese und -Spaltung in der flüssigen Phase untersucht.

Im praktischen Teil dieser Arbeit wurde zunächst eine geeignete Apparatur aufgebaut, um die Reaktion zuverlässig in einem diskontinuierlichen Reaktor durchführen zu können. In dieser Apparatur wurde die mit Amberlyst 36 heterogen katalysierte TAME-Veretherungsreaktion untersucht. Mit Hilfe einer zuverlässigen Analysenmethode konnte gezeigt werden, dass die bei der Gleichgewichtsverschiebung ermittelten Gleichgewichtsumsätze, im Falle der Reaktion ohne Lösungsmitteleinfluss, zu reproduzierbaren Ergebnissen, verglichen mit den Literaturwerten, führten. Daher wurde diese Anlagenkonfiguration im weiteren Verlauf verwendet, um alle Reaktionen zur Gleichgewichtseinstellung und zur Gleichgewichts-verschiebung, in Gegenwart der verschiedenen Lösungsmittel bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen, durchzuführen. Da eine homogen katalysierte Reaktion in dieser Apparatur aus technischen Gründen nicht durchgeführt werden konnte, wurde eine weitere Apparatur in Betrieb genommen. In ihr wurde die Gleichgewichtsverschiebung der TAME-Spaltung in Gegenwart einiger ausgewählter Lösungsmittel untersucht. Als Katalysator wurde dabei *p*-Toluolsulfonsäure (PTSA) verwendet. Es konnte gezeigt werden, dass die Gleichgewichtsumsätze der heterogen und homogen katalysierten Veretherungsreaktionen in Gegenwart derselben Lösungsmittel fast identische Werte lieferten.

Das eigentliche Ziel dieser Arbeit war es, den Lösungsmitteleinfluss auf die TAME-Reaktion zuverlässig vorhersagen zu können. Die Industrie zeigt daran besonderes Interesse, da die richtige Wahl eines Lösungsmittels maßgeblich den Umsatz einer reversiblen Reaktion beeinflussen kann. Um allerdings ein optimales Lösungsmittel auswählen zu können, bei dem der Gleichgewichtsumsatz bei der entsprechenden Temperatur am höchsten ist und bei dem die Reaktion am schnellsten in Richtung des Gleichgewichtszustandes verläuft, müssen die Geschwindigkeit der Reaktion (Kinetik) und die Gleichgewichtsumsätze richtig vorhergesagt werden können. Da gezeigt werden konnte, dass es sich bei der reversibel verlaufenden TAME-Reaktion um ein stark reales System handelt, ist eine ideale Betrachtungsweise nicht ausreichend. Das bedeutet, dass anstelle von Konzentrationen Aktivitäten verwendet werden

müssen. Zur Berücksichtigung der Realität werden die benötigten Aktivitätskoeffizienten der an der Reaktion beteiligten Komponenten mit Hilfe dreier verschiedener thermodynamischer Modelle berechnet. Für das Wilson-Modell mussten teilweise systematische VLE-Messungen durchgeführt werden, um die binären Wechselwirkungsparameter, für die in der DDB nicht vorhandenen binären Systeme, anpassen zu können. Die benötigten Gruppenwechselwirkungsparameter der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) waren alle vorhanden und konnten direkt der Konsortiumsmatrix entnommen werden. Im Falle der Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR mussten zum Teil ebenfalls Gruppenwechselwirkungsparameter für die in der VTPR-Matrix nicht vorhandenen aber benötigten Hauptgruppenkombinationen angepasst werden.

Aus den ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_a als Funktion der Temperatur konnten, unter Berücksichtigung aller Reaktionen in Gegenwart des jeweiligen Lösungsmittels, die Standardreaktionsenthalpien Δh_R^o und die Gibbs'schen Standardreaktionsenthalpien Δg_R^o bei 298,15 K in der flüssigen Phase experimentell bestimmt werden. Die so erhaltenen Enthalpien weisen verglichen mit den tabellierten Enthalpien gute Übereinstimmungen auf. Allerdings müssen die tabellierten thermodynamischen Standardgrößen bei 298,15 K im idealen Gaszustand zunächst mit Hilfe verschiedener Gleichungen auf die flüssige Phase umgerechnet werden, um einen Vergleich anstellen zu können. Anhand der Vorzeichen der beiden Enthalpien ist erkennbar, dass die TAME-Synthese exotherm verläuft und dass das Gleichgewicht auf Seiten des Produktes liegt.

Die Beschreibung des Reaktionsverlaufes des in dieser Arbeit untersuchten Reaktionssystems erfolgt unter Berücksichtigung eines adsorptionskinetischen Ansatzes, bei dem nur die polareren Komponenten auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren. Um die Kinetik richtig beschreiben zu können, wurde ein modifizierter Eley-Rideal-Mechanismus verwendet, der für die flüssige Phase gültig ist. Unter Verwendung der aufgestellten Geschwindigkeitsgesetze für die an der Reaktion beteiligten Komponenten konnte gezeigt werden, dass, unter Verwendung der beiden thermodynamischen Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR, zur Berücksichtigung der Realität, durch Anpassung an die experimentell ermittelten Werte eine vergleichbar gute Darstellung des Reaktionsverlaufes resultiert. In Gegenwart von *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan als Lösungsmittel ist der Einfluss auf die TAME-Spaltung und -Synthese am stärksten. Da die Aktivitätskoeffizienten von Methanol bei diesen Systemen die

höchsten Werte aufweisen ist das resultierende K_γ, auf die Synthese von TAME bezogen, kleiner und das entsprechende K_x größer, was zu einer erhöhten Bildung von TAME im Gleichgewicht führt.

Die experimentell ermittelten Gleichgewichtsumsätze der heterogen und homogen durchgeführten Reaktionen in Gegenwart der jeweils verwendeten inerten Lösungsmittel liefern zum größten Teil sehr gute Übereinstimmungen mit den vorhergesagten Ergebnissen des mod. UNIFAC (Do)- und VTPR-Modells. Die Vorhersagequalität dieser beiden thermodynamischen Modelle unterscheidet sich dabei kaum voneinander. Das Wilson-Modell ist in der Regel auch geeignet die experimentellen Gleichgewichtsumsätze richtig zu beschreiben, führt aber zu einer etwas schlechteren Vorhersagequalität verglichen mit den beiden anderen thermodynamischen Modellen, was in der Qualität der Wilson-Parameter begründet liegt. Wird ideales Verhalten ($K_\gamma = 1$) angenommen, so können die experimentellen Werte nicht richtig vorhergesagt werden. Für die betrachtete Reaktion sind solche Lösungsmittel am besten geeignet, die zu einer Erhöhung des Aktivitätskoeffizienten von Methanol führen, da dadurch die höchsten Gleichgewichtsumsätze erzielt werden. Bei unterschiedlichen Mengen an Lösungsmittel müssen allerdings Verdünnungseffekte und das Prinzip von Le Chatelier berücksichtigt werden. Für die hier untersuchten Reaktionen führen die Lösungsmittel *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan zu den höchsten Gleichgewichtsumsätzen. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass *n*-Pentan nicht als reines Lösungsmittel eingesetzt wird, sondern als C_5-Schnitt in dem neben *n*-Pentan und die für die Reaktion benötigten Isoamylene unter anderem auch Diolefine, wie z.B. Pentadiene und Isopren, vorhanden sind. Die zuletzt genannten Diolefine werden aber in der Regel zuvor abgetrennt oder selektiv zu den gewünschten Alkenen hydriert. In Gegenwart von THF und Aceton sind die Gleichgewichtsumsätze im Vergleich zu den oben aufgeführten Lösungsmitteln geringer, da für diese beiden Lösungsmittel die vorhergesagten Aktivitätskoeffizienten von Methanol kleiner sind als bei den anderen Lösungsmitteln.

Da es möglich ist den Gleichgewichtsumsatz einer beliebigen reversiblen Reaktion durch ein Lösungsmittel zu beeinflussen, ist die Auswahl des „besten“ Lösungsmittels ein wichtiger Schritt um den Gleichgewichtsumsatz zu erhöhen und die Kosten einer Chemieanlage zu minimieren, wobei die Kosten des Aufarbeitungsschrittes ebenso berücksichtigt werden müssen [37]. Für die hier untersuchte reversibel verlaufende TAME-Reaktion zeigen die

inerten Lösungsmittel *n*-Pentan, Benzol und Cyclohexan die besten Ergebnisse. Allerdings wird man für diese Reaktion lediglich das *n*-Pentan, welches im C_5-Schnitt zugegen ist, berücksichtigen müssen.

Es konnte gezeigt werden, dass die verwendeten thermodynamischen Modelle mod. UNIFAC (Do) und VTPR, zur Bestimmung der benötigten Aktivitätskoeffizienten, in der Lage sind ein geeignetes Lösungsmittel für diese Reaktion auswählen zu können. Diese beiden thermodynamischen Modelle sollten daher auch in der Lage sein für andere reversibel verlaufende Reaktionen geeignete Lösungsmittel zuverlässig auswählen zu können ohne zuvor aufwendige Messungen durchführen zu müssen.

11 Summary

In this work the influence of different inert solvents (n-pentane, THF, benzene, acetone and cyclohexane) on the reversible liquid-phase synthesis and cleavage of TAME was investigated.

In the experimental part of this work a suitable equipment was build up initially to carry out the reaction reliably in a batch reactor. In this setup the etherification reaction was investigated catalyzed heterogeneously by Amberlyst 36. A reliable analytical method has shown reproducible results compared to the literature values for the investigated equilibrium conversions, in the case of the reaction without a solvent. Therefore, this system configuration was used to perform all equilibrium measurements and equilibrium shift reactions in the presence of various solvents at different initial concentrations. Since the homogenously catalyzed reaction could not be performed in this equipment for technical reasons, another apparatus was built up. In this apparatus a few equilibrium shift reactions were investigated in the presence of a few solvents catalyzed by *p*-toluenesulfonic acid (PTSA). It could be shown that the equilibrium conversions of the heterogeneously and homogenously catalyzed cleavage reactions led to almost identical equilibrium conversions in the presence of the same solvent.

The aim of this study was to predict the solvent effects of the TAME synthesis reliably. The industry shows particular interest, since the proper choice of a solvent can affect the conversion of a reversible reaction significantly. However, to select an optimal solvent, in which the equilibrium conversion shows the highest values at the appropriate temperature and where the course of reaction in direction to the equilibrium state is fast, the rate of reaction (kinetic) and equilibrium conversions must be predicted correctly. Since the considered system shows strong non-ideal behavior, activities must be used instead of concentrations. The required activity coefficients for all components in each reaction are calculated using three different thermodynamic models. In case of the Wilson model some systematic VLE-measurements are carried out to fit binary interaction parameters for binary systems which are not stored in the DDB. The required group interaction parameters of the group contribution method mod. UNIFAC (Do) were taken directly from the consortium matrix. In the case of

the group contribution equation of state VTPR group interaction parameters are fitted partially for the required major group combinations, which are not part of the VTPR matrix up to now.

From the derived equilibrium constants K_a as function of temperature the standard enthalpies of reaction Δh_R^o and the standard Gibbs energies of reaction Δg_R^o at 298.15 K in the liquid phase could be determined, taking into account all reactions in the presence of the appropriate solvent. These values are in good agreement with the calculated enthalpies. However, the tabulated standard thermodynamic properties at 298.15 K in the ideal gas state must be converted to the liquid phase using different equations to compare the values correctly. From the negative signs of these values it can be seen that the synthesis of TAME is exothermic and the equilibrium is located at the product side.

In this work the course of reaction for the investigated system is described considering an adsorption kinetic model, in which only more polar components are adsorbed on the catalyst surface. In order to describe the kinetic properly, a modified Eley-Rideal-mechanism, valid in the liquid phase, was used. Mod. UNIFAC (Do) and VTPR were used, considering the reality in this mechanism. In the presence of both thermodynamic models the modified Eley-Rideal-mechanism shows a good prediction quality for the rate of equations for the required components and for the course of reaction by fitting to the experimental values using an excel routine programmed in VBA. The strongest influence for the cleavage and synthesis of TAME occurs in the presence of *n*-pentane, benzene and cyclohexane as solvent. Since the activity coefficients of methanol show the highest values in these systems, the resulting K_γ, in relation to the synthesis of TAME, is smaller and the corresponding K_x larger leading to an increasing formation of TAME in equilibrium.

The experimental results for the equilibrium conversion of the heterogeneous and homogeneous catalyzed etherification reactions with and without *n*-pentane, THF, benzene, acetone and cyclohexane as inert solvents are mostly in very good agreement with the predicted results using the mod. UNIFAC (Do) method and the VTPR model. The prediction quality of these two thermodynamic models differs hardly from each other. Generally the Wilson model is also able to describe the experimental equilibrium conversions correctly, but the prediction quality is not so good in comparison to the other models. This is due to the quality of the Wilson parameters. The experimental values cannot be predicted correctly

considering ideal behavior ($K_\gamma = 1$). The most suitable solvents for this etherification reaction are those, which lead to an increase of the activity coefficients of methanol. Thereby the highest equilibrium conversions will be achieved. In case of different solvent concentrations in the reaction mixture, dilution effects and the Le Chatelier principle have to be considered. For the investigated reactions the solvents *n*-pentane, benzene and cyclohexane lead to the highest equilibrium conversions. However *n*-pentane will not be used as a pure solvent since it is part of the C_5-cut which also contains the required isoamylenes and diolefins like pentadienes and isoprene. Those diolefins are usually separated from the C_5-cut or hydrogenated to the desired alkenes selectively. In comparison to the above specified solvents, the equilibrium conversions decrease in the presence of THF and acetone, since the predicted activity coefficients of methanol are smaller.

Since it is possible to influence the equilibrium conversion of any reversible reaction by a solvent, the selection of the “best” solvent is an important step to increase the equilibrium conversion and therewith reduce the costs of a chemical plant. The costs for the separation step have also to be considered [37]. In this work the inert solvents *n*-pentane, benzene and cyclohexane are most suitable for the investigated reversible TAME reaction. For this reaction only *n*-pentane has to be recognized as an inert solvent. The other solvents have no economical value because the educts 2M1B and 2M2B have to be separated from the C_5-cut previously. As a result of the good prediction quality from mod. UNIFAC (Do) and VTPR to determine the activity coefficients, a suitable solvent for the etherification reaction can be chosen easily. Therefore these two thermodynamic models should be able to allow the reliable selection of a suitable solvent for any other reversible reaction without the realization of expensive measurements.

12 Literaturverzeichnis

[1] Verband der Chemischen Industrie e. V., *http://www.vci.de*, **21. September 2011**.

[2] Onken, U.; Behr, A., *Chemische Prozeßkunde*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**.

[3] Emig, G.; Klemm, E., *Technische Chemie – Einführung in die Chemische Reaktionstechnik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **2005**.

[4] Gmehling, J.; Brehm, A., *Grundoperationen, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.

[5] Baerns, M.; Behr, A.; Brehm, A.; Gmehling, J.; Hofmann, H.; Onken, U.; Renken, A., *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

[6] Dortmund Data Bank **2011**, DDBST GmbH, *http://www.ddbst.com*.

[7] Mao, W.; Wang, X.; Wang, H.; Chang, H.; Zhang, X.; Han, J., *Chem. Eng. Process* **2008**, *47*, 761-769.

[8] Muja, I.; Toma, A.; Popescu, D. C.; Ivanescu, I.; Stanisteanu, V., *Chem. Eng. Process* **2005**, *44*, 645-651.

[9] Syed, F. H.; Egleston, C.; Datta, R., *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 319-323.

[10] Rihko, L. K.; Linnekoski, J. A.; Krause, A. O. I., *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 700-704.

[11] Piccoli, R. L.; Lovisi, H. R., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 510-515.

[12] Oost, C.; Sundmacher, K.; Hoffmann, U., *Chem. Eng. Technol.* **1995**, *18*, 110-117.

[13] Rozhnov, A. M.; Safronov, V. V.; Verevkin, S. P.; Sharonov, K. G.; Alenin, V. I., *J. Chem. Thermodynam.* **1991**, *23*, 629-635.

[14] Heintz, A.; Kapteina, S.; Verevkin, S. P., *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10975-10984.

[15] Ferreira, M. V.; Loureiro, J. M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 5156-5165.

[16] Wilson, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 127-130.

[17] Weidlich, U.; Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 1372-1381.

[18] Ahlers, J.; Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.* **2001**, *191*, 177-188.

[19] Schmid, B., *Dissertation*, Oldenburg, **2011**.

[20] Koenen, R.; Püttmann, W., *Grundwasser* **2005**, *10*, 227-236.

[21] Prezelj, K., *Hydrocarb. Process.* **1987**, *66*, 68-70.

[22] Amtsblatt der Europäischen Union, Richtlinie 2003/30/EG, *http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:123:0042:0046:DE:PDF*, **19. Oktober 2011**.

[23] Amtsblatt der Europäischen Union, Richtlinie 2003/96/EG, *http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:283:0051:0070:DE:PDF*, **19. Oktober 2011**.

[24] *http://biade.itrust.de/icscde/lpext.dll/Infobase/m/icsc1496_ger.htm*, **20. Oktober 2011**.

[25] Merck, *http://www.merck-chemicals.com*, **20. Oktober 2011**.

[26] LUBW, *http://www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/10105/mtbe0009.html?COMMAND=DisplayBericht&FIS=161&OBJECT=10105&MODE=BER&RIGHTMENU=null*, **20. Oktober 2011**.

[27] Oost, C., *Dissertation*, Clausthal, **1995**.

[28] CDTECH, *http://www.cdtech.com/techProfilesPDF/TAME_RefC5Feeds-CDTAME.pdf*, **10. Oktober 2011**.

[29] CDTECH, *http://www.cdtech.com/techProfilesPDF/TAME-RefC5Feeds-CDETHEROL.pdf*, **10. Oktober 2011**.

[30] CDTECH, *http://www.cdtech.com/techProfilesPDF/Increased_TAME_Ref_*

SteamCrackerC5Feeds-CDISOTAME.pdf, **10. Oktober 2011**.

[31] UOP, *http://www.scribd.com/doc/49535618/Butene-1-production-process*, **11. Oktober 2011**.

[32] Panneman, H. J., *Dissertation*, Groningen, **1995**.

[33] Rohm and Haas, *http://www.rohmhaas.com*, **24. Oktober 2011**.

[34] *http://www.amberlyst.com/literature/Amberlyst_Catalysts_LabProcedures.pdf*, **24. Oktober 2011**.

[35] Gmehling, J.; Kolbe, B., *Thermodynamik*, 2., überarbeitete Auflage, VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1992**.

[36] Thiel, C.; Hoffmann, U., *CIT* **1996**, *68*, 1317-1320.

[37] Liebert, V.; Hector, T.; Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 4412-4419.

[38] Gmehling, J., *Vorlesung: Grundlagen der Technischen Chemie*, Universität Oldenburg, **2010**.

[39] Gmehling, J., *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 731-747.

[40] Renon, H.; Prausnitz, J. M., *AIChE J.* **1968**, *14*, 135-144.

[41] Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M., *AIChE J.* **1975**, *21*, 116-128.

[42] Fredenslund, Aa.; Jones, R. L.; Prausnitz, J. M., *AIChE J.* **1975**, *21*, 1086-1099.

[43] Gmehling, J.; Kolbe, B.; Kleiber, M.; Rarey, J., *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.

[44] Peneloux, A.; Rauzy, E.; Freze, R., *Fluid Phase Equilib.* **1982**, *8*, 7-23.

[45] Twu, C. H.; Coon, J. E.; Cunningham, J. R., *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *105*, 49-59.

[46] Ahlers, J., *Dissertation*, Oldenburg, **2003**.

[47] Westerholt, A., *Masterarbeit*, Oldenburg, **2010**.

[48] Twu, C. H.; Sim, W. D.; Tassone, V., *Chem. Eng. Progr.* **2002**, *98*, 58-65.

[49] Reichardt, C., *ChiuZ* **1981**, *5*, 139-148.

[50] Reichardt, C.; Harbusch-Görnert, E., *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *5*, 721-743.

[51] Reichardt, C., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319-2358.

[52] Gmehling, J.; Fellensiek, J., *Z. Phys. Chem.* **1980**, *122*, 251-254.

[53] Brehm, A., *Praktikumsskript: Kinetik homogener Reaktionen – Formalkinetik*, Universität Oldenburg, **2007**.

[54] Wikipedia, *http://de.wikipedia.org/wiki/Gaschromatographie*, **22.11.2011**.

[55] Krähenbühl, M. A.; Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data* **1994**, *39*, 759-762.

[56] Scholz, E., *Karl Fischer Titration*, Springer-Verlag, Berlin, **1984**.

[57] Hector, T., *Diplomarbeit*, Oldenburg, **2008**.

[58] Evers, E., *Bachelorarbeit*, Oldenburg, **2009**.

[59] Liebert, V., *Diplomarbeit*, Oldenburg, **2007**.

[60] Berje, J., private Mitteilung.

[61] Nelder, J. A.; Mead R., *Comp. J.* **1965**, *7*, 308-313.

[62] Rihko-Struckmann, L. K.; Linnekoski, J. A.; Krause, A. O. I., *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 1030-1035.

[63] *TRC Thermodynamic Tables*, Thermodynamic Research Center, The Texa A&M University System: College Station, TX, **1986**, Vol. V.

[64] Hwang, W-S.; Wu, J-C., *J. Chin. Chem. Soc.* **1994**, *41*, 181-186.

[65] Pääkkönen, P., *Dissertation*, Espoo, **2003**.

[66] Rihko, L. K.; Krause, A. O. I., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1172-1180.

[67] Rihko, L. K.; Kiviranta-Pääkkönen, P.; Krause, A. O. I., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 614-621.

[68] Kiviranta-Pääkkönen, P.; Struckmann, L.; Krause, A. O. I., *Chem. Eng. Technol.* **1998**, *21*, 321-326.

[69] Kiviranta-Pääkkönen, P.; Krause, A. O. I., *Chem. Eng. Technol.* **2003**, *26*, 479-489.

[70] Helfferich, F., *Ion Exchange*, Mc Graw-Hill Book Company Inc., New Yorck, **1962**.

[71] Oktar, N.; Mürtezaoglu, K.; Dogu, T.; Dogu, G., *Can. J. Chem. Eng.* **1999**, *77*, 406-412.

[72] Mathcad 14, **2007**, Mathsoft.

[73] Zhang, T.; Datta, R., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 730-740.

[74] Kitchaiya, P.; Datta, R., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1092-1101.

13 Anhang

Tabelle 13.1: Molenbrüche der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 312,41 K, 670 U/min und 9,95 g Katalysator; Spritze B.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}
0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
60	0,9985	0,0000	0,0000	0,0015
135	0,9975	0,0000	0,0000	0,0025
200	0,9961	0,0000	0,0000	0,0039
315	0,9887	0,0042	0,0010	0,0061
425	0,9840	0,0065	0,0014	0,0081
535	0,9800	0,0085	0,0017	0,0098
615	0,9774	0,0098	0,0019	0,0109
925	0,9670	0,0152	0,0027	0,0151
1225	0,9579	0,0199	0,0034	0,0188
1800	0,9448	0,0266	0,0044	0,0242
2690	0,9272	0,0357	0,0056	0,0315
3600	0,9116	0,0438	0,0067	0,0379
5640	0,8871	0,0558	0,0083	0,0488
7470	0,8695	0,0646	0,0093	0,0566
9720	0,8514	0,0740	0,0103	0,0643
14850	0,8178	0,0922	0,0116	0,0784
18990	0,7951	0,1046	0,0122	0,0881
79140	0,6976	0,1585	0,0119	0,1320
82740	0,6979	0,1584	0,0117	0,1320
86520	0,6951	0,1603	0,0117	0,1329
90120	0,6932	0,1619	0,0117	0,1332
93885	0,6944	0,1609	0,0116	0,1331
97920	0,6922	0,1622	0,0115	0,1341
101970	0,6908	0,1637	0,0115	0,1340
168600	0,6762	0,1702	0,0115	0,1421
173190	0,6819	0,1671	0,0113	0,1397
176400	0,6781	0,1696	0,0114	0,1409
184560	0,6798	0,1686	0,0113	0,1403
187500	0,6777	0,1699	0,0114	0,1410

Tabelle 13.2: Molenbrüche der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 333,15 K, 670 U/min und 9,6 g Katalysator [57].

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}
0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
300	0,9390	0,0232	0,0039	0,0339
360	0,9218	0,0320	0,0048	0,0414
420	0,9030	0,0408	0,0059	0,0503
480	0,8821	0,0508	0,0078	0,0593
600	0,8598	0,0610	0,0092	0,0700
900	0,8102	0,0847	0,0121	0,0930
1200	0,7821	0,0973	0,0136	0,1070
1800	0,7333	0,1206	0,0160	0,1301
2700	0,6915	0,1398	0,0175	0,1512
3600	0,6619	0,1535	0,0184	0,1662
5400	0,6224	0,1721	0,0191	0,1864
7200	0,5971	0,1840	0,0192	0,1997
10800	0,5774	0,1926	0,0185	0,2115
14400	0,5654	0,1983	0,0179	0,2184
18000	0,5536	0,2035	0,0172	0,2257
21600	0,5591	0,2051	0,0170	0,2188
84300	0,5552	0,2102	0,0163	0,2183
98100	0,5424	0,2072	0,0168	0,2336
102600	0,5441	0,2071	0,0176	0,2312

Tabelle 13.3: Molenbrüche der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei 353,15 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator [57].

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}
0	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
120	0,6591	0,1543	0,0218	0,1648
240	0,6008	0,1821	0,0244	0,1927
420	0,5505	0,2064	0,0258	0,2173
600	0,5170	0,2234	0,0262	0,2334
900	0,4801	0,2407	0,0262	0,2530
1200	0,4664	0,2493	0,0247	0,2596
3600	0,4503	0,2503	0,0251	0,2743
5400	0,4312	0,2592	0,0253	0,2843
7200	0,4352	0,2564	0,0252	0,2832
10950	0,4418	0,2522	0,0243	0,2817
14400	0,4413	0,2534	0,0247	0,2806
72000	0,4375	0,2485	0,0253	0,2887

Tabelle 13.4: Molenbrüche der TAME-Synthese ohne Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH = 1:1) bei 316,25 K, 670 U/min und 15,2 g Katalysator; Spritze B.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}
0	0,0000	0,5000	0,0700	0,4300
28410	0,1854	0,4271	0,0225	0,3650
81630	0,4721	0,2784	0,0080	0,2415
86700	0,4964	0,2647	0,0078	0,2311
89760	0,5135	0,2551	0,0077	0,2237
170250	0,6841	0,1628	0,0083	0,1448
173700	0,6843	0,1627	0,0084	0,1446
177540	0,6855	0,1620	0,0084	0,1441
182610	0,6856	0,1621	0,0084	0,1439
185970	0,6892	0,1611	0,0083	0,1414
190320	0,6869	0,1611	0,0084	0,1436
431910	0,6879	0,1607	0,0084	0,1430
442620	0,6881	0,1606	0,0084	0,1429
449940	0,6902	0,1601	0,0083	0,1414
519360	0,6869	0,1611	0,0085	0,1435
530340	0,6879	0,1603	0,0085	0,1433
538980	0,6884	0,1598	0,0085	0,1433
603360	0,6926	0,1526	0,0083	0,1465
620010	0,6887	0,1583	0,0085	0,1445

Tabelle 13.5: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:4) bei 315,65 K, 670 U/min und 10,7 g Katalysator; Spritze A.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	$x_{n\text{-Pentan}}$
0	0,2003	0,0000	0,0000	0,0000	0,7997
300	0,2001	0,0070	0,0000	0,0070	0,7859
420	0,1922	0,0100	0,0000	0,0100	0,7878
600	0,1941	0,0131	0,0000	0,0131	0,7797
780	0,1822	0,0169	0,0020	0,0150	0,7839
1080	0,1770	0,0199	0,0024	0,0176	0,7831
1380	0,1748	0,0218	0,0025	0,0192	0,7817
1980	0,1728	0,0245	0,0028	0,0216	0,7783
2880	0,1687	0,0272	0,0031	0,0241	0,7769
3780	0,1684	0,0295	0,0034	0,0261	0,7726
5580	0,1640	0,0323	0,0035	0,0288	0,7714
7380	0,1609	0,0343	0,0037	0,0306	0,7705
10980	0,1591	0,0371	0,0037	0,0333	0,7668
14580	0,1553	0,0391	0,0038	0,0353	0,7665

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	$x_{n\text{-Pentan}}$
17580	0,1557	0,0402	0,0037	0,0365	0,7639
21180	0,1535	0,0416	0,0038	0,0378	0,7633
25380	0,1543	0,0425	0,0037	0,0387	0,7608
85380	0,1482	0,0480	0,0035	0,0445	0,7558
89580	0,1486	0,0481	0,0035	0,0446	0,7552
93780	0,1478	0,0482	0,0035	0,0447	0,7558
97680	0,1465	0,0484	0,0035	0,0449	0,7567
345000	0,1439	0,0495	0,0035	0,0460	0,7571
348600	0,1417	0,0496	0,0034	0,0461	0,7592

Tabelle 13.6: Molenbrüche der TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH : *n*-Pentan = 1:1:1) bei 312,15 K, 670 U/min und 10,3 g Katalysator; Spritze B.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	$x_{n\text{-Pentan}}$
0	0,0000	0,3376	0,0464	0,2848	0,3312
18795	0,0397	0,3074	0,0382	0,2667	0,3480
23835	0,0516	0,3011	0,0345	0,2609	0,3519
87180	0,1759	0,2342	0,0107	0,1960	0,3832
91500	0,1834	0,2276	0,0102	0,1923	0,3865
95220	0,1893	0,2211	0,0098	0,1896	0,3902
99450	0,1982	0,2171	0,0093	0,1845	0,3909
102960	0,2049	0,2130	0,0089	0,1809	0,3923
109620	0,2137	0,2027	0,0084	0,1761	0,3991
169530	0,3053	0,1365	0,0063	0,1250	0,4269
172860	0,3087	0,1335	0,0063	0,1227	0,4288
176730	0,3126	0,1305	0,0063	0,1201	0,4305
181530	0,3200	0,1270	0,0062	0,1164	0,4304
187425	0,3235	0,1223	0,0063	0,1132	0,4347
191640	0,3273	0,1191	0,0062	0,1108	0,4366
431250	0,3747	0,0865	0,0067	0,0820	0,4501
436140	0,3725	0,0866	0,0068	0,0823	0,4518
441180	0,3756	0,0864	0,0067	0,0819	0,4494
445080	0,3730	0,0867	0,0068	0,0823	0,4512
452880	0,3739	0,0864	0,0068	0,0822	0,4507
516780	0,3743	0,0869	0,0068	0,0820	0,4500
521820	0,3741	0,0864	0,0068	0,0821	0,4506
526680	0,3738	0,0869	0,0068	0,0821	0,4504
535770	0,3729	0,0869	0,0069	0,0822	0,4511
539850	0,3725	0,0871	0,0069	0,0823	0,4512
603480	0,3731	0,0867	0,0068	0,0823	0,4511

Tabelle 13.7: Molenbrüche der TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH : *n*-Pentan = 1:1:2) bei 314,85 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; Spritze B.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	$x_{n\text{-Pentan}}$
0	0,0000	0,2621	0,0350	0,2029	0,5000
1200	0,0013	0,2618	0,0345	0,2032	0,4992
1800	0,0020	0,2614	0,0342	0,2030	0,4994
2850	0,0031	0,2601	0,0338	0,2026	0,5004
3930	0,0042	0,2606	0,0334	0,2018	0,5000
6420	0,0071	0,2571	0,0324	0,2011	0,5023
8790	0,0098	0,2573	0,0313	0,1997	0,5019
12015	0,0134	0,2522	0,0301	0,1988	0,5055
15195	0,0173	0,2502	0,0288	0,1972	0,5065
18255	0,0210	0,2462	0,0277	0,1961	0,5090
21705	0,0251	0,2429	0,0264	0,1945	0,5111
80715	0,0945	0,1843	0,0119	0,1634	0,5459
84270	0,0982	0,1812	0,0114	0,1613	0,5479
88440	0,1023	0,1776	0,0108	0,1589	0,5504
93720	0,1083	0,1730	0,0101	0,1559	0,5527
97590	0,1129	0,1693	0,0097	0,1536	0,5545
101340	0,1166	0,1659	0,0093	0,1514	0,5568
104130	0,1194	0,1633	0,0090	0,1498	0,5584
168930	0,1793	0,1157	0,0055	0,1137	0,5858
172560	0,1793	0,1143	0,0054	0,1120	0,5890
177210	0,1854	0,1105	0,0054	0,1094	0,5893
514620	0,2672	0,0526	0,0051	0,0592	0,6159
519360	0,2658	0,0528	0,0051	0,0593	0,6170
525000	0,2664	0,0522	0,0050	0,0593	0,6171
528780	0,2654	0,0525	0,0051	0,0593	0,6177
537780	0,2633	0,0530	0,0051	0,0594	0,6192
599910	0,2633	0,0528	0,0051	0,0595	0,6193
1205880	0,2610	0,0529	0,0051	0,0597	0,6213

Tabelle 13.8: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:1) bei 312,54 K, 670 U/min und 11,8 g Katalysator; Spritze B.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	x_{THF}
0	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5000
60	0,4913	0,0000	0,0000	0,0008	0,5079
190	0,4879	0,0000	0,0000	0,0019	0,5102
360	0,4873	0,0000	0,0000	0,0029	0,5098
600	0,4931	0,0047	0,0006	0,0043	0,4973
930	0,4898	0,0074	0,0013	0,0064	0,4951
1830	0,4731	0,0140	0,0023	0,0119	0,4987
2880	0,4604	0,0207	0,0034	0,0174	0,4981
3900	0,4538	0,0263	0,0041	0,0220	0,4938
5940	0,4382	0,0364	0,0054	0,0303	0,4897
7710	0,4278	0,0439	0,0062	0,0365	0,4856
11250	0,4092	0,0563	0,0074	0,0476	0,4795
14460	0,3942	0,0668	0,0080	0,0563	0,4747
17700	0,3828	0,0755	0,0084	0,0634	0,4699
22470	0,3694	0,0854	0,0086	0,0716	0,4650
82080	0,3266	0,1168	0,0081	0,0978	0,4507
86100	0,3259	0,1173	0,0082	0,0982	0,4504
89520	0,3254	0,1179	0,0081	0,0986	0,4500
94800	0,3257	0,1184	0,0081	0,0983	0,4495
98340	0,3259	0,1187	0,0081	0,0984	0,4489
101760	0,3259	0,1191	0,0080	0,0983	0,4487
104520	0,3259	0,1191	0,0080	0,0983	0,4487
108600	0,3216	0,1188	0,0083	0,1010	0,4503
168000	0,3209	0,1200	0,0082	0,1015	0,4494
171420	0,3208	0,1203	0,0082	0,1016	0,4491
175500	0,3218	0,1201	0,0081	0,1009	0,4491
180600	0,3218	0,1203	0,0082	0,1009	0,4488
184080	0,3225	0,1202	0,0081	0,1007	0,4485
187980	0,3225	0,1204	0,0081	0,1007	0,4483
191460	0,3205	0,1196	0,0082	0,1020	0,4497
428460	0,3203	0,1198	0,0082	0,1028	0,4489
432360	0,3220	0,1193	0,0082	0,1018	0,4487
435780	0,3206	0,1206	0,0082	0,1025	0,4481
439560	0,3221	0,1201	0,0082	0,1017	0,4479
443760	0,3219	0,1202	0,0082	0,1018	0,4479
448560	0,3231	0,1198	0,0081	0,1011	0,4479
513660	0,3207	0,1191	0,0083	0,1030	0,4489
519120	0,3211	0,1194	0,0082	0,1026	0,4487

Tabelle 13.9: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:4) bei 312,40 K, 670 U/min und 10,6 g Katalysator; Spritze B.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	x_{THF}
0	0,2000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8000
60	0,1953	0,0000	0,0000	0,0000	0,8047
135	0,1954	0,0000	0,0000	0,0000	0,8046
260	0,1952	0,0000	0,0000	0,0006	0,8042
380	0,1965	0,0000	0,0000	0,0009	0,8026
545	0,1948	0,0000	0,0000	0,0013	0,8039
885	0,1942	0,0000	0,0000	0,0020	0,8038
1230	0,1924	0,0037	0,0000	0,0028	0,8011
1800	0,1902	0,0054	0,0009	0,0042	0,7993
2720	0,1876	0,0080	0,0012	0,0061	0,7971
3630	0,1849	0,0107	0,0016	0,0081	0,7947
5400	0,1792	0,0156	0,0022	0,0120	0,7910
7440	0,1732	0,0210	0,0028	0,0161	0,7869
10860	0,1618	0,0288	0,0035	0,0227	0,7832
14580	0,1532	0,0364	0,0040	0,0289	0,7775
17640	0,1474	0,0418	0,0043	0,0333	0,7732
21450	0,1415	0,0471	0,0044	0,0375	0,7695
84000	0,1135	0,0716	0,0048	0,0581	0,7520
88260	0,1133	0,0718	0,0048	0,0582	0,7519
91020	0,1136	0,0719	0,0047	0,0578	0,7520
96360	0,1132	0,0723	0,0047	0,0582	0,7516
100800	0,1132	0,0731	0,0047	0,0580	0,7510
104520	0,1124	0,0730	0,0048	0,0586	0,7512
108210	0,1132	0,0728	0,0047	0,0578	0,7515
168870	0,1120	0,0728	0,0048	0,0590	0,7514
173130	0,1107	0,0726	0,0048	0,0602	0,7517
176460	0,1111	0,0724	0,0048	0,0598	0,7519
180270	0,1111	0,0726	0,0048	0,0597	0,7518
183750	0,1110	0,0728	0,0048	0,0598	0,7516
187170	0,1111	0,0729	0,0048	0,0597	0,7515
191940	0,1114	0,0727	0,0048	0,0594	0,7517
195360	0,1116	0,0727	0,0048	0,0593	0,7516
254940	0,1113	0,0727	0,0048	0,0595	0,7517
263160	0,1115	0,0726	0,0048	0,0594	0,7517

Tabelle 13.10: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1) bei 312,71 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator; Spritze B.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	x_{Benzol}
0	0,4996	0,0000	0,0000	0,0000	0,5004
30	0,4923	0,0000	0,0000	0,0007	0,5070
90	0,4917	0,0000	0,0000	0,0012	0,5071
160	0,4907	0,0000	0,0000	0,0019	0,5074
230	0,4894	0,0000	0,0000	0,0030	0,5076
300	0,4883	0,0000	0,0000	0,0041	0,5076
420	0,4870	0,0000	0,0003	0,0055	0,5072
600	0,4799	0,0074	0,0014	0,0085	0,5028
900	0,4744	0,0110	0,0019	0,0116	0,5011
1200	0,4696	0,0141	0,0024	0,0143	0,4996
1800	0,4629	0,0190	0,0030	0,0184	0,4967
2580	0,4559	0,0236	0,0037	0,0228	0,4940
3690	0,4469	0,0292	0,0045	0,0279	0,4915
6105	0,4330	0,0377	0,0054	0,0357	0,4882
8220	0,4239	0,0433	0,0059	0,0410	0,4859
11520	0,4124	0,0507	0,0065	0,0477	0,4827
15030	0,4034	0,0569	0,0067	0,0531	0,4799
18690	0,3930	0,0640	0,0071	0,0591	0,4768
21765	0,3884	0,0672	0,0070	0,0619	0,4755
82500	0,3615	0,0858	0,0065	0,0789	0,4673
87210	0,3603	0,0864	0,0065	0,0796	0,4672
90810	0,3584	0,0879	0,0066	0,0807	0,4664
94050	0,3586	0,0878	0,0066	0,0806	0,4664
97260	0,3582	0,0875	0,0066	0,0809	0,4668
101160	0,3585	0,0872	0,0065	0,0809	0,4669
105090	0,3559	0,0893	0,0066	0,0821	0,4661
108060	0,3571	0,0885	0,0066	0,0814	0,4664
170610	0,3575	0,0883	0,0065	0,0813	0,4664
173430	0,3564	0,0896	0,0065	0,0818	0,4657
177240	0,3568	0,0889	0,0065	0,0817	0,4661
183960	0,3578	0,0882	0,0065	0,0811	0,4664
189930	0,3584	0,0878	0,0064	0,0809	0,4665

Tabelle 13.11: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:4) bei 312,07 K, 670 U/min und 10,4 g Katalysator; Spritze B.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	x_{Benzol}
0	0,1990	0,0000	0,0000	0,0000	0,8010
50	0,1925	0,0000	0,0010	0,0010	0,8055
125	0,1908	0,0000	0,0022	0,0020	0,8050
290	0,1880	0,0000	0,0006	0,0044	0,8070
365	0,1850	0,0037	0,0009	0,0063	0,8041
480	0,1835	0,0049	0,0011	0,0076	0,8029
635	0,1806	0,0067	0,0013	0,0095	0,8019
910	0,1773	0,0090	0,0017	0,0119	0,8001
1230	0,1749	0,0107	0,0019	0,0138	0,7987
1800	0,1705	0,0137	0,0023	0,0168	0,7967
2670	0,1666	0,0166	0,0026	0,0197	0,7945
4020	0,1621	0,0202	0,0029	0,0231	0,7917
6060	0,1581	0,0232	0,0031	0,0259	0,7897
16020	0,1476	0,0315	0,0033	0,0337	0,7839
81930	0,1375	0,0373	0,0031	0,0391	0,7830
86070	0,1345	0,0366	0,0031	0,0389	0,7869
89925	0,1404	0,0375	0,0031	0,0394	0,7796
93000	0,1405	0,0373	0,0031	0,0395	0,7796
96690	0,1407	0,0369	0,0031	0,0393	0,7800
100980	0,1405	0,0374	0,0031	0,0395	0,7795
168000	0,1396	0,0378	0,0032	0,0402	0,7792
170580	0,1397	0,0377	0,0032	0,0400	0,7794
178380	0,1397	0,0376	0,0032	0,0399	0,7796
183420	0,1398	0,0378	0,0032	0,0400	0,7792
187680	0,1400	0,0375	0,0031	0,0398	0,7796

Tabelle 13.12: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1) bei 311,95 K, 670 U/min und 10,2 g Katalysator; Spritze C.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	x_{Aceton}
0	0,5001	0,0000	0,0000	0,0000	0,4999
60	0,5023	0,0000	0,0000	0,0024	0,4953
150	0,5081	0,0000	0,0000	0,0025	0,4894
310	0,4815	0,0039	0,0009	0,0048	0,5089
450	0,4764	0,0065	0,0013	0,0066	0,5092
600	0,4755	0,0092	0,0018	0,0086	0,5049
920	0,4752	0,0147	0,0027	0,0126	0,4948
1270	0,4673	0,0208	0,0036	0,0171	0,4912
1650	0,4562	0,0269	0,0045	0,0218	0,4906
1965	0,4528	0,0315	0,0050	0,0255	0,4852
2985	0,4362	0,0431	0,0063	0,0349	0,4795
3885	0,4248	0,0508	0,0071	0,0412	0,4761
5670	0,4047	0,0660	0,0091	0,0531	0,4671
7575	0,3870	0,0741	0,0095	0,0601	0,4693
11235	0,3712	0,0855	0,0098	0,0702	0,4633
14880	0,3607	0,0931	0,0100	0,0771	0,4591
18450	0,3528	0,0989	0,0100	0,0824	0,4559
22290	0,3454	0,1031	0,0100	0,0863	0,4552
84630	0,3241	0,1240	0,0096	0,1074	0,4349
87930	0,3230	0,1251	0,0096	0,1084	0,4339
91455	0,3239	0,1255	0,0096	0,1089	0,4321
94560	0,3231	0,1259	0,0096	0,1094	0,4320
98040	0,3220	0,1258	0,0095	0,1094	0,4333
101820	0,3251	0,1242	0,0099	0,1079	0,4329
105420	0,3246	0,1252	0,0097	0,1090	0,4315
109500	0,3246	0,1257	0,0097	0,1097	0,4303
171090	0,3254	0,1286	0,0096	0,1137	0,4227
174660	0,3249	0,1296	0,0097	0,1145	0,4213
177120	0,3260	0,1296	0,0096	0,1146	0,4202
180135	0,3268	0,1298	0,0096	0,1150	0,4188
184500	0,3262	0,1298	0,0096	0,1151	0,4193
188910	0,3256	0,1299	0,0096	0,1152	0,4197
192180	0,3247	0,1301	0,0095	0,1155	0,4202

Tabelle 13.13: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:4) bei 312,27 K, 670 U/min und 9 g Katalysator; Spritze C.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	x_{Aceton}
0	0,1999	0,0000	0,0000	0,0000	0,8001
420	0,1786	0,0102	0,0017	0,0073	0,8022
600	0,1757	0,0138	0,0021	0,0099	0,7985
960	0,1687	0,0195	0,0027	0,0142	0,7949
1320	0,1632	0,0240	0,0031	0,0177	0,7920
1800	0,1588	0,0286	0,0036	0,0212	0,7878
2970	0,1478	0,0362	0,0043	0,0272	0,7845
3960	0,1411	0,0418	0,0047	0,0316	0,7808
5850	0,1362	0,0485	0,0050	0,0369	0,7734
9630	0,1273	0,0555	0,0051	0,0466	0,7655
13350	0,1249	0,0614	0,0057	0,0503	0,7577
17190	0,1194	0,0644	0,0056	0,0549	0,7557
20520	0,1148	0,0652	0,0054	0,0562	0,7584
81780	0,1076	0,0740	0,0053	0,0666	0,7465
85620	0,1061	0,0758	0,0053	0,0689	0,7439
88890	0,1061	0,0766	0,0053	0,0697	0,7423
94470	0,1078	0,0776	0,0053	0,0709	0,7384
98400	0,1075	0,0777	0,0054	0,0710	0,7384
101940	0,1081	0,0788	0,0054	0,0721	0,7356
106170	0,1091	0,0794	0,0054	0,0729	0,7332
169500	0,1101	0,0807	0,0056	0,0751	0,7285
173040	0,1087	0,0805	0,0055	0,0754	0,7299
176940	0,1078	0,0804	0,0054	0,0755	0,7309
181320	0,1076	0,0803	0,0054	0,0754	0,7313
185340	0,1081	0,0813	0,0054	0,0764	0,7288
188580	0,1069	0,0808	0,0053	0,0761	0,7309

Tabelle 13.14: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:1) bei 312,10 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; Spritze C.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	$x_{Cyclohexan}$
0	0,5001	0,0000	0,0000	0,0000	0,4999
1200	0,4946	0,0323	0,0041	0,0276	0,4414
1860	0,4857	0,0384	0,0049	0,0327	0,4383
2910	0,4751	0,0450	0,0057	0,0384	0,4358
4515	0,4651	0,0518	0,0064	0,0444	0,4323
5970	0,4581	0,0565	0,0068	0,0486	0,4300
10320	0,4421	0,0657	0,0075	0,0570	0,4277
13950	0,4354	0,0710	0,0078	0,0618	0,4240
17940	0,4293	0,0752	0,0080	0,0658	0,4217
21960	0,4252	0,0781	0,0080	0,0686	0,4201
83880	0,3981	0,0958	0,0076	0,0863	0,4122
87600	0,3971	0,0964	0,0075	0,0870	0,4120
90960	0,3970	0,0965	0,0075	0,0871	0,4119
94590	0,3970	0,0965	0,0075	0,0872	0,4118
99120	0,3955	0,0971	0,0075	0,0877	0,4122
101910	0,3954	0,0972	0,0075	0,0878	0,4121
105930	0,3953	0,0974	0,0074	0,0880	0,4119
108360	0,3936	0,0974	0,0073	0,0882	0,4135
170460	0,3895	0,1008	0,0074	0,0914	0,4109
174630	0,3885	0,1015	0,0074	0,0921	0,4105
178170	0,3885	0,1015	0,0074	0,0920	0,4106
182040	0,3890	0,1012	0,0074	0,0918	0,4106
186330	0,3894	0,1011	0,0074	0,0917	0,4104
190350	0,3897	0,1009	0,0074	0,0916	0,4104
193950	0,3895	0,1011	0,0074	0,0917	0,4103

Tabelle 13.15: Molenbrüche der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:4) bei 311,45 K, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; Spritze C.

Messzeit [s]	x_{TAME}	x_{MeOH}	x_{2M1B}	x_{2M2B}	$x_{Cyclohexan}$
0	0,2000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8000
1950	0,1983	0,0238	0,0028	0,0213	0,7538
3060	0,1945	0,0274	0,0032	0,0245	0,7504
4680	0,1906	0,0308	0,0035	0,0276	0,7475
6525	0,1872	0,0331	0,0037	0,0297	0,7463
9735	0,1811	0,0373	0,0040	0,0337	0,7439
13170	0,1786	0,0395	0,0041	0,0358	0,7420
16440	0,1773	0,0409	0,0041	0,0372	0,7405
19680	0,1760	0,0421	0,0041	0,0384	0,7394
23670	0,1746	0,0431	0,0041	0,0395	0,7387
83790	0,1680	0,0483	0,0038	0,0450	0,7349
87135	0,1674	0,0488	0,0038	0,0455	0,7345
91230	0,1673	0,0488	0,0038	0,0455	0,7346
94680	0,1674	0,0487	0,0037	0,0455	0,7347
98460	0,1672	0,0487	0,0037	0,0455	0,7349
102270	0,1671	0,0489	0,0037	0,0456	0,7347
105780	0,1671	0,0487	0,0037	0,0455	0,7350
109680	0,1660	0,0496	0,0037	0,0463	0,7344
170880	0,1655	0,0500	0,0037	0,0468	0,7340
174750	0,1656	0,0500	0,0037	0,0468	0,7339
177570	0,1658	0,0498	0,0037	0,0466	0,7341
182640	0,1658	0,0498	0,0037	0,0466	0,7341
186450	0,1659	0,0497	0,0037	0,0465	0,7342
190050	0,1658	0,0497	0,0037	0,0465	0,7343
193230	0,1658	0,0496	0,0037	0,0464	0,7345

Die Gleichgewichtsumsätze X_{MeOH} in den folgenden Tabellen 13.16 bis 13.30 sind bereits auf die Synthese von TAME, analog der Gl. (5.15), umgerechnet worden.

Tabelle 13.16: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 9,95 g Katalysator; Spritze B.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	X_{MeOH}
312,41	0,1694	1,0000	0,7961
313,15	0,1676	1,0000	0,7987
323,15	0,1741	1,0000	0,7892
323,15	0,1932	1,0000	0,7605
332,05	0,2282	1,0000	0,7043
333,15	0,2085	1,0000	0,7366
333,15	0,2243	1,0000	0,7108
343,15	0,2410	1,0000	0,6825
343,15	0,2433	1,0000	0,6785
351,44	0,2884	1,0000	0,5947
353,15	0,2732	1,0000	0,6241
353,15	0,2743	1,0000	0,6220

Tabelle 13.17: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Synthese ohne Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH = 1:1) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 15,2 g Katalysator; Spritze B.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{Isoamylen,0}$	$n_{MeOH,0}$	X_{MeOH}
316,25	0,1569	1,0000	1,0000	0,8139
335,05	0,2071	1,0000	1,0000	0,7388
353,55	0,2477	1,0000	1,0000	0,6707

Tabelle 13.18: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:4) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,7 g Katalysator; Spritze A.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{n\text{-Pentan},0}$	X_{MeOH}
315,65	0,0492	1,0000	3,9927	0,7416
325,45	0,0586	1,0000	3,9927	0,6892
335,55	0,0697	1,0000	3,9927	0,6259
345,25	0,0846	1,0000	3,9927	0,5386
354,88	0,0987	1,0000	3,9927	0,4533

Tabelle 13.19: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH : *n*-Pentan = 1:1:1) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,3 g Katalysator; Spritze B.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{Isoamylen,0}$	$n_{MeOH,0}$	$n_{n\text{-}Pentan,0}$	X_{MeOH}
312,15	0,0869	0,9812	1,0000	0,9811	0,8132
321,05	0,0963	0,9812	1,0000	0,9811	0,7909
328,75	0,1166	0,9812	1,0000	0,9811	0,7410
346,45	0,1279	0,9812	1,0000	0,9811	0,7122

Tabelle 13.20: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:1) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 11,8 g Katalysator; Spritze B.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{THF,0}$	X_{MeOH}
312,54	0,1194	1,0000	1,0000	0,7288
322,14	0,1397	1,0000	1,0000	0,6752
332,04	0,1583	1,0000	1,0000	0,6239
342,03	0,1748	1,0000	1,0000	0,5763
351,59	0,1964	1,0000	1,0000	0,5112

Tabelle 13.21: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:4) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,6 g Katalysator; Spritze B.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{THF,0}$	X_{MeOH}
312,40	0,0727	1,0000	3,9996	0,6080
322,24	0,0819	1,0000	3,9996	0,5540
332,00	0,0880	1,0000	3,9996	0,5176
341,99	0,0969	1,0000	3,9996	0,4636
352,00	0,1064	1,0000	3,9996	0,4047

Tabelle 13.22: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,4 g Katalysator; Spritze B.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{Benzol,0}$	X_{MeOH}
312,71	0,0883	1,0000	1,0017	0,8061
321,94	0,1045	1,0000	1,0017	0,7664
331,65	0,1283	1,0000	1,0017	0,7054
341,53	0,1477	1,0000	1,0017	0,6531
351,34	0,1688	1,0000	1,0017	0,5935

Tabelle 13.23: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:4) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,4 g Katalysator; Spritze B.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{Benzol,0}$	X_{MeOH}
312,07	0,0376	1,0000	4,0249	0,8037
321,91	0,0461	1,0000	4,0249	0,7572
331,72	0,0558	1,0000	4,0249	0,7030
341,45	0,0655	1,0000	4,0249	0,6478
351,35	0,0766	1,0000	4,0249	0,5832

Tabelle 13.24: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,2 g Katalysator; Spritze C.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{Aceton,0}$	X_{MeOH}
311,95	0,1299	1,0000	0,9997	0,7015
322,01	0,1533	1,0000	0,9997	0,6379
331,34	0,1807	1,0000	0,9997	0,5590
341,48	0,1870	1,0000	0,9997	0,5400
352,25	0,2050	1,0000	0,9997	0,4844

Tabelle 13.25: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:4) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 9 g Katalysator; Spritze C.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{Aceton,0}$	X_{MeOH}
312,27	0,0808	1,0000	4,0017	0,5603
321,72	0,0901	1,0000	4,0017	0,5047
331,64	0,0988	1,0000	4,0017	0,4517
341,95	0,1102	1,0000	4,0017	0,3805
351,58	0,1196	1,0000	4,0017	0,3205

Tabelle 13.26: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:1) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; Spritze C.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{Cyclohexan,0}$	X_{MeOH}
312,10	0,1010	1,0000	0,9995	0,7754
321,94	0,1230	1,0000	0,9995	0,7196
332,09	0,1398	1,0000	0,9995	0,6750
342,20	0,1661	1,0000	0,9995	0,6017
351,84	0,1903	1,0000	0,9995	0,5301

Tabelle 13.27: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:4) bei verschiedenen Temperaturen, 670 U/min und 10,1 g Katalysator; Spritze C.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{Cyclohexan,0}$	X_{MeOH}
311,45	0,0497	1,0000	3,9994	0,7385
321,45	0,0596	1,0000	3,9994	0,6832
333,02	0,0732	1,0000	3,9994	0,6051
342,42	0,0861	1,0000	3,9994	0,5290
352,11	0,1050	1,0000	3,9994	0,4135

Tabelle 13.28: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen, homogen katalysiert mit PTSA; Spritze C.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	X_{MeOH}
323,15	0,1982	1,0000	0,7528
334,35	0,2435	1,0000	0,6781
352,25	0,2916	1,0000	0,5884

Tabelle 13.29: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1) bei verschiedenen Temperaturen, homogen katalysiert mit PTSA; Spritze C.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{Benzol,0}$	X_{MeOH}
313,15	0,1189	1,0000	1,0006	0,7301
333,15	0,1427	1,0000	1,0006	0,6670
353,15	0,1653	1,0000	1,0006	0,6038

Tabelle 13.30: Erforderliche Größen zur Bestimmung des Gleichgewichtsumsatzes der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1) bei verschiedenen Temperaturen, homogen katalysiert mit PTSA; Spritze C.

T [K]	$x_{MeOH,e}$	$n_{TAME,0}$	$n_{Aceton,0}$	X_{MeOH}
322,95	0,1603	1,0000	0,9884	0,6204
334,35	0,1833	1,0000	0,9884	0,5536
352,25	0,2215	1,0000	0,9884	0,4344

Tabelle 13.31: Haupt- und Untergruppen sowie R- und Q-Werte des mod. UNIFAC (Do)-Modells [6].

Nr.	Hauptgruppe	Nr.	Untergruppe	R	Q
1	CH_2	1	CH_3	0,6325	1,0608
		2	CH_2	0,6325	0,7081
		4	C	0,6325	0,0000
2	C=C	7	CH_2=C	1,2832	1,2489
		8	CH=C	1,2832	0,8962
3	ACH	9	ACH	0,3763	0,4321
6	CH_3OH	15	CH_3OH	0,8585	0,9938
9	CH_2CO	18	CH_3CO	1,5099	1,5352
13	CH_2O	24	OCH_3	1,1434	1,6022
42	CY-CH_2	78	CY-CH_2	0,7136	0,8635
43	CY-CH_2O	27	THF	1,7023	1,8784

Tabelle 13.32: Verwendete Gruppenwechselwirkungsparameter des mod. UNIFAC (Do)-Modells [6].

HG (n)	HG (m)	a_{nm} [K]	b_{nm} [-]	c_{nm} [K^{-1}]	a_{mn} [K]	b_{mn} [-]	c_{mn} [K^{-1}]
1	2	189,66	-0,2723	-	-95,418	0,0617	-
1	3	114,20	0,0933	-	16,070	-0,2998	-
1	6	2409,4	-3,0099	-	82,593	-0,4858	-
1	9	488,98	0,0292	-	226,94	-0,8893	-
1	13	233,10	-0,3155	-	-9,6540	-0,0324	-
1	42	-117,10	0,5481	$-9{,}8\cdot10^{-4}$	170,90	-0,8062	$1{,}291\cdot10^{-3}$
1	43	79,507	0,7089	$-2{,}0983\cdot10^{-3}$	186,71	-1,3546	$2{,}4016\cdot10^{-3}$
2	3	174,10	-0,5886	-	-157,20	0,6166	-
2	6	-628,07	10,000	$-1{,}4972\cdot10^{-2}$	-96,297	0,6304	$-1{,}8\cdot10^{-3}$
2	9	224,77	0,6990	-	79,731	-0,6967	-
2	13	28,501	0,4398	-	11,159	-0,3674	-
2	42	2,4060	-0,1882	-	60,200	0,1565	-
2	43	-322,10	-0,2037	$4{,}517\cdot10^{-3}$	1182,6	-5,0000	$3{,}7455\cdot10^{-3}$
3	6	1604,3	-2,0299	-	13,733	-0,1177	-
3	13	-87,080	-0,1859	-	179,00	0,0562	-
6	9	159,96	-0,6256	-	312,18	-0,2127	-
6	13	-87,480	-0,5522	-	475,20	0,1198	-
6	42	68,972	-0,4200	-	2540,7	-3,5236	-
6	43	-308,70	1,7454	$-3{,}35\cdot10^{-3}$	952,24	-3,3287	$5{,}3598\cdot10^{-3}$
9	13	148,59	-1,8382	$1{,}5\cdot10^{-3}$	196,91	0,1258	$2{,}5\cdot10^{-3}$
13	42	397,00	-1,3790	-	-214,10	1,1340	-
13	43	-685,32	3,7403	$-5{,}26\cdot10^{-3}$	808,42	-4,6524	$6{,}561\cdot10^{-3}$
42	43	242,49	-0,0383	-	20,834	-0,3472	-

Tabelle 13.33: Molare Volumina der reinen Komponenten bei 298,15 K.

Komponente	**v [cm^3 mol^{-1}]**
MeOH	40,73
TAME	133,44
2M1B	107,83
2M2B	105,89
n-Pentan	116,11
THF	81,55
Benzol	89,41
Aceton	74,04
Cyclohexan	108,75

Tabelle 13.34: VLE Aceton (1) – TAME (2) bei 49,3 °C mittels Headspace-Gaschromatographie.

x_{Aceton}	y_{Aceton}
0,9503	0,9627
0,9000	0,9303
0,8002	0,8734
0,6996	0,8272
0,5998	0,7809
0,5010	0,7288
0,3999	0,6776
0,3027	0,6108
0,1983	0,5138
0,1006	0,3639
0,0504	0,2268

Tabelle 13.35: VLE Benzol (1) – TAME (2) bei 49,4 °C und 68,2 °C mittels Headspace-Gaschromatographie.

49,4 °C		68,2 °C	
x_{Benzol}	y_{Benzol}	x_{Benzol}	y_{Benzol}
0,9504	0,9562	0,9504	0,9561
0,9001	0,9124	0,9001	0,9129
0,8003	0,8276	0,8003	0,8269
0,7002	0,7420	0,7002	0,7403
0,6002	0,6537	0,6002	0,6500
0,5002	0,5598	0,5002	0,5565
0,4000	0,4606	0,4000	0,4584
0,2998	0,3566	0,2998	0,3545
0,1997	0,2436	0,1997	0,2431
0,0997	0,1249	0,0997	0,1250
0,0507	0,0640	0,0507	0,0647

Tabelle 13.36: Ermittelte Sättigungsdampfdrücke der reinen Komponenten mit Hilfe der DIPPR 101 Dampfdruckgleichung [6].

Komponente	Temperatur [°C]	P_i^S [kPa]
TAME	49,3	28,50
	49,4	28,61
	68,2	56,65
Benzol	49,4	35,25
	68,2	69,13
Aceton	49,3	79,49

Tabelle 13.37: Wechselwirkungsparameter des Wilson-Modells für die verschiedenen binären Systeme.

Komponente		Wechselwirkungsparameter		Zielfunktion
1	2	$\Delta\lambda_{12}$ [cal mol^{-1}]	$\Delta\lambda_{21}$ [cal mol^{-1}]	F
MeOH	TAME	1465,0	-361,89	1,5812E-02
MeOH	2M2B	2450,0	74,971	8,2977E-02
MeOH	2M1B	1766,3	430,44	4,9386E-02
MeOH	*n*-Pentan	2027,4	616,61	6,7485E-02
MeOH	THF	681,51	-79,750	4,3863E-03
MeOH	Benzol	1756,1	157,62	1,0358E-02
MeOH	Aceton	418,78	96,969	2,4616E-02
MeOH	Cyclohexan	1187,1	374,10	[35]
TAME	2M2B	-280,62	408,06	6,4899E-03
TAME	2M1B	300,80	-171,69	6,3885E-04
TAME	*n*-Pentan	91,016	85,818	1,1049E-03
TAME	THF	-545,17	653,52	1,3213E-03

Komponente		Wechselwirkungsparameter		Zielfunktion
1	**2**	**$\Delta\lambda_{12}$ [cal mol^{-1}]**	**$\Delta\lambda_{21}$ [cal mol^{-1}]**	**F**
TAME	Benzol	167,30	62,369	7,7566E-03
TAME	Aceton	-93,424	647,38	4,1545E-04
TAME	Cyclohexan	66,304	171,34	3,5791E-02
2M2B	2M1B	434,97	-310,57	6,6593E-04
2M2B	*n*-Pentan	-115,94	285,64	1,6608E-04
2M2B	THF	-181,23	440,41	1,0794E-03
2M2B	Benzol	205,76	88,888	1,7483E-02
2M2B	Aceton	27,616	790,88	3,7546E-03
2M2B	Cyclohexan	10,956	61,974	3,7137E-03
2M1B	*n*-Pentan	147,30	-54,054	1,3087E-04
2M1B	THF	118,56	87,041	3,7362E-02
2M1B	Benzol	218,21	68,442	1,4760E-02
2M1B	Aceton	137,46	837,59	2,2966E-05
2M1B	Cyclohexan	18,036	83,647	3,5627E-03

Tabelle 13.38: Verwendete Reinstoffdaten für VTPR GC-EOS [6].

Komponente	DDB Nr.	T_{kr} [K]	P_{kr} [kPa]	L	M	N
MeOH	110	512,20	8095,9	1,2598	1,1520	0,9308
TAME	876	534,00	3113,7	1,0995	1,0214	0,7354
2M1B	264	465,00	3445,1	0,4076	0,8100	1,3456
2M2B	263	470,00	3445,1	0,8982	0,9975	0,8858
n-Pentan	134	469,7	3369,1	0,4207	0,8303	1,4157
THF	159	540,20	5187,8	0,6554	0,8654	0,9779
Benzol	31	562,10	4894,0	0,6525	0,8328	0,9233
Aceton	4	508,10	4701,5	1,1562	1,0534	0,6907
Cyclohexan	50	553,80	4080,4	0,9917	0,9215	0,6575

Tabelle 13.39: Neu angepasste Gruppenwechselwirkungsparameter der VTPR GC-EOS.

HG (n)	HG (m)	a_{nm} [K]	b_{nm} [-]	c_{nm} [K^{-1}]	a_{mn} [K]	b_{mn} [-]	c_{mn} [K^{-1}]
6	42	53,295	-0,5284	-	2068,9	-1,3362	-
13	42	-44,810	-0,1010	-	348,80	-0,1170	-
1	43	311,69	0,1405	-	3,8065	-0,4508	-
2	43	20,428	-0,2655	-	181,85	-0,0039	-
6	43	0,4486	-0,2407	9,129E-05	1080,6	-4,2382	6,6638E-03
13	43	-157,07	-	-	340,88	-	-
42	43	282,48	0,2503	-	31,776	-0,5640	-

Tabelle 13.40: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel.

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
312,41	0,6785	0,1694	0,0114	0,1407	351,34	28,47	12,34
313,15	0,6582	0,1676	0,0110	0,1632	357,02	24,06	14,84
323,15	0,6094	0,1741	0,0155	0,2010	225,82	17,41	12,97
323,15	0,6115	0,1932	0,0141	0,1812	224,48	17,47	12,85
332,05	0,5643	0,2282	0,0181	0,1894	136,62	13,06	10,46
333,15	0,5489	0,2085	0,0189	0,2237	139,29	11,77	11,84
333,15	0,5517	0,2243	0,0176	0,2064	139,75	11,92	11,73
343,15	0,4891	0,2410	0,0221	0,2478	91,83	8,19	11,21
343,15	0,4973	0,2433	0,0216	0,2378	94,63	8,60	11,01
351,44	0,4479	0,2884	0,0266	0,2371	58,39	6,55	8,91
353,15	0,4477	0,2732	0,0249	0,2542	65,81	6,45	10,21
353,15	0,4218	0,2743	0,0256	0,2783	60,07	5,53	10,87

Tabelle 13.41: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel.

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,41	1,047	2,843	1,149	1,341	0,32	0,27	1,17
313,15	1,045	2,892	1,143	1,325	0,32	0,27	1,16
323,15	1,042	2,848	1,143	1,309	0,32	0,28	1,15
323,15	1,054	2,656	1,170	1,348	0,34	0,29	1,15
332,05	1,070	2,396	1,211	1,393	0,37	0,32	1,15
333,15	1,055	2,569	1,180	1,343	0,35	0,31	1,14
333,15	1,066	2,438	1,203	1,377	0,36	0,32	1,14
343,15	1,068	2,360	1,215	1,375	0,37	0,33	1,13
343,15	1,070	2,335	1,220	1,384	0,38	0,33	1,13
351,44	1,095	2,090	1,282	1,453	0,41	0,36	1,13
353,15	1,082	2,174	1,255	1,417	0,40	0,35	1,13
353,15	1,080	2,193	1,253	1,407	0,39	0,35	1,12

Tabelle 13.42: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel.

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,41	1,031	2,790	1,198	1,231	0,31	0,30	1,03
313,15	1,026	2,842	1,194	1,226	0,30	0,29	1,03
323,15	1,019	2,815	1,194	1,224	0,30	0,30	1,03
323,15	1,031	2,635	1,223	1,255	0,32	0,31	1,03
332,05	1,042	2,397	1,268	1,300	0,34	0,33	1,03
333,15	1,025	2,563	1,235	1,264	0,32	0,32	1,02
333,15	1,036	2,439	1,260	1,291	0,34	0,33	1,02
343,15	1,029	2,370	1,272	1,301	0,34	0,33	1,02
343,15	1,032	2,344	1,277	1,306	0,34	0,34	1,02
351,44	1,049	2,111	1,340	1,371	0,37	0,36	1,02
353,15	1,036	2,189	1,311	1,340	0,36	0,35	1,02
353,15	1,029	2,213	1,310	1,339	0,35	0,35	1,02

Tabelle 13.43: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Synthese ohne Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH = 1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
316,25	0,6899	0,1569	0,0084	0,1448	523,46	30,37	17,24
335,05	0,5851	0,2071	0,0135	0,1943	209,27	14,54	14,39
353,55	0,4535	0,2477	0,0226	0,2762	81,01	6,63	12,22

Tabelle 13.44: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Synthese ohne Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
316,25	1,039	2,942	1,133	1,318	0,31	0,27	1,16
335,05	1,056	2,526	1,181	1,356	0,35	0,31	1,15
353,55	1,063	2,329	1,216	1,366	0,38	0,33	1,12

Tabelle 13.45: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Synthese ohne Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
316,25	1,024	2,876	1,177	1,209	0,30	0,29	1,03
335,05	1,030	2,510	1,233	1,263	0,33	0,32	1,02
353,55	1,019	2,333	1,268	1,295	0,34	0,34	1,02

Tabelle 13.46: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{n\text{-Pentan},e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
316,05	0,3547	0,1027	0,0067	0,0933	0,4426	515,48	37,02	13,93
326,15	0,3305	0,1236	0,0084	0,1090	0,4285	318,33	24,53	12,98
335,65	0,2955	0,1473	0,0106	0,1265	0,4201	189,26	15,86	11,93
345,15	0,2678	0,1624	0,0132	0,1460	0,4106	124,93	11,29	11,06
354,15	0,2376	0,1756	0,0162	0,1670	0,4036	83,52	8,10	10,31

Tabelle 13.47: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{n\text{-Pentan},e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
316,05	1,034	4,958	1,043	1,129	1,153	0,20	0,18	1,08
326,15	1,029	4,397	1,056	1,153	1,169	0,22	0,20	1,09
335,65	1,026	3,946	1,072	1,180	1,187	0,24	0,22	1,10
345,15	1,021	3,697	1,080	1,195	1,196	0,26	0,23	1,11
354,15	1,015	3,518	1,086	1,207	1,202	0,27	0,24	1,11

Tabelle 13.48: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{n\text{-Pentan},e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
316,05	0,979	5,148	1,076	1,090	1,163	0,18	0,17	1,01
326,15	0,972	4,543	1,094	1,108	1,181	0,20	0,19	1,01
335,65	0,963	4,059	1,114	1,129	1,201	0,21	0,21	1,01
345,15	0,956	3,783	1,124	1,138	1,209	0,22	0,22	1,01
354,15	0,948	3,579	1,131	1,145	1,213	0,23	0,23	1,01

Tabelle 13.49: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:4).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{n\text{-Pentan},e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
315,65	0,1440	0,0492	0,0035	0,0457	0,7576	836,24	64,04	13,06
325,45	0,1335	0,0586	0,0044	0,0542	0,7493	517,76	42,03	12,32
335,55	0,1222	0,0697	0,0055	0,0642	0,7384	318,77	27,31	11,67
345,25	0,1043	0,0846	0,0072	0,0774	0,7265	171,23	15,93	10,75
354,88	0,0856	0,0987	0,0090	0,0897	0,7170	96,36	9,67	9,97

Tabelle 13.50: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{n\text{-Pentan},e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
315,65	1,125	9,127	1,063	1,109	1,036	0,12	0,11	1,04
325,45	1,111	8,150	1,063	1,118	1,040	0,13	0,12	1,05
335,55	1,097	7,272	1,064	1,128	1,045	0,14	0,13	1,06
345,25	1,081	6,465	1,066	1,141	1,052	0,16	0,15	1,07
354,88	1,068	5,858	1,069	1,153	1,058	0,17	0,16	1,08

Tabelle 13.51: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : *n*-Pentan = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{n\text{-Pentan},e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
315,65	1,018	11,246	1,034	1,035	1,048	0,09	0,09	1,00
325,45	1,002	9,760	1,038	1,040	1,053	0,10	0,10	1,00
335,55	0,986	8,445	1,042	1,044	1,059	0,11	0,11	1,00
345,25	0,969	7,279	1,048	1,051	1,066	0,13	0,13	1,00
354,88	0,948	3,579	1,131	1,145	1,213	0,23	0,23	1,01

Tabelle 13.52: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH : *n*-Pentan = 1:1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{n\text{-Pentan},e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
312,15	0,3728	0,0869	0,0069	0,0823	0,4511	621,74	52,13	11,93
321,05	0,3504	0,0963	0,0089	0,0983	0,4461	408,83	37,02	11,04
328,75	0,3155	0,1166	0,0115	0,1176	0,4388	235,29	23,01	10,23
346,45	0,2422	0,1279	0,0188	0,1668	0,4443	100,73	11,35	8,87

Tabelle 13.53: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME- Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH : *n*-Pentan = 1:1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{n\text{-Pentan},e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,15	1,036	5,424	1,033	1,110	1,139	0,18	0,17	1,07
321,05	1,032	5,082	1,037	1,121	1,142	0,20	0,18	1,08
328,75	1,028	4,584	1,049	1,144	1,155	0,21	0,20	1,09
346,45	1,017	4,400	1,048	1,153	1,144	0,22	0,20	1,10

Tabelle 13.54: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME- Synthese in Gegenwart von *n*-Pentan als Lösungsmittel (Molverhältnis Isoamylen : MeOH : *n*-Pentan = 1:1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{n\text{-}Pentan,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,15	0,985	5,649	1,061	1,075	1,146	0,16	0,16	1,01
321,05	0,978	5,288	1,067	1,081	1,149	0,17	0,17	1,01
328,75	0,969	4,753	1,085	1,098	1,166	0,19	0,19	1,01
346,45	0,952	4,542	1,085	1,096	1,153	0,19	0,19	1,01

Tabelle 13.55: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{THF,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
312,54	0,3216	0,1194	0,0082	0,1022	0,4486	328,47	26,35	12,46
322,14	0,2927	0,1397	0,0103	0,1183	0,4390	203,42	17,71	11,49
332,04	0,2627	0,1583	0,0130	0,1384	0,4276	127,65	11,99	10,65
342,03	0,2305	0,1748	0,0163	0,1636	0,4148	80,90	8,06	10,04
351,59	0,1786	0,1964	0,0217	0,2166	0,3867	41,91	4,20	9,98

Tabelle 13.56: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{THF,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,54	1,070	2,446	1,095	1,404	0,989	0,40	0,31	1,28
322,14	1,080	2,313	1,125	1,414	0,990	0,42	0,33	1,26
332,04	1,089	2,213	1,151	1,420	0,990	0,43	0,35	1,23
342,03	1,094	2,143	1,172	1,420	0,990	0,44	0,36	1,21
351,59	1,098	2,107	1,193	1,410	0,987	0,44	0,37	1,18

Tabelle 13.57: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{THF,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,54	1,035	2,561	1,349	1,388	1,020	0,30	0,29	1,03
322,14	1,033	2,422	1,353	1,391	1,014	0,32	0,31	1,03
332,04	1,028	2,314	1,350	1,387	1,009	0,33	0,32	1,03
342,03	1,021	2,233	1,341	1,377	1,003	0,34	0,33	1,03
351,59	1,005	2,189	1,328	1,362	0,996	0,35	0,34	1,03

Tabelle 13.58: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:4).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{THF,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
312,40	0,1115	0,0727	0,0048	0,0594	0,7516	319,52	25,82	12,38
322,24	0,0981	0,0819	0,0060	0,0690	0,7450	199,63	17,36	11,50
332,00	0,0780	0,0880	0,0081	0,0866	0,7393	109,43	10,24	10,69
341,99	0,0624	0,0969	0,0098	0,1004	0,7305	65,71	6,41	10,24
352,00	0,0438	0,1064	0,0122	0,1175	0,7201	33,74	3,50	9,63

Tabelle 13.59: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{THF,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,40	1,066	2,289	1,232	1,420	0,999	0,38	0,33	1,15
322,24	1,074	2,206	1,241	1,417	0,999	0,39	0,34	1,14
332,00	1,079	2,155	1,243	1,406	0,999	0,40	0,36	1,13
341,99	1,085	2,096	1,249	1,401	0,999	0,41	0,37	1,12
352,00	1,090	2,047	1,255	1,395	0,998	0,42	0,38	1,11

Tabelle 13.60: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von THF als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : THF = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{THF,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,40	1,066	2,429	1,488	1,533	1,004	0,29	0,29	1,03
322,24	1,053	2,323	1,459	1,501	1,003	0,31	0,30	1,03
332,00	1,036	2,249	1,424	1,463	1,002	0,32	0,31	1,03
341,99	1,021	2,169	1,392	1,430	1,001	0,34	0,33	1,03
352,00	1,005	2,099	1,361	1,397	0,999	0,35	0,34	1,03

Tabelle 13.61: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Benzol,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
312,71	0,3577	0,0883	0,0065	0,0812	0,4663	623,23	49,89	12,49
321,94	0,3317	0,1045	0,0082	0,0969	0,4587	387,09	32,76	11,82
331,65	0,2842	0,1283	0,0111	0,1265	0,4499	199,56	17,51	11,40
341,53	0,2649	0,1477	0,0131	0,1344	0,4399	136,91	13,34	10,26
351,34	0,2322	0,1688	0,0159	0,1517	0,4314	86,52	9,07	9,54

Tabelle 13.62: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Benzol,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,71	1,026	4,641	1,172	1,300	1,135	0,19	0,17	1,11
321,94	1,022	4,218	1,181	1,308	1,144	0,21	0,19	1,11
331,65	1,018	3,792	1,196	1,320	1,158	0,22	0,20	1,10
341,53	1,012	3,452	1,210	1,335	1,171	0,24	0,22	1,10
351,34	1,012	3,180	1,224	1,348	1,184	0,26	0,24	1,10

Tabelle 13.63: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Benzol,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,71	0,938	4,888	1,217	1,263	1,100	0,16	0,15	1,04
321,94	0,932	4,406	1,225	1,268	1,110	0,17	0,17	1,04
331,65	0,919	3,931	1,240	1,281	1,126	0,19	0,18	1,03
341,53	0,916	3,545	1,250	1,289	1,135	0,21	0,20	1,03
351,34	0,908	3,237	1,261	1,298	1,145	0,22	0,22	1,03

Tabelle 13.64: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:4).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Benzol,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
312,07	0,1398	0,0376	0,0032	0,0399	0,7795	1161,90	93,19	12,47
321,91	0,1293	0,0461	0,0041	0,0471	0,7734	684,09	59,55	11,49
331,72	0,1163	0,0558	0,0052	0,0563	0,7664	400,81	37,02	10,83
341,45	0,1017	0,0655	0,0065	0,0660	0,7603	238,87	23,53	10,15
351,35	0,0861	0,0766	0,0081	0,0768	0,7524	138,77	14,64	9,48

Tabelle 13.65: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Benzol,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,07	1,135	7,940	1,316	1,397	1,030	0,11	0,10	1,06
321,91	1,122	7,120	1,311	1,393	1,033	0,12	0,11	1,06
331,72	1,108	6,424	1,306	1,389	1,036	0,13	0,12	1,06
341,45	1,095	5,872	1,303	1,385	1,039	0,14	0,13	1,06
351,35	1,082	5,371	1,299	1,382	1,042	0,16	0,15	1,06

Tabelle 13.66: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Benzol,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,07	0,958	8,552	1,361	1,406	1,026	0,08	0,08	1,03
321,91	0,946	7,451	1,348	1,389	1,028	0,09	0,09	1,03
331,72	0,932	6,543	1,337	1,374	1,031	0,11	0,10	1,03
341,45	0,919	5,828	1,327	1,361	1,033	0,12	0,12	1,03
351,35	0,905	5,202	1,318	1,347	1,036	0,13	0,13	1,02

Tabelle 13.67: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Aceton,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
311,95	0,3255	0,1299	0,0096	0,1153	0,4197	261,02	21,73	12,01
322,01	0,2792	0,1533	0,0101	0,1449	0,4125	180,32	12,57	14,35
331,34	0,2692	0,1807	0,0127	0,1713	0,3661	117,30	8,70	13,49
341,48	0,2195	0,1870	0,0115	0,1725	0,4095	102,07	6,80	15,00
352,25	0,1796	0,2050	0,0155	0,1832	0,4167	56,52	4,78	11,82

Tabelle 13.68: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Aceton,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
311,95	1,283	2,041	1,606	1,637	1,178	0,39	0,38	1,02
322,01	1,291	1,958	1,634	1,652	1,163	0,40	0,40	1,01
331,34	1,264	1,921	1,597	1,624	1,177	0,41	0,41	1,02
341,48	1,307	1,826	1,689	1,685	1,136	0,42	0,42	1,00
352,25	1,325	1,757	1,740	1,718	1,118	0,43	0,44	0,99

Tabelle 13.69: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Aceton,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
311,95	1,193	2,126	1,615	1,699	1,175	0,35	0,33	1,05
322,01	1,187	2,018	1,633	1,713	1,161	0,36	0,34	1,05
331,34	1,159	1,960	1,597	1,666	1,172	0,37	0,35	1,04
341,48	1,184	1,849	1,661	1,733	1,128	0,39	0,37	1,04
352,25	1,188	1,760	1,690	1,759	1,107	0,40	0,38	1,04

Tabelle 13.70: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:4).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Aceton,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
312,27	0,1075	0,0808	0,0054	0,0760	0,7303	246,38	17,51	14,07
321,72	0,0892	0,0901	0,0061	0,0875	0,7271	162,30	11,31	14,34
331,64	0,0732	0,0988	0,0070	0,0948	0,7262	105,84	7,82	13,54
341,95	0,0614	0,1102	0,0082	0,1040	0,7162	67,95	5,36	12,68
351,58	0,0514	0,1196	0,0098	0,1106	0,7086	43,85	3,89	11,29

Tabelle 13.71: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Aceton,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,27	1,694	1,842	2,350	2,127	1,029	0,39	0,43	0,91
321,72	1,688	1,799	2,351	2,120	1,027	0,40	0,44	0,90
331,64	1,684	1,755	2,358	2,118	1,024	0,41	0,45	0,90
341,95	1,666	1,716	2,340	2,100	1,024	0,41	0,46	0,90
351,58	1,651	1,682	2,324	2,085	1,023	0,42	0,47	0,90

Tabelle 13.72: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Aceton,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,27	1,496	1,941	2,232	2,395	1,032	0,35	0,32	1,07
321,72	1,471	1,867	2,199	2,349	1,029	0,36	0,34	1,07
331,64	1,451	1,794	2,170	2,309	1,025	0,37	0,35	1,06
341,95	1,423	1,728	2,122	2,248	1,023	0,39	0,37	1,06
351,58	1,340	1,673	2,080	2,195	1,021	0,39	0,36	1,06

Tabelle 13.73: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Cyclohexan,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
312,10	0,3895	0,1010	0,0074	0,0917	0,4104	521,14	42,05	12,39
321,94	0,3554	0,1230	0,0096	0,1110	0,4010	300,98	26,03	11,56
332,09	0,3280	0,1398	0,0125	0,1246	0,3951	187,70	18,83	9,97
342,20	0,2867	0,1661	0,0151	0,1478	0,3843	114,31	11,68	9,79
351,84	0,2405	0,1903	0,0188	0,1751	0,3753	67,22	7,22	9,31

Tabelle 13.74: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Cyclohexan,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,10	1,102	3,680	1,078	1,121	1,112	0,28	0,27	1,04
321,94	1,107	3,363	1,099	1,146	1,110	0,30	0,29	1,04
332,09	1,109	3,140	1,115	1,164	1,107	0,32	0,30	1,04
342,20	1,116	2,894	1,142	1,193	1,106	0,34	0,32	1,04
351,84	1,123	2,718	1,166	1,219	1,102	0,35	0,34	1,05

Tabelle 13.75: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Cyclohexan,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
312,10	0,985	5,103	1,121	1,121	1,174	0,17	0,17	1,00
321,94	0,974	4,505	1,143	1,142	1,189	0,19	0,19	1,00
332,09	0,964	4,106	1,158	1,156	1,195	0,20	0,20	1,00
342,20	0,951	3,663	1,182	1,180	1,211	0,22	0,22	1,00
351,84	0,935	3,354	1,202	1,199	1,223	0,23	0,23	1,00

Tabelle 13.76: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:4).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Cyclohexan,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
311,45	0,1658	0,0497	0,0037	0,0465	0,7343	901,63	71,74	12,57
321,45	0,1534	0,0596	0,0047	0,0555	0,7268	547,62	46,38	11,81
333,02	0,1363	0,0732	0,0067	0,0672	0,7166	277,91	27,71	10,03
342,42	0,1170	0,0861	0,0082	0,0788	0,7099	165,72	17,24	9,61
352,11	0,0935	0,1050	0,0106	0,0954	0,6955	84,01	9,33	9,00

Tabelle 13.77: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Cyclohexan,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
311,45	1,250	4,566	1,102	1,082	1,022	0,25	0,25	0,98
321,45	1,244	4,239	1,109	1,093	1,022	0,26	0,27	0,99
333,02	1,238	3,902	1,119	1,107	1,022	0,28	0,29	0,99
342,42	1,236	3,660	1,130	1,121	1,022	0,30	0,30	0,99
352,11	1,234	3,406	1,146	1,141	1,022	0,32	0,32	1,00

Tabelle 13.78: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der TAME-Spaltung in Gegenwart von Cyclohexan als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Cyclohexan = 1:4).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Cyclohexan,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
311,45	1,027	10,803	1,123	1,097	1,050	0,08	0,09	0,98
321,45	1,004	9,302	1,126	1,100	1,054	0,10	0,10	0,98
333,02	0,978	7,849	1,130	1,104	1,059	0,11	0,11	0,98
342,42	0,955	6,892	1,136	1,109	1,063	0,12	0,12	0,98
352,11	0,928	5,921	1,143	1,117	1,071	0,14	0,14	0,98

Tabelle 13.79: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der homogen katalysierten TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel.

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
323,15	0,5977	0,1982	0,0232	0,1809	129,98	16,67	7,80
334,35	0,5092	0,2435	0,0249	0,2224	83,98	9,40	8,93
352,25	0,3936	0,2916	0,0338	0,2810	39,93	4,80	8,31

Tabelle 13.80: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der homogen katalysierten TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel.

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
323,15	1,056	2,628	1,176	1,354	0,34	0,30	1,15
334,35	1,076	2,342	1,227	1,397	0,37	0,33	1,14
352,25	1,092	2,121	1,280	1,434	0,40	0,36	1,12

Tabelle 13.81: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der homogen katalysierten TAME-Spaltung ohne Lösungsmittel.

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
323,15	1,032	2,614	1,230	1,262	0,32	0,31	1,03
334,35	1,040	2,358	1,288	1,319	0,34	0,33	1,02
352,25	1,034	2,151	1,340	1,368	0,36	0,35	1,02

Tabelle 13.82: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der homogen katalysierten TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Benzol,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
313,15	0,2917	0,1189	0,0074	0,1166	0,4654	331,53	21,04	15,76
333,15	0,2647	0,1427	0,0117	0,1347	0,4462	158,54	13,77	11,51
353,15	0,2429	0,1653	0,0175	0,1512	0,4231	83,97	9,72	8,64

Tabelle 13.83: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der homogen katalysierten TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Benzol,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
313,15	1,027	4,118	1,201	1,330	1,158	0,21	0,19	1,11
333,15	1,019	3,586	1,210	1,335	1,170	0,23	0,21	1,10
353,15	1,010	3,196	1,216	1,339	1,183	0,26	0,24	1,10

Tabelle 13.84: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der homogen katalysierten TAME-Spaltung in Gegenwart von Benzol als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Benzol = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Benzol,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
313,15	0,921	4,356	1,260	1,305	1,134	0,17	0,16	1,04
333,15	0,915	3,720	1,258	1,298	1,139	0,20	0,19	1,03
353,15	0,910	3,242	1,250	1,286	1,141	0,22	0,22	1,03

Tabelle 13.85: Experimentell ermittelte Molenbrüche der Komponenten im Gleichgewicht und Gleichgewichtskonstanten K_x der homogen katalysierten TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1).

T [K]	$x_{TAME,e}$	$x_{MeOH,e}$	$x_{2M1B,e}$	$x_{2M2B,e}$	$x_{Aceton,e}$	$K_{x,1}$	$K_{x,2}$	$K_{x,3}$
322,95	0,2640	0,1603	0,0129	0,1470	0,4158	127,67	11,20	11,40
334,35	0,2327	0,1833	0,0157	0,1672	0,4011	80,86	7,59	10,65
352,25	0,1884	0,2215	0,0201	0,2010	0,3690	42,32	4,23	10,00

Tabelle 13.86: Mit Wilson vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der homogen katalysierten TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Aceton,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
322,95	1,302	1,930	1,659	1,670	1,156	0,41	0,40	1,01
334,35	1,300	1,861	1,672	1,675	1,148	0,42	0,42	1,00
352,25	1,289	1,775	1,679	1,677	1,141	0,43	0,43	1,00

Tabelle 13.87: Mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagte Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im Gleichgewicht und berechnete Gleichgewichtskonstanten K_γ der homogen katalysierten TAME-Spaltung in Gegenwart von Aceton als Lösungsmittel (Molverhältnis TAME : Aceton = 1:1).

T [K]	$\gamma_{TAME,e}$	$\gamma_{MeOH,e}$	$\gamma_{2M1B,e}$	$\gamma_{2M2B,e}$	$\gamma_{Aceton,e}$	$K_{\gamma,1}$	$K_{\gamma,2}$	$K_{\gamma,3}$
322,95	1,192	1,987	1,655	1,736	1,154	0,36	0,35	1,05
334,35	1,182	1,896	1,657	1,731	1,143	0,38	0,36	1,04
352,25	1,160	1,781	1,648	1,711	1,128	0,40	0,38	1,04

Lebenslauf

ANGABEN ZUR PERSON

Name:	Vincent Liebert
Geboren am:	18. Dezember 1980 in Oldenburg
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

SCHULBILDUNG

08/93 - 07/00	Graf-Anton-Günther-Gymnasium Oldenburg Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

WEHRDIENST

09/00 - 06/01	Luftwaffe Oldenburg (Fliegerhorst)

STUDIUM UND PROMOTION

10/01 - 07/07	Chemiestudium an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg Abschluss: Diplom-Chemiker
seit 09/07	Promotion auf dem Gebiet der Thermodynamik in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Gmehling

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

07/07 - 06/11	Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Gmehling am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
seit 07/11	Praktikum in der Firma Medi-Garant in Oldenburg Schwerpunkt: Erneuerbare Energien

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

Hatten, 2012

Vincent Liebert