

**Weiterentwicklung von thermodynamischen
Vorhersagemethoden als Grundlage für die
Lösungsmittelauswahl bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion
und der Absorption**

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

Herrn

Dipl.-Chem. Andre Schedemann

geb. am 11.10.1983

in Wilhelmshaven

Gutachter: Prof. Dr. J. Gmehling

Zweitgutachter: apl. Prof. Dr. A. Brehm

Tag der Disputation: 03.05.2013

Vorwort

Diese Doktorarbeit entstand in der Zeit von Juni 2009 bis Dezember 2012 am Lehrstuhl der Technischen Chemie des Instituts für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling.

Daher gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Gmehling für seine interessante Themenstellung. Seine stetige Diskussionsbereitschaft bereicherte meine Arbeit um viele interessante Aspekte. Außerdem möchte ich mich an dieser Stelle für die Bereitstellung der Infrastruktur im Labor und für die zur Verfügung gestellte Rechenleistung bedanken.

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

Meinen ehemaligen Kollegen Frau Dr. Rima Abbas, Herrn Dr. Lars Brandt, Frau Dr. Anja Diedrichs, Herrn Dipl.-Chem. Torben Hector, Herrn Dr. Vincent Liebert, Herrn Dr. Andre Mohs, Frau Dr. Silke Nebig, Herrn Dipl.-Chem. Ingo Schillgalies, Herrn Helmut Stojek und Herrn Bernd Werner danke ich für ihre Hilfe bei der Einarbeitung in neue Themenkomplexe und dem positiven Arbeitsumfeld. Herrn Rainer Bölts danke ich besonders für die beratende Hilfe im Hinblick auf das experimentelle Equipment und für das Messen der Exzessenthalpien für diese Arbeit. Außerdem danke ich Herrn Dr. Bastian Schmid für die Hilfestellung beim Programmieren. Herrn M. Sc. Jürgen Berje möchte ich für seine Messung im Bereich der Exzessvolumen und für seine Erweiterung des VTPR-Modells danken. Mein Dank gilt auch Herrn M.Sc. Jaybalan Tamahrajah für die Messung der Dichten des Siloxans. Herrn Dr. Christian Ihmels möchte ich für seine Hilfestellungen bei der Dichtemessung danken. Auch die Mitarbeiter der DDBST GmbH möchte ich für ihre Hilfe hier aufführen, im Besonderen danke ich Herrn Jochen Menke, Herrn Wilfried Cordes, Herrn Joerg Krafczyk und Herrn Dr. Jens Ahlers.

Schlussendlich danke ich meinen Freunden und meiner Familie, die mich durch das Studium und diese Arbeit begleitet haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	3
2.1	Das PvT-Verhalten reiner Stoffe	3
2.2	Phasengleichgewichte von Reinstoffen	4
2.2.1	Referenzzustandsgleichungen für Reinstoffe.....	6
2.2.2	Kubische Zustandsgleichungen.....	7
2.3	Phasengleichgewichte von Mischungen.....	9
2.3.1	Aktivitätskoeffizient.....	10
2.3.2	Aktivitätskoeffizienten-Modelle	11
2.3.3	Gruppenbeitragszustandsgleichungen.....	15
2.3.4	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE).....	17
2.3.5	Azeotrope Punkte (AZD)	19
2.3.6	Gaslöslichkeiten (GLE).....	19
2.3.7	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (LLE).....	20
2.3.8	Exzessgrößen.....	20
2.3.9	Exzessenthalpie (h^E).....	21
2.3.10	Exzessvolumen (v^E)	21
3	VGTPR	23
4	VTPR-Parameteranpassung	30
4.1	Theorie.....	30
4.2	Auswertung der Anpassung.....	33
5	Messung von Reinstoff- und Gemischdichten	42
5.1	Experimenteller Teil	42
5.1.1	Messverfahren	42
5.1.2	Aufbau	43
5.1.3	Ablauf der Messung	45
5.1.4	Kalibrierung und Verifizierung.....	45

5.1.5	Verbesserungen	50
5.1.6	Messungen.....	52
5.1.7	Ergebnisse	54
5.2	Vergleich mit VTPR.....	63
6	Messung von Grenzaktivitätskoeffizienten.....	71
6.1	Messaufbau des Dilutors	71
6.2	Messprinzip	72
6.3	Ergebnisse.....	74
7	Messung von Exzessenthalpien.....	78
7.1	Messaufbau	78
7.2	Messung.....	79
7.3	Auswertung.....	80
8	Lösungsmittelauswahl	85
8.1	Flüssig-Flüssig-Extraktion.....	86
8.1.1	Lösungsmittelkriterien	88
8.1.2	Programmaufbau	92
8.2	Absorption	115
8.2.1	Lösungsmittelkriterien	116
8.2.2	Programmaufbau	119
9	Zusammenfassung.....	126
10	Summary	129
11	Literaturverzeichnis.....	132
12	Anhang	139
12.1	Anhang A: VTPR-Parameter.....	139
12.2	Anhang B: TRIDEN-Korrelationen.....	149
12.3	Anhang C: Exzessenthalpien	152
12.4	Anhang D: Lösungsmittelliste.....	158
12.5	Anhang E: Fehlerrechnung.....	163

Symbolverzeichnis

Lateinische Symbole

Symbol	Definition	Einheit
a	Aktivität	
a_{nm}, b_{nm}, c_{nm}	Wechselwirkungsparameter zwischen den Hauptgruppen n und m	$a_{nm} \text{ (K)}, c_{nm} \text{ (K}^{-1}\text{)}$
a,b	van der Waals-Parameter	$a \text{ (Jm}^3\text{mol}^{-2}\text{)}, b \text{ (m}^3\text{mol}^{-1}\text{)}$
A,B	Kalibrierparameter	
B, b_x, C, c_x, E	Parameter der TRIDEN-Gleichung	$b_x \text{ (MPa)}, E \text{ (K)}$
A_R, B_R, C_R, D_R	Parameter der Rackettgleichung	$A_R \text{ (kg/m}^3\text{)}, C_R \text{ (K)}$
A_w, B_w, C_w, D_w	Parameter der Wagnergleichung	
c	Peneloux-Parameter	$\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$
c	Wärmekapazität	$\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
c_1, c_2, c_3	Mathias-Copeman-Parameter	
D	Federkonstante	
f	Fugazität	Pa
G	Gibbs'sche Enthalpie	J
H	Enthalpie	J
H_{ij}	Henrykoeffizient	Pa
k	Boltzmannkonstante	$1.38048 * 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
k_{ij}	Wechselwirkungsfaktor	
K	Verteilungskoeffizient	
L,M,N	Twu-alpha-Parameter	
m	Masse	Kg
M	Molgewicht	g mol^{-1}
n	Stoffmenge	Mol
P	Druck	Pa
P	Heizleistung	J
Poy	Poyntingfaktor	
q	van der Waals Oberflächen	
Q	Gruppenoberflächen	
r	van der Waals Volumen	
R	Gruppenvolumen	
R	Allgemeine Gaskonstante	$8.314471 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
S	Entropie	J K^{-1}
S_{ij}	Selektivität	
Sp	Lösungsvermögen (Solvent Power)	
T	Temperatur	K
U	Innere Energie	J
v	Molares Volumen	$\text{dm}^3\text{mol}^{-1}$
V	Volumen	dm^3
w,ws,wc,wsl,wsd	Gewichtungsfaktoren	
x	Molenbruch der Flüssigphase	
X	Gruppenmolenbruch	
y	Molenbruch der Dampfphase	
z	Kompressibilitätsfaktor	

Griechische Symbole

Symbol	Definition	Einheit
$\alpha(T)$	α -Funktion	
α	Trennfaktor	
γ	Aktivitätskoeffizient	
Δ	Differenz	
Γ	Gruppenaktivitätskoeffizient	
ζ	Konzentrationsmaß	
η	Dynamische Viskosität	Pa s
Θ	Oberflächenanteil	
μ	Chemisches Potential	J mol ⁻¹
ρ	Dichte	g cm ³
σ	Sigma-Profil	
σ	Oberflächenspannung	N m ⁻¹
Φ	Fugazitätskoeffizient	
$\Psi_{,a,b,c}$	Wechselwirkungsparameter	
ω	Azentrischer Faktor	
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	
τ	Periodendauer	s
ν	Frequenz	s ⁻¹

Hochgestellte Indices

Symbol	Definition
α, β, \dots	Phasen
γ -Modell	Aktivitätskoeffizienten-Modell
∞	bei unendlicher Verdünnung
0	Referenzzustand
C	Kombinatorisch
E	Exzessgröße
EoS	Zustandsgleichung
I,II	Phase I,II
id	Ideal
L	Flüssig
mix	Mischung
pure	Reinstoff
R	Restanteil
S	Fest
s	Gesättigt
Trans	Translationsparameter
V	Dampfförmig
vor	Vorläufig

Tiefgestellte Indices

Symbol	Definition
abs	Absolut
c	kritische Größe
calc	berechnete Größe
exp	experimentell bestimmte Größe
i,j	Komponente i,j
P	bei konstantem Druck
r	reduzierte Größe
rel	Relativ
tr	Größe des Triplepunktes
V	bei konstantem Volumen

Abkürzungen

Abkürzung	Definition
AAD	Average Absolute Deviation
ACT	Daten für Grenzaktivitätskoeffizienten
AZD	Daten für Azeotrope Punkte
COSMO-RS	The COnductor like Screening MOdel for Real Solvents
DDB	Dortmunder Datenbank
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
GLE	Daten für Gas-Flüssig-Gleichgewichte
HPV	VLE mit Komponente, deren Siedepunkt niedriger als 298.15 K ist
LLE	Daten für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidon
NRTL	Non-Random-Two-Liquids
PID-Regler	proportional-integral-derivative controller
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong Zustandsgleichung
PR	Peng-Robinson Zustandsgleichung
RMSD	Root-Mean-Square Deviation
SLE	Daten für Fest-Flüssig-Gleichgewichte
SRK	Soave-Redlich-Kwong Zustandsgleichung
TRIDEN	Korrelation für "dreidimensionale" Flüssigkeitsdichten
UNIFAC	UNIversal quasichemical Functional group Activity Coefficients
UNIQUAC	UNIversal QUAsichemical
VGTPR	Volume and g^E translated Peng-Robinson Zustandsgleichung
VLE	Daten für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte
VTPR	Volume translated Peng-Robinson Zustandsgleichung

1 Einleitung

In Zeiten sich verknappender Ressourcen bei gleichzeitigem Wachsen der Weltbevölkerung stehen die Verfahrenstechniker in der chemische Industrie vor der Herausforderung steigender Kosten für Rohstoffe und Energie. Gleichzeitig müssen Prozesse innovativ verändert werden, um sich an eine wandelnde Rohstoffbasis und eine stärkere Gewichtung des Umweltschutzes anzupassen. Außerdem bleibt auch die Entwicklung der Verfahren für neue Produkte ein wichtiger Kernbereich der Verfahrenstechnik.

Um diesen Aufgaben gerecht zu werden, ist die Kenntnis von den Vorgängen in einer vorhandenen oder geplanten chemischen Anlage von entscheidender Bedeutung. Dabei muss neben der wichtigen Umsetzung im Reaktor auch die Vorbereitung der Edukte sowie die kostenintensive Trennung des Gemisches nach der Reaktion und die Aufbereitung der Abfälle betrachtet werden [1](S.253). Für diese Betrachtung ist das Wissen über die thermodynamischen Vorgänge in den verschiedenen Teilen der Anlage eine wichtige Grundlage. Diese Erkenntnisse lassen sich durch eine zeitaufwendige Vermessung der Eigenschaften der beteiligten Reinstoffe und Gemische gewinnen. Bei den Reinstoffen sind dies vor allem Größen wie der Dampfdruck, die Wärmekapazität, die Verdampfungsenthalpie oder der Schmelzpunkt. Bei den Gemischen ist dagegen die Vermessung von Exzessgrößen und der Phasengleichgewichte ein primäres Forschungsinteresse. Bei einer großen Anzahl von Substanzen und verschiedenen Bedingungen ist dieser Ansatz allerdings nicht mehr praktikabel [1](S.254). Daher werden sogenannte g^E -Modelle eingesetzt. Diese berechnen Mehrkomponentensysteme mit Hilfe von an binären Datensätzen angepassten Parametern. Da nicht für jedes binäre System experimentelle Daten vorhanden waren, schloss sich dann die Entwicklung von Gruppenbeitragsmodellen an. Dabei wird das Molekül in einzelne Molekülgruppen fragmentiert, deren Wechselwirkungen berechnet werden. g^E -Modelle können aber nicht alle thermodynamischen Größen liefern, wie z.B. die Gemischdichte oder die Wärmekapazität. Zudem kann das Verhalten überkritischer Systeme mit diesen Modellen nicht vorhergesagt werden. Dieses Problem wurde mit der von van der Waals erstmals 1873 entwickelten kubischen Zustandsgleichung überwunden [2]. In der Folge konnten mit Hilfe sogenannter g^E -Mischungsregeln die g^E -Modelle mit den Zustandsgleichungen zu sogenannten Gruppenbeitragszustandsgleichungen kombiniert werden, um die Vorteile beider Modelle zu vereinen. Da diese Gleichungen einen ganzheitlichen Ansatz darstellen,

beschäftigt sich die nachfolgende Arbeit mit der Erweiterung der volumentranslatierten Peng-Robinson-Gleichung (VTPR) [3]. Sie stellt eine Kombination des Restanteils von mod. UNIFAC (Do) [4] und der Peng-Robinson Zustandsgleichung [5] dar. Zunächst soll die direkte Verwendung der mod. UNIFAC (Do)-Matrix für VTPR getestet werden. Danach werden für einige binäre Systeme die Exzessenthalpien und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung vermessen, um in Kombination mit den Daten aus der Dortmunder Datenbank [6] die binären Wechselwirkungsparameter dieses Modells anzupassen. Für die Begutachtung der essentiell wichtigen Vorhersage des PvT-Verhaltens werden zudem einige Dichtemessungen für Reinstoffe und Gemische durchgeführt.

Nutzt man diese Modelle und die experimentellen Daten um die Trenntechnik für eine Anlage auszulegen, so muss beachtet werden, dass es unterschiedliche Arten von Trennoperationen gibt. Rein energiebasierte Trennoperationen wie die Rektifikation lassen sich mit Hilfe dieser Vorhersagemodelle unter Vorgabe von Temperatur und Druck gut berechnen. Reine lösungsmittelbasierte Techniken wie z.B. die Extraktion oder Absorption oder kombinierte Verfahren wie azeotrope oder extraktive Rektifikation machen dagegen vorher die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels nötig. Für die Lösungsmittelauswahl bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion und Absorption soll im Rahmen dieser Arbeit auf Grundlage theoretischer Auswahlmethoden ein Programm entwickelt und mit bekannten Beispielen aus der Industrie evaluiert werden. Dazu können Vorhersagemodelle (z.B. mod. UNIFAC (Do)) und eine experimentelle Faktendatenbank (Dortmunder Datenbank(DDB)) genutzt werden

2 Theorie

Für das Verständnis dieser Arbeit ist es wichtig zunächst einen theoretischen Überblick über thermodynamische Sachverhalte zu geben. Diese Einführung soll aber auf die Erläuterung der nötigen Kernthemen beschränkt bleiben. Detailliertere und umfangreichere Erkenntnisse lassen sich aus den gängigen Lehrbüchern [1, 7, 8] entnehmen, die auch die Basis dieser Einführung bilden.

2.1 Das PvT-Verhalten reiner Stoffe

Für reine Stoffe gilt, dass alle thermodynamischen Stoffgrößen bestimmbar sind, wenn die Beziehung zwischen dem Druck P , der Temperatur T und dem molaren Volumen v als auch die ideale Wärmekapazität c_p^{id} bekannt sind [7](S.5). Ein Stoff kann dabei in mehreren Aggregatzuständen vorliegen. Zum einem im festen Zustand (S) mit ortsgebundenen Molekülen, die nur zur Schwingung fähig sind. Außerdem in Form einer Flüssigkeit (L), in der sich die Moleküle zwar frei bewegen können, die aber selber nur ein begrenztes Volumen einnimmt, welches nicht von den Molekülen verlassen werden kann. Der letzte Zustand ist der dampfförmige Zustand (V), bei dem sich alle Moleküle ebenfalls frei bewegen können und zudem ein angebotenes Volumen komplett ausfüllen.

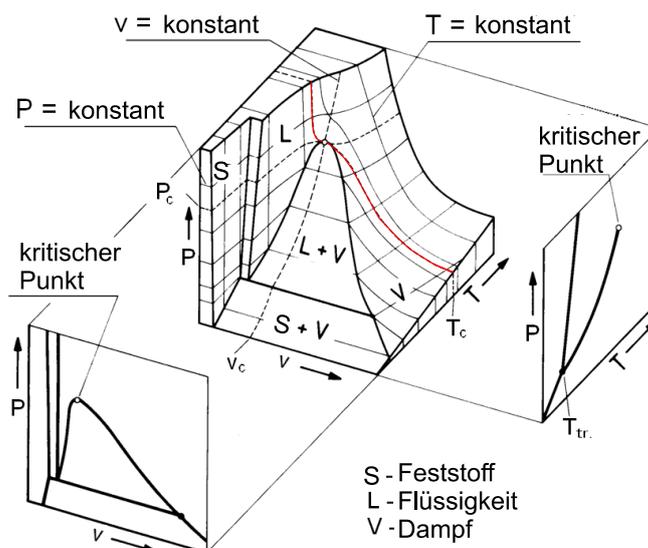


Abbildung 2-1 PvT-Diagramm (ent. von Gmehling et al. [7](S.6))

Abbildung 2-1 zeigt das Auftreten dieser drei Zustände in Abhängigkeit von P, T und v. Wie zu erkennen ist, existieren sogenannte Koexistenzflächen, welche die Grenzfläche zwischen den Phasen darstellen und bei denen zwei Phasen gleichzeitig vorliegen. Am Schnittpunkt der Koexistenzflächen liegt der sogenannte Tripelpunkt (tr), an dem alle drei thermodynamischen Zustände gleichzeitig koexistieren. Das PT-Diagramm zeigt, dass die Dampf-Flüssigkeitslinie bei hohen Temperaturen im kritischen Punkt (c) endet, ab dem die Flüssig- und Dampfphase in einer gemeinsamen fluiden Phase (Gas) aufgehen. Beide Punkte charakterisieren die Substanz. Der kritische Punkt ist für die Berechnung mit Zustandsgleichungen von grundlegender Bedeutung.

2.2 Phasengleichgewichte von Reinstoffen

Liegt mehr als eine Phase vor, streben die vorhandenen Phasen ein thermodynamisches Gleichgewicht an. Dabei haben die Zustandsgrößen Temperatur und Druck in allen Phasen den gleichen Wert.

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots \quad (2.1)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots \quad (2.2)$$

Neben diesen Bedingungen müssen aber auch die chemischen Potentiale der Phasen übereinstimmen.

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} = \dots \quad (2.3)$$

Das chemische Potential entspricht bei reinen Substanzen der molaren Gibbs'schen Enthalpie.

$$g^{\alpha} = g^{\beta} \quad (2.4)$$

Die Gibbs'sche Enthalpie ist dabei die Differenz aus der Enthalpie H und dem Produkt der Temperatur T und der Entropie S.

$$G \equiv H - TS \quad (2.5)$$

Als Enthalpie H wird dabei die Summe aus der inneren Energie U und der verrichteten Volumenarbeit des Systems definiert. Die Entropie ist ein Maß dafür, auf wie viele mikroskopische Zustände die Gesamtenergie eines makroskopischen Zustandes verteilt

werden kann. Während man für U und H nur relative Werte zu einem festen Referenzzustand angeben kann (üblicherweise Standardbedingungen: 1 atm und 298.15 K), lassen sich Werte für die Entropie absolut angeben [8](S.118).

$$H = U + PV \quad (2.6)$$

$$S = k \ln W \quad (2.7)$$

(k Boltzmannkonstante, W Anzahl der Verteilungsmöglichkeiten)

Die grundlegenden Herleitungen für die Bestimmung dieser thermodynamischen Größen erfolgen mit Hilfe des idealen Gasgesetzes, bei dem davon ausgegangen wird, dass alle Teilchen Punktmassen sind, die kein Eigenvolumen besitzen und nicht miteinander wechselwirken.

$$PV = nRT \quad (2.8)$$

Außerdem stützen sich die Herleitungen auf die sogenannten Fundamentalgleichungen. Diese Gleichungen sind Bestandteil von Lehrbüchern [7](S.12) [8](S.154), so dass hier auf eine ausführliche Behandlung verzichtet wird. Mithilfe dieser Gleichungen lässt sich zeigen, dass sich die Differenz für die Gibbs'schen Enthalpie zwischen einem Referenzdruck und dem Systemdruck bei idealen und isothermen Bedingungen mit folgender Gleichung bestimmen lässt:

$$g^{\text{id}}(T, P) - g^{\text{id}}(T, P^0) = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (2.9)$$

Um diese Überlegungen bei idealen Bedingungen auf reale Systeme zu übertragen, führte Lewis die Hilfsgröße *Fugazität* ein [7](S.20), die eine Art „effektiven Druck“ [8](S.165) darstellt.

$$g(T, P) - g(T, P^0) = RT \ln \frac{f}{f^0} \quad (2.10)$$

Da sich Fluide mit abnehmendem Druck immer mehr wie ideale Fluide verhalten, streben die beiden Größen bei kleiner werdendem Druck den gleichen Wert an:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (2.11)$$

Der Quotient der beiden Größen wird als Fugazitätskoeffizient bezeichnet. Resultierend aus der obigen Überlegung wird er näherungsweise gleich eins, wenn das Fluid ideales Verhalten anstrebt.

$$\varphi \equiv \frac{f}{P} \quad (2.12)$$

Der Fugazitätskoeffizient lässt sich für Reinstoffe dabei über die folgende Bedingung bestimmen:

$$\ln \varphi = z - 1 - \ln z + \frac{1}{RT} \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - P \right) dv \quad (2.13)$$

z stellt hierbei den Kompressibilitätsfaktor dar:

$$z \equiv \frac{Pv}{RT} \quad (2.14)$$

Die Gleichung ist ein Ausdruck dafür, inwiefern das reale Verhalten bei einem reinen Stoff zunimmt, sobald man ihn von den idealen Bedingungen eines unendlichen Volumens auf ein festes endliches Volumen komprimiert.

2.2.1 Referenzzustandsgleichungen für Reinstoffe

Um die Eigenschaften von reinen Stoffen genau vorhersagen zu können, reicht das ideale Gasgesetz nicht aus. Es wurden daher zwei weitere grundlegende Ansätze entwickelt. Entweder werden die Parameter von Modellgleichungen an experimentelle Daten angepasst, um dann mittels Extra- oder Interpolation die fehlenden Daten zu erhalten. Oder es werden sogenannte kubische Zustandsgleichungen verwendet, deren Modellparameter mit den Daten des kritischen Punktes bestimmt werden.

Eine einfache Referenzzustandsgleichung stellt z.B. die *Virialgleichung* dar. Sie existiert in zwei Formen, der Berlin- und der Leidenform.

$$\text{Berlinform: } z = 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + \dots \quad (2.15)$$

$$\text{Leidenform: } z = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots \quad (2.16)$$

Theoretisch lässt sich die Gleichung im Rahmen einer Taylorreihe um eine unendliche Anzahl von Parametern erweitern, aber in der Regel reicht es aus, nur die B und C Parameter aus theoretischen Überlegungen zu bestimmen. Diese Gleichungen sind aber nur auf Gase mit geringer Dichte anwendbar [7](S.28).

Um auch die Flüssigphase korrekt zu beschreiben und höhere Genauigkeiten zu erzielen, erweiterten Benedict, Webb und Rubin diesen Ansatz auf die 8-parametrische BWR-Gleichung [9], welche anschließend von Bender [10] auf 20 Parameter ausgedehnt wurde. Der empirische Hintergrund dieser Erweiterungen führt aber dazu, dass diese Modelle an experimentelle thermodynamische Daten angepasst werden müssen [7](S.32). Da diese Modelle für die Vorhersage von kalorischen Daten integriert werden und zudem um eine Gleichung für die Vorhersage von Wärmekapazitäten des idealen Gases ergänzt werden müssen, rückten Gleichungen für die Helmholtz-Energie in den Fokus [11](S.19). Die Entwicklung führte schließlich zu den gegenwärtigen hochgenauen Zustandsgleichungen, die durch verbesserte Messmethoden und aufwendigere mathematische Anpassungsmethoden in der Lage sind, sehr exakte Ergebnisse für alle thermodynamischen Eigenschaften zu berechnen. Daher können diese Gleichungen auch als Fundamentalgleichungen bezeichnet werden [11](S.20). Im Rahmen dieser Arbeit kommt die Zustandsgleichung von Wagner und Pruß für Wasser [12] zum Einsatz, welche aufgrund ihrer hohen Genauigkeit und ihrer großen Datenbasis zum internationalen Standard (IAPWS-95) erklärt wurde. Für Substanzen mit kleiner experimenteller Datenbasis sind solche Gleichungen aber nicht praktikabel, so dass sie nur für einige wenige Stoffe existieren. Für andere Substanzen haben sich technische Zustandsgleichungen durchgesetzt, welche einfachere Gleichungen mit weniger Parametern nutzen. Diese sind zwar nicht hochgenau, aber besser extrapolierbar und kommen somit auch mit einer kleineren experimentellen Datenbasis bei der Anpassung zurecht. Sie werden als Gleichungen für Toluol [13] und n-Heptan [14] auch in dieser Arbeit angewandt.

2.2.2 Kubische Zustandsgleichungen

Die kubischen Zustandsgleichungen wurden mit der van-der-Waals-Gleichung [2] begründet. Diese war die erste Gleichung, welche mathematisch die Existenz von zwei Phasen beschreiben konnte.

Sie besteht aus einem repulsiven und attraktiven Anteil. Der repulsive Anteil berücksichtigt die Eigenschaft, dass eine Substanz nur bis zur dichtesten Kugelpackung des Molekül-

volumens verdichtet werden kann. Der attraktive Anteil gibt die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen wieder. Nachfolgend ist die nach dem Kompressibilitätsfaktor aufgelöste Gleichung aufgeführt:

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a}{RTv} \quad (2.17)$$

repulsiv
attraktiv

Die Darstellung in der druckexpliziten Form ist jedoch gebräuchlicher.

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.18)$$

Die Parameter a und b lassen sich über die kritische Temperatur und den kritischen Druck bestimmen.

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (2.19)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (2.20)$$

Diese Formeln lassen sich aus der Sattelpunktbedingung der Isothermen am kritischen Punkt herleiten (siehe Abbildung 2-1 (rote Linie)). Für einfache kugelförmige Körper wie die Edelgase reicht diese zweiparametrische Beschreibung aus, sie folgt in diesem Fall dem Korrespondenzprinzip. Dem Prinzip zufolge sollten bei allen Stoffen bei der gleichen reduzierten Temperatur alle abhängigen Stoffgrößen den gleichen Wert besitzen [7](S.46). Es zeigt sich aber, dass bei komplizierteren Molekülen eine weitere Variable in Form des azentrischen Faktors ω ergänzt werden muss, um deren Abweichungen von diesem Prinzip zu berücksichtigen. Der Faktor lässt sich mit Hilfe des reduzierten Dampfdruckes bei einer reduzierten Temperatur von $T_r = 0.7$ bestimmen ($T_r = T/T_c$).

$$\omega = -1 - \log(P_r^s)_{T_r=0.7} \quad (2.21)$$

Dieser zusätzliche Parameter verbessert die Vorhersage des PvT-Verhaltens und die Vorhersage des Sättigungsdampfdruckes deutlich [7](S.46f).

Auf Basis dieser Überlegungen wurden Erweiterungen für die van-der-Waals-Gleichung erarbeitet. Zwei bekannte Entwicklungen sind die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung(SRK) [15] und die Peng-Robinson-Gleichung(PR)[5] (siehe Tabelle 2-1). Bei beiden Gleichungen

enthält der Parameter a eine α -Funktion, die vom azentrischen Faktor ω und der Temperatur T abhängt. Dies ermöglicht eine verbesserte Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit des attraktiven Parameters.

Soave-Redlich-Kwong Zustandsgleichung	Peng-Robinson Zustandsgleichung
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)}$
$a(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$	$a(T) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T)$
$\alpha(T) = \left[1 + \begin{pmatrix} 0.48 + 1.574\omega \\ -0.176\omega^2 \end{pmatrix} (1 - T_r^{0.5}) \right]^2$	$\alpha(T) = \left[1 + \begin{pmatrix} 0.37464 + 1.5422\omega \\ -0.26992\omega^2 \end{pmatrix} (1 - T_r^{0.5}) \right]^2$
$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$	$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$

Tabelle 2-1 Gleichungen für die Zustandsgleichungen SRK und PR

2.3 Phasengleichgewichte von Mischungen

Bei der Betrachtung der Phasengleichgewichte von Mischungen muss neben der Temperatur und dem Druck auch das chemische Potential μ für jede Komponente i in beiden Phasen gleich sein.

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.22)$$

Das chemische Potential entspricht dabei der partiellen molaren Gibbs'schen Enthalpie \bar{g}_i .

$$\mu_i = \bar{g}_i \quad (2.23)$$

Analog zu den Reinstoffen lässt sich die molare Gibbs'sche Enthalpie eines Stoffes i in einer Mischung mit seiner Fugazität in der Mischung und dem Reinstoff ausdrücken.

$$\bar{g}_i(T, P, z_i) = g_i^{\text{pure}}(T, P^0) + RT \ln \frac{f_i(T, P, z_i)}{f_i^0(T, P^0)} \quad (2.24)$$

In dieser Gleichung bezeichnet P^0 den Referenzdruck. Wie bei den Reinstoffen lässt sich auch in diesem Fall wieder ein Fugazitätskoeffizient definieren, der dem Quotienten zwischen Fugazität und Partialdruck entspricht. Dieser Quotient wird bei idealem Verhalten wiederum näherungsweise gleich eins.

$$\phi_i \equiv \frac{f_i}{y_i P} \quad (2.25)$$

Der Fugazitätskoeffizient in der Mischung lässt sich in Abhängigkeit von Volumen, Temperatur und Zusammensetzung durch folgende Gleichung bestimmen:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \right] dV - \ln z \quad (2.26)$$

2.3.1 Aktivitätskoeffizient

Bei der Betrachtung von Flüssigkeiten ist es von Vorteil, wenn die partielle molare Gibbs'sche Enthalpie in zwei Anteile zerlegt wird. Der eine Anteil beschreibt hierbei die ideale Mischung, während der Exzessanteil die Realität in der Mischung berücksichtigt.

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i^{-id} + \bar{g}_i^{-E} \quad (2.27)$$

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i^{-pure}(T, P^0) + RT \ln x_i + RT \ln \frac{f_i}{x_i f_i^0} \quad (2.28)$$

Der Quotient der Fugazität und der Standardfugazität wird als *Aktivität* definiert, welche eine Art „effektiven Molenbruch“ [8](S.216) darstellt.

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.29)$$

Der Aktivitätskoeffizient ist der Quotient zwischen der Aktivität und einem Maß für die Konzentration. Bei idealem Verhalten ist er somit gleich 1.

$$\gamma_i = \frac{a_i}{\xi_i} \quad (2.30)$$

Nach dem Einsetzen des Aktivitätskoeffizienten in Gleichung (2.28) erhält man die Gleichung (2.31). Bei Betrachtung des idealen Falles ($\bar{g}_i^{-E} = 0$ und $\gamma_i = 1$) kann man erkennen, dass der Exzessanteil der Gibbs'schen Enthalpie nur noch von der Temperatur und dem Aktivitätskoeffizienten abhängt [7] (S.162).

$$\bar{g}_i = g_i^{\text{pure}}(T, P^0) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (2.31)$$

$$g_i^{-E} = RT \ln \gamma_i \quad (2.32)$$

2.3.2 Aktivitätskoeffizienten-Modelle

Für die Vorhersage der eingeführten Aktivitätskoeffizienten in Mehrkomponentensystemen haben sich sogenannte g^E -Modelle etabliert, welche auf dem Modellansatz der lokalen Zusammensetzung basieren [7](S.207). Modelle wie Wilson [16], NRTL [17] und UNIQUAC [18] ermöglichen es, aus binären Informationen temperatur- und konzentrationsabhängige Aussagen über den Aktivitätskoeffizienten in Vielstoffgemischen zu machen. Dazu werden die binären Parameter an binäre thermodynamische Gemischdaten angepasst. Die Modelle erlauben, nach der Anpassung, die Vorhersage von Mehrkomponentenphasengleichgewichten bei verschiedenen Drücken und Temperaturen. Allerdings können im Gegensatz zu NRTL und UNIQUAC Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte nicht mit dem Wilson-Modell vorhergesagt werden [7](S.210).

Ein Problem dieser Modelle ist, dass nur Mehrstoffsysteme berechnet werden können, sofern experimentelle Daten für die binären Systeme vorhanden sind. Im Prozess der Weiterentwicklung dieser Modelle setzte sich die Idee der Gruppenbeitragsmethode durch.

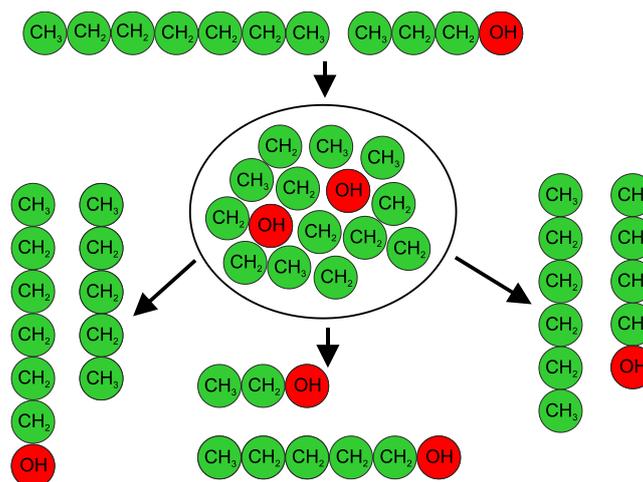


Abbildung 2-2 Molekülzerlegung

Abbildung 2-2 illustriert die Idee der Gruppenbeitragsmethode. Zunächst werden die verschiedenen Moleküle in ihre Hauptgruppen fragmentiert. Ein experimenteller Datensatz von n-Heptan und 1-Propanol wird dann genutzt, um die Wechselwirkungsparameter

zwischen der Hauptgruppe Alkohol (OH) und der Hauptgruppe Alkan mit den Untergruppen CH₂ und CH₃ zu bestimmen. Mit diesem Parameter können nun auch Phasengleichgewichte für die Systeme 1-Heptanol + n-Pentan oder n-Hexan + 1-Butanol vorhergesagt werden. Aber auch das System Ethanol + 1-Pentanol ist nun berechenbar. UNIFAC [19] und mod. UNIFAC (Do) [4] sind Beispiele für Modelle, die auf dieser Idee gründen. Der Aktivitätskoeffizient ergibt sich bei diesen Modellen aus dem kombinatorischen Anteil, der den Entropiebeitrag repräsentiert, und dem Restanteil, der die Enthalpieeffekte wiedergibt.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.33)$$

Der temperaturunabhängige kombinatorische Anteil ergibt sich beim UNIFAC-Modell aus den Quotienten V_i und F_i.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (2.34)$$

Diese Werte ergeben sich aus den relativen van der Waals Volumina r_i bzw. Oberflächen q_i:

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.35)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.36)$$

Diese Werte lassen sich für eine Komponente aus den relativen van der Waals Gruppenvolumina R_k und Gruppenoberflächen Q_k der in der Komponente enthaltenen Gruppen ermitteln. Dazu muss außerdem die Anzahl v der jeweiligen Gruppe k im Molekül i aus der Inkrementierung gewonnen werden.

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.37)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.38)$$

Mod. UNIFAC (Do) ergänzt einen empirischen ¾- Term im kombinatorischen Anteil, um asymmetrische Systeme besser zu beschreiben.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (2.39)$$

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j} \quad (2.40)$$

Der Restanteil der Komponente i ergibt sich aus der Differenz des Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_k in der Mischung und des Gruppenaktivitätskoeffizienten $\Gamma_k^{(i)}$ in der reinen Komponente i . Diese Differenz wird mit dem stöchiometrischen Koeffizienten der Gruppe k im Molekül i multipliziert und dann über alle Gruppen (siehe „solution of groups concept“ [7](S.292f.)) aufsummiert.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.41)$$

Die Gruppenaktivitätskoeffizienten ergeben sich wie folgt:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.42)$$

Der Oberflächenanteil Θ_m lässt sich über den Gruppenmolenbruch X_m für jede Gruppe m bestimmen.

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.43)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (2.44)$$

Die Ψ_{nm} -Funktion enthält die an experimentelle Daten angepassten a_{nm} und a_{mn} Parameter, die die Wechselwirkung zwischen den Hauptgruppen n und m beschreiben.

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (2.45)$$

Das Modell Mod. UNIFAC (Do) enthält zwei zusätzliche temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter in diesem Term, um einen größeren Temperaturbereich zuverlässig beschreiben zu können.

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right) \quad (2.46)$$

Neben den Korrelationsmodellen und Gruppenbeitragsmethoden existieren auch Modelle, welche quantenchemische Rechnungen für die Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten nutzen. Eines von diesen Modellen ist das dielektrische Kontinuumsolvensmodell COSMO-RS von Klamt [20]. Dieses Modell kombiniert quantenchemische Berechnungen [21] für die Moleküle mit der statistischen Thermodynamik.

Die grundlegenden quantenchemischen COSMO-Berechnungen erzeugen über Geometrieinformationen der verschiedenen Elemente und des Moleküls eine Kavität in einem idealen Leiter. Danach geben sie die Ladungsdichten der einzelnen Segmente der diskreten Oberfläche des Moleküls in diesem Leiter wieder. Für die COSMO-Theorie werden die Abschirmungsladungsdichten benachbarter Segmente gemittelt, da sie kleiner als die effektive Kontaktfläche sind. Die Verteilung der Anzahl dieser gemittelten Abschirmungsladungsdichten wird als σ -Profil (Sigma-Profil) bezeichnet [22](S.41).

Um mit diesem Modell Berechnungen für die Flüssigphase zu ermöglichen, werden die quantenchemischen Berechnungen für das gelöste Molekül in einem dielektrischen Kontinuum durchgeführt, das das Lösungsmittel repräsentiert. Durch eine Skalierung der Dielektrizität dieses umgebenden Mediums kann es sich wie ein idealer Leiter verhalten. Dieser Ansatz ermöglicht es, die Wechselwirkung des gelösten Teiles mit dem Lösungsmittel als Abschirmungsladung auf der Oberfläche zu berechnen [23](S.43). Durch die Überführung des gelösten Moleküls vom idealen Leiter in das Kontinuum des Lösungsmittels können die beiden Abschirmungsladungen der beiden Molekülspezies an den Kontaktflächen interagieren. Die Energie, die dabei zwischen zwei in Kontakt stehenden Segmenten wirkt, wird als *Misfit-Energie* deklariert. Für die Wechselwirkungsenergie bei sich bildenden Wasserstoffbrücken muss ein zusätzlicher Term berücksichtigt werden (E_{HB}), welcher bei einer genügend positiven oder negativen Abschirmungsladung verwendet wird.

$$E_{HB} = a_{\text{eff}} c_{HB} \left[0; \min(0; \sigma_{\text{donor}} + \sigma_{HB}) \max(0; \sigma_{\text{acceptor}} + \sigma_{HB}) \right] \quad (2.47)$$

Mit einem mathematischen Verfahren kann nun das chemische Potential μ in einem Segmentensemble bestimmt werden [22].

$$\mu(\sigma) = -RT \ln \left[\int p(\sigma') d\sigma' \exp \left(\frac{\mu(\sigma') - \{E_{\text{Misfit}}(\sigma, \sigma') + E_{\text{HB}}(\sigma, \sigma')\}}{RT} \right) \right] \quad (2.48)$$

Integriert man über alle Oberflächensegmente des Profils eines Moleküls und ergänzt einen kombinatorischen und einen idealen Anteil, so ergibt sich das chemische Potential einer Komponente i [22]:

$$\mu_i = RT \ln x_i + \int p_i(\sigma) \mu(\sigma) d\sigma + \mu_i^c \quad (2.49)$$

Mittels des chemischen Potentials in der Mischung und des chemischen Potentials im Reinstoff kann der Aktivitätskoeffizient bestimmt werden.

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\mu_i^{\text{mix}} - \mu_i^{\text{pure}}}{RT} \right) \quad (2.50)$$

Grensemann erweiterte in seinem Modell COSMO-RS(OI) [23](S.91) diesen Ansatz um eine gesonderte Betrachtung bestimmter Segmentladungsdichten, um eine unnötige Aktivierung des Wasserstoffbrückenterms zu vermeiden. Außerdem modifizierte er den kombinatorischen Term. Der Vorteil dieser quantenchemischen Modelle gegenüber anderen Modellen ist die ausschließlich rechnergestützte Berechnung von Phasengleichgewichten. Nur für die Grundparameter ist eine vorherige Anpassung an eine experimentelle Datenbasis nötig.

2.3.3 Gruppenbeitragszustandsgleichungen

Auch Zustandsgleichungen können für die Vorhersage von Phasengleichgewichten von Mischungen genutzt werden. Die ersten Mischungsregeln für die Bestimmung der Mischungsparameter von a und b waren einfache quadratische oder lineare Mischungsregeln, die im Fall von a einen anpassbaren Wechselwirkungsfaktor k_{ij} enthielten [7](S.164).

Diese Mischungsregeln können aber nur für wenig polare Systeme verwendet werden. Erst die Einführung von g^E -Mischungsregeln durch Huron und Vidal [24] führte zu einer generellen Anwendbarkeit von Zustandsgleichungen in der Prozessauslegung. Das grundlegende Prinzip dieser Mischungsregel beruht darauf, dass die berechneten Gibbs'schen

Exzessenthalpien g^E bei einem definierten Referenzdruck für eine Zustandsgleichung (EoS) und ein Aktivitätskoeffizienten-Modell (γ) gleich sind.

$$\frac{g^{E,EoS}}{RT} = \frac{g^{E,\gamma}}{RT} \quad (P = P^{ref}) \quad (2.51)$$

Der Referenzdruck ist nötig, da Zustandsgleichungen im Gegensatz zu Aktivitätskoeffizienten-Modellen die Druckabhängigkeit berücksichtigen. Als Aktivitätskoeffizienten-Modell eignen sich z.B. Korrelationsmodelle wie UNIQUAC, aber auch Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC und mod. UNIFAC (Do). Als Beispiel für Gruppenbeitragszustandsgleichungen sollen hier PSRK [25] und VTPR [3] genannt werden, die Weiterentwicklungen der bekannten Zustandsgleichungen SRK und PR sind (siehe Kapitel 2.2.2). Im PSRK-Modell ist das originale UNIFAC-Modell implementiert, während VTPR die Temperaturabhängigkeit des Restanteils aus dem mod. UNIFAC (Do)-Modell übernimmt.

PSRK	VTPR
<u>EoS:</u>	
$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$	$P = \frac{RT}{v+c-b} - \frac{a(T)}{(v+c)(v+c+b)+b(v+c-b)}$
<u>α-Funktion:</u>	
$\alpha_i(T_r) = \left[1 + c_1 \cdot (1 - \sqrt{T_r}) + c_2 \cdot (1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3 \cdot (1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2$	$\alpha_i(T_r) = T_{r,i}^{N_i \cdot (M_i - 1)} \cdot \exp \left[L_i \cdot (1 - T_{r,i}^{N_i \cdot M_i}) \right]$
<u>Mischungsregeln:</u>	
$\frac{a}{bRT} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i RT} + \frac{1}{-0.64663} \left(\frac{g^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \frac{b}{b_i} \right)$	$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \frac{a_{ii}}{b_i} + \frac{g_{res}^E}{-0.53087}$
$b = \sum_i x_i b_i$	$b_{ij}^{3/4} = (b_{ii}^{3/4} + b_{jj}^{3/4}) / 2$
	$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$
	$c_i = v_{pr} - v_{exp} \quad c = \sum_i x_i c_i$
<u>Peneloux-Parameter + Mischungsregel</u>	

Tabelle 2-2 Gleichungen für PSRK und VTPR

Als α -Funktion verwendet PSRK die Mathias-Copeman-Funktion [26]. Aufgrund des unrealistischen Verlaufs dieser Funktion bei hohen reduzierten Temperaturen [27] verwendet VTPR dagegen die von Twu et al. aufgestellte α -Funktion [28]. Da speziell Flüssigdichten nur mit unzureichender Genauigkeit durch die Peng-Robinson-Gleichung vorhergesagt werden, enthält VTPR noch einen weiteren c-Parameter, um diese Ungenauigkeit durch eine Volumentranslation nach Peneloux et al. [29] zu korrigieren.

2.3.4 Dampf-Flüssig-Gleichgewicht (VLE)

Für die Berechnung eines Phasengleichgewichtes einer Mischung zwischen Dampf und Flüssigkeit gelten die schon bekannten Beziehungen zwischen den Phasen (siehe Gleichungen (2.1)-(2.3)). In der Mischung muss für jede Komponente i des Gemisches das chemische Potential in beiden Phasen identisch sein. Über Gleichung (2.24) lässt sich die Isofugazitätsbeziehung herstellen.

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.52)$$

Da die Fugazität nicht direkt zugänglich ist, muss mit den bisher erschlossenen Zusammenhängen ein alternativer Weg ermittelt werden. Aus der Umformung mit den Gleichungen (2.25), (2.29) und (2.30) können zwei unterschiedliche Ansätze für die Bestimmung des Phasengleichgewichts gebildet werden.

Ansatz A

$$x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V \quad (2.53)$$

Ansatz B

$$x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \varphi_i^V P \quad (2.54)$$

Für den Ansatz A können Zustandsgleichungen zur Berechnung des Fugazitätskoeffizienten der Komponente i in der flüssigen und dampfförmigen Phase herangezogen werden.

Für den Ansatz B wird ein Modell für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase benötigt. Außerdem muss eine Referenzfugazität definiert werden. Für diese eignete sich die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemtemperatur.

$$f_i^0(T, P_i^s) = \varphi_i^s P_i^s \quad (2.55)$$

Um vom Dampfdruck aus eine Aussage bei Systemdruck tätigen zu können, kann die Druckabhängigkeit des Fugazitätskoeffizienten genutzt werden.

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P} \right) = \frac{v_i^L}{RT} \quad (2.56)$$

Wenn das molare Flüssigvolumen bei kleinen Druckänderungen als konstant angenommen wird, kann so ein Korrekturterm, der sogenannte Poynting-Faktor, ermittelt werden.

$$f_i^0(T, P) = \varphi_i^s P_i^s \exp \frac{v_i^L (P - P_i^s)}{RT} = \varphi_i^s P_i^s P \varphi_{y_i} \quad (2.57)$$

Wenn Gleichung (2.57) in die Gleichung (2.54) eingesetzt wird, folgt daraus:

$$x_i \gamma_i \varphi_i^s P_i^s P \varphi_{y_i} = y_i \varphi_i^v P \quad (2.58)$$

Da φ_i^s und φ_i^v bei moderaten Drücken sehr ähnlich sind und der Poynting-Faktor bei diesen Bedingungen näherungsweise eins ist, lässt sich die Gleichung vereinfachen:

$$x_i \gamma_i P_i^s \approx y_i P \quad (2.59)$$

Beide Ansätze können dazu genutzt werden, um Dampf-Flüssig-Gleichgewichte zu berechnen. Ansatz A kann wegen des Fehlens eines Sättigungsdampfdruckes als Referenzzustand auch auf Systeme mit überkritischen Komponenten angewendet werden. Zudem können bei Verwendung einer Zustandsgleichung auch andere thermodynamische Größen, wie z.B. die Dichte der beiden Phasen erhalten werden. Die Berechnung benötigt wegen ihres iterativen Ansatzes aber eine Rechnerunterstützung. Der Ansatz B hat den Vorteil einer vergleichsweise einfachen Berechnung und einer hohen Genauigkeit bei moderaten Drücken. Aus den beiden Ansätzen ergeben sich für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten K_i und dem Trennfaktor α_{ij} folgende Zusammenhänge:

Ansatz A:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (2.60) \quad \alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} = \frac{\varphi_i^L \varphi_j^V}{\varphi_i^V \varphi_j^L} \quad (2.61)$$

Ansatz B

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^s}{P} \quad (2.62) \quad \alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} = \frac{\gamma_i P_i^s}{\gamma_j P_j^s} \quad (2.63)$$

2.3.5 Azeotrope Punkte (AZD)

Bei homogenen Azeotropen herrscht sowohl in der Flüssigphase als auch in der Dampfphase dieselbe Konzentration vor. Dies resultiert in einem Trennfaktor von eins. Ein azeotroper Punkt ist numerisch bestimmbar, wenn eine Zielfunktion formuliert wird der Form:

$$F = \sum_1^n \sum_{j>1}^n |\alpha_{ij} - 1| = 0 \quad (2.64)$$

Damit ist die Nullstelle an dem Punkt, wo alle binären Trennfaktoren in einem Vielkomponentengemisch gleich eins werden. Für diese Nullstellenbestimmung kann über ein nicht lineares Regressionsmodell eine Lösung gesucht werden. Ein geeignetes Verfahren wäre z.B. das Simplex-Nelder-Mead Verfahren [30]. Für den binären Fall kann auch ein einfacheres Verfahren wie das Verfahren des goldenen Schnittes verwendet werden.

2.3.6 Gaslöslichkeiten (GLE)

Für die in Kapitel 8 angesprochenen Absorptionsprozesse ist die Vorhersage von Gaslöslichkeiten von großer Bedeutung. Für die Berechnung des Lösungsvermögens eines Gases in einer Flüssigkeit wird oft das vereinfachte Henry-Gesetz genutzt:

$$f_i = x_i \gamma_i^* H_{i,j} \quad (2.65)$$

Der berechnete Henry-Koeffizient gilt dabei nur für den verdünnten Bereich. In diesem Fall ist der Systemdruck gleich dem Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels. Mit dieser Annahme und der Gleichung (2.25) lässt sich der Henry-Koeffizient über den Grenzwert definieren.

$$H_{1,2} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_2 \rightarrow 1 \\ P \rightarrow P_2^s}} \frac{f_1}{x_1} \quad (2.66)$$

Ein Gas löst sich dabei umso besser in der Flüssigkeit, je niedriger der Koeffizient ist. Eine Zustandsgleichung [27] erlaubt die Berechnung des Koeffizienten über die folgende Gleichung:

$$H_{i,j} = \frac{f_i}{x_i} = \frac{x_i \phi_i^L P}{x_i} = \phi_i^L P \quad (2.67)$$

2.3.7 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (LLE)

Verhält sich eine Mischung stark real, kann es für sie thermodynamisch günstiger sein, sich in mehrere Flüssigphasen aufzuteilen. Der häufigste Fall sind dabei zwei Flüssigphasen. Die Zusammensetzungen der zwei Phasen lassen sich dabei mit Hilfe des Isofugazitätskriterium herleiten

$$f_i^{L'} = f_i^{L''} \quad (2.68)$$

Aus dieser Beziehung lassen sich wiederum zwei Wege konstruieren, die entweder eine Zustandsgleichung (Weg A) oder ein Aktivitätskoeffizienten-Modell (Weg B) als Berechnungsgrundlage nutzen.

Weg A

$$x_i^{L'} \phi_i^{L'} = x_i^{L''} \phi_i^{L''} \quad (2.69)$$

Weg B

$$x_i^{L'} \gamma_i^{L'} = x_i^{L''} \gamma_i^{L''} \quad (2.70)$$

Für beide Wege lassen sich über die K-Faktor-Methode die Konzentrationen der zwei flüssigen Phasen berechnen [7](S.282f)

2.3.8 Exzessgrößen

Bei der Mischung von Komponenten entspricht der thermodynamische Wert m dieser Mischung häufig nicht der aus der anteiligen Summe der Reinstoffeigenschaften m_i zu erwarteten Größe. Die sich ergebene Differenz zwischen dem Wert der realen Mischung und der „idealen“ Mischung wird als Exzessanteil bezeichnet [7](S.157f).

$$m^E = m - m^{id} \quad (2.71)$$

$$m^{id} = \sum_i x_i m_i + \Delta m^{id} \quad (2.72)$$

Der Wert für die ideale Mischung ergibt sich dabei aus der anteiligen Summe der Reinstoffeigenschaften und der idealen Änderung der Mischungseigenschaften. Dieser Wert ist für viele Eigenschaften gleich null.

2.3.9 Exzessenthalpie (h^E)

Werden zwei Komponenten gemischt, so entstehen Wärmeeffekte, auch Exzessenthalpien genannt. Diese Exzessenthalpien sind sowohl von der Temperatur als auch vom Druck abhängig. Es besteht ein direkter Zusammenhang zu der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten. [7](S.201)

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} \right)_{P,x} = \frac{\bar{h}_i^E}{R} \quad (2.73)$$

Die Mischungswärmen lassen sich daher mittels thermodynamischer Modelle über einen numerischen Ansatz aus der Temperaturabhängigkeit der Gibbs'schen Exzessenthalpie g^E berechnen [3]:

$$h^E = -RT^2 \frac{\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{T+\Delta T} - \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{T-\Delta T}}{2\Delta T} \quad (2.74)$$

Die Druckabhängigkeit ist aber nur über Zustandsgleichungen erfassbar.

2.3.10 Exzessvolumen (v^E)

Bei der Mischung von zwei reinen Komponenten entspricht das Mischungsvolumen in der Regel nicht der anteiligen Summe der einzelnen Reinstoffvolumen. Diese Differenz wird als Exzessvolumen bezeichnet.

$$v^E = v^{\text{mix}} - \sum_i x_i v_i \quad (2.75)$$

Das Exzessvolumen ist mit der Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten verknüpft und ist von der Temperatur und dem Druck abhängig [7](S.201).

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (2.76)$$

In der Regel weist das Exzessvolumen einen positiven Wert auf, da unterschiedliche Moleküle nicht so dicht gepackt werden können. Eine Ausnahme sind Mischungen mit großen und kleinen Molekülspezies, bei der die kleinen Moleküle die Lücken zwischen den großen Molekülen auffüllen (Beispiel: THF/Wasser). Außerdem können Systeme mit einer

stark anziehenden Wechselwirkung zwischen den Molekülen ein negatives Exzessvolumen aufweisen, da die Abstände zwischen den Molekülen verringert werden.

3 VGTPR

Im Kapitel 2 wurde erwähnt, dass es verschiedene Modellansätze gibt, um ein Phasengleichgewicht vorherzusagen. Gruppenbeitragszustandsgleichungen wie VTPR haben hierbei ein breiteres Anwendungsspektrum als Gruppenbeitragsmodelle, wie z.B. mod. UNIFAC (Do), da Gruppenbeitragszustandsgleichungen den Druckeinfluss auf das reale Verhalten erfassen können. Zudem können sie Systeme mit überkritischen Komponenten berechnen und liefern Werte wie die Dichte, das Exzessvolumen und die verschiedenen thermodynamischen Größen (Enthalpie, Entropie,...)[31](S.102). Mod. UNIFAC (Do) dagegen hat den Vorteil, dass es schon länger in der Praxis etabliert ist und deswegen über eine deutlich größere Anzahl an angepassten Wechselwirkungsparametern (siehe Abbildung 3-1) verfügt. Es wäre somit praktikabel, diese Vorteile zu kombinieren und die Matrix des Gruppenbeitragsmodells mod. UNIFAC (Do) für die Gruppenbeitragszustandsgleichung VTPR zu verwenden, da im VTPR-Modell der Restanteil des mod. UNIFAC (Do)-Modells verwendet wird.

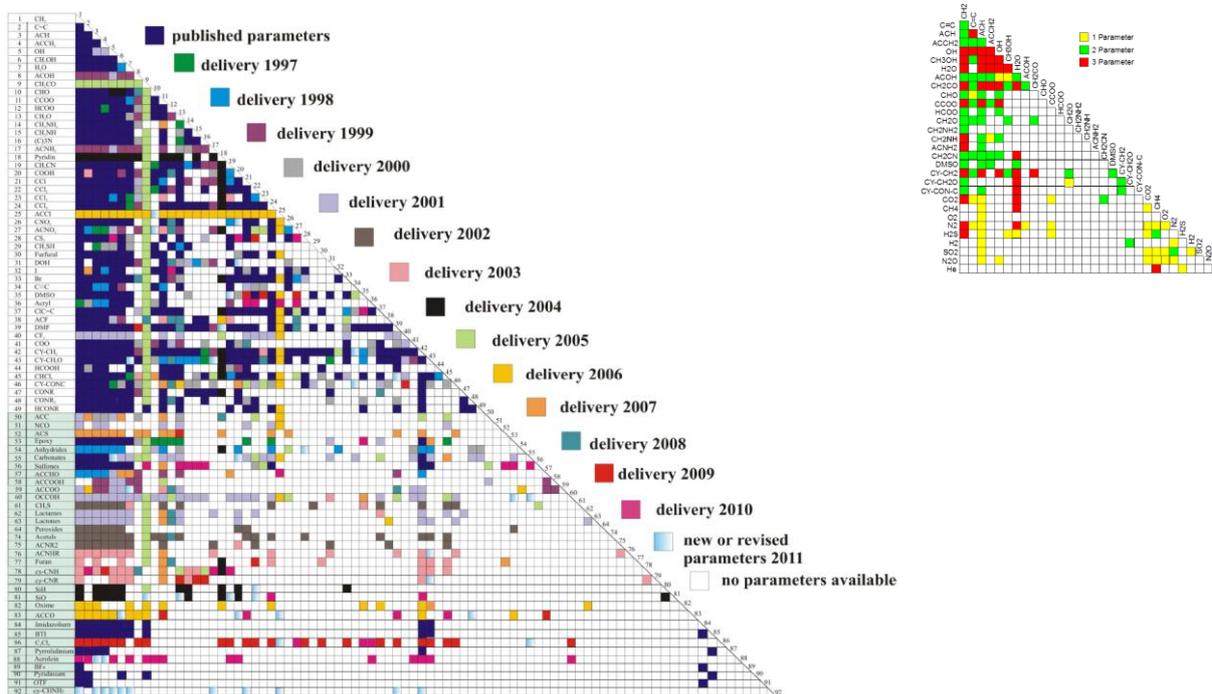


Abbildung 3-1 Vergleich mod. UNIFAC (Do)-Matrix (links)[32] und VTPR-Matrix (rechts)

Im Falle des PSRK-Modells konnten die Parameter der UNIFAC-Matrix direkt verwendet werden. Bei der Nutzung der mod. UNIFAC (Do)-Matrix (veröffentlichte Parameter) für VTPR dagegen zeigten die ersten Berechnungen (Abbildung 3-2), dass dies nicht möglich ist.

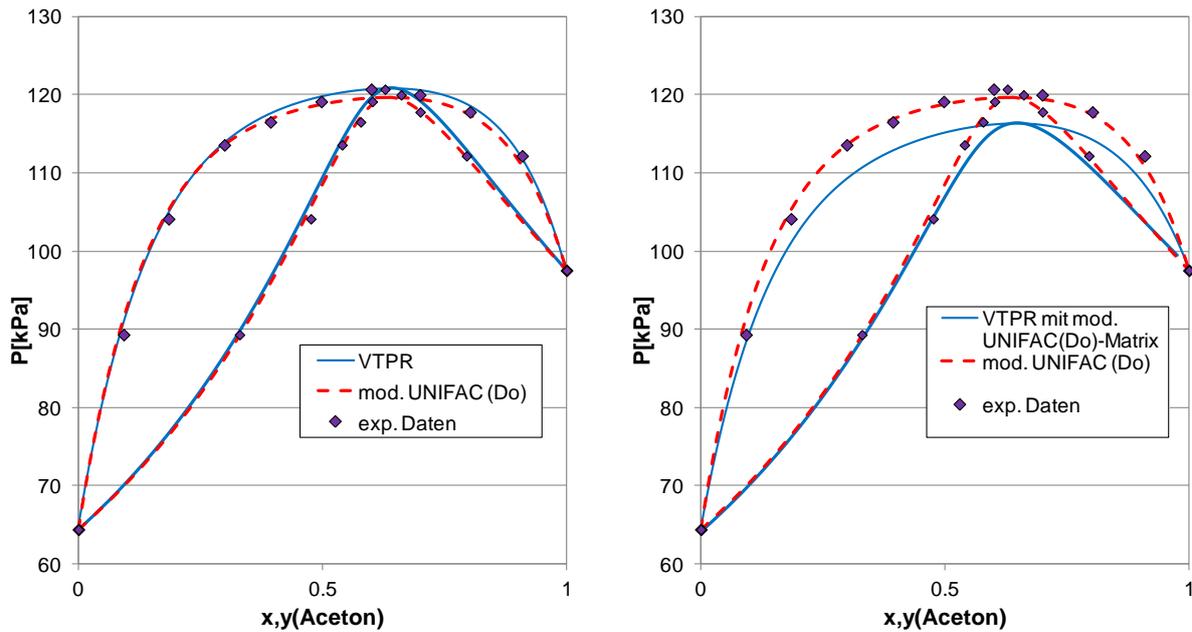


Abbildung 3-2 VLE-Berechnung des Systems Aceton/n-Hexan bei 328.15 K mit VTPR mit eigenständiger Matrix (links) und mit VTPR mit eingesetzter mod. UNIFAC (Do)-Matrix (rechts). Zum Vergleich die berechneten Werte mit mod. UNIFAC (Do) und experimentelle Werte von Kudryavtseva und Susarev (\blacktriangle) [33]

Collinet et al. [34] entwickelten daher einen Lösungsansatz, um diesem Problem zu begegnen. Sie fügten dem g^E -Term einen weiteren anpassbaren Translationsterm hinzu (VGTPR).

$$\frac{a}{b} = \sum_i x_i \cdot \frac{a_{ii}}{b_i} + \frac{g_{res}^E + g_{trans}^E}{-0.53087} \quad (3.1)$$

Dieser Term wird solange durch eine Iteration variiert, bis VGTPR und mod. UNIFAC (Do) denselben Aktivitätskoeffizienten liefern.

$$\gamma_i^{g^E\text{-Modell}}(x, T) = \gamma_i^{EoS}(x, T, P) \quad (3.2)$$

Der Aktivitätskoeffizient der Zustandsgleichung wird auf Basis der Gleichungen (2.12), (2.25) und (2.30) über den Quotienten der Fugazitätskoeffizienten der Komponente i in der Mischung und im Reinstoff i berechnet.

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^0} \quad (3.3)$$

Da die Zustandsgleichung einen Druck benötigt, ist es von großer Bedeutung, einen geeigneten Referenzzustand für die Anpassung zu wählen. Collinet et al. schlagen hierfür ein konstantes Volumen vor, dass von dem Eigenvolumen abhängig ist.

$$v_i = 1.22485 \cdot b_i \quad (3.4)$$

$$v = \sum_i x_i v_i \quad (3.5)$$

Mittels dieses Ansatzes konnten sowohl binäre Phasengleichgewichte bei moderaten Drücken als auch überkritische Phasengleichgewichte von einigen symmetrischen Systemen gut beschrieben werden [34]. Im Rahmen dieser Arbeit sollte nun ermittelt werden, ob sich dieser Ansatz auch auf ternäre und quaternäre Systeme übertragen lässt. Außerdem sollten asymmetrische Systeme im überkritischen Bereich genauer untersucht werden.

Das Programm von Collinet [35] wurde zunächst reproduziert und um die Berechnung für die Mehrkomponentensysteme ergänzt. Es zeigte sich, dass der Referenzzustand im unterkritischen Bereich nur wenig Einfluss auf das Ergebnis hatte. In Abbildung 3-3 ist zu erkennen, dass bei der Berechnung binärer Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Fest-Flüssig-Gleichgewichte sehr präzise Ergebnisse mit VGTPR erzielt werden können.

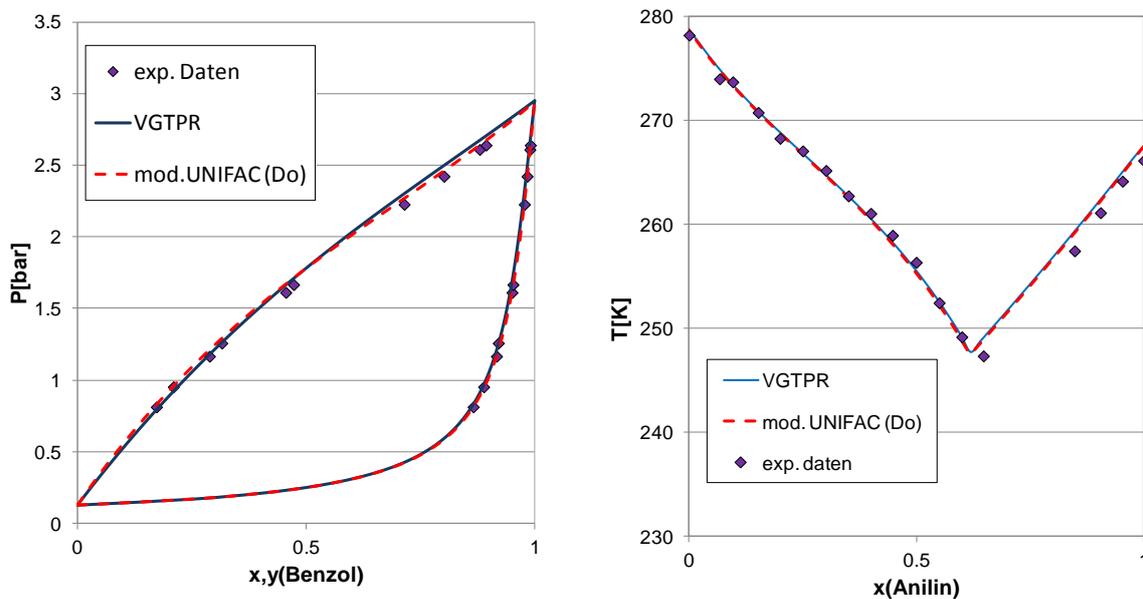


Abbildung 3-3 Vergleich der VLE-Berechnung (392.45 K) (links) und SLE-Berechnung (1 atm) (rechts) des Systems Benzol/Anilin von mod. UNIFAC (Do) und VGTPR mit experimentellen Daten [36, 37]

Auch die Berechnung der Phasengleichgewichte ternärer Gemische ist mit dem VGTPR-Modell möglich. Die Abbildungen 3-4 und 3-5 zeigen, dass die ternären Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Fest-Flüssig-Gleichgewichte sehr gut mit VGTPR wiedergegeben werden.

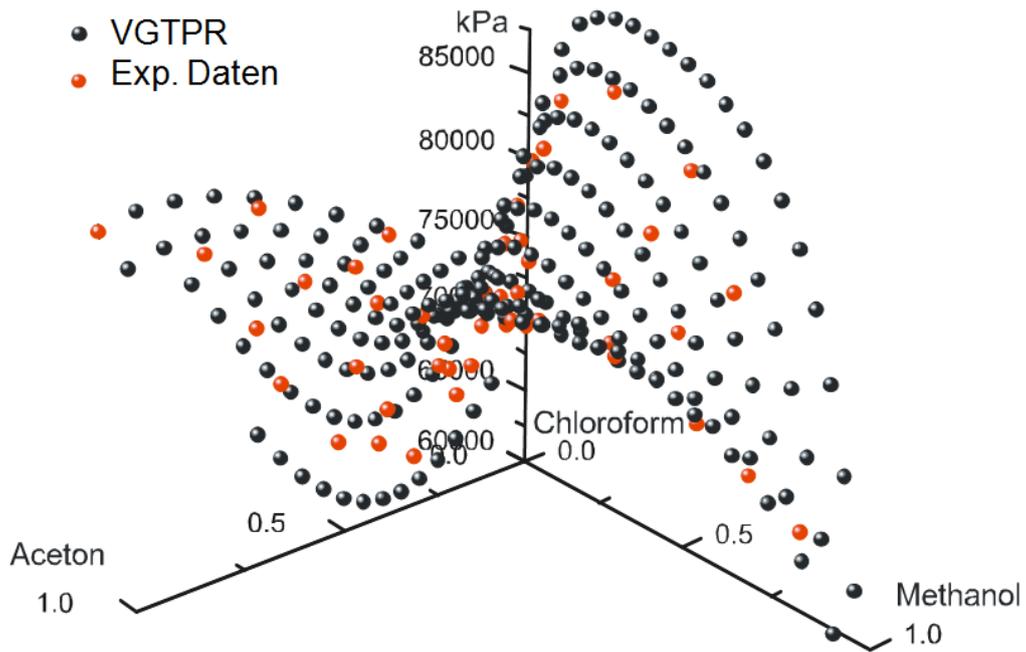


Abbildung 3-4 Ternäres Dampf-Flüssig-Gleichgewicht von Aceton/Chloroform/Methanol bei 323 K. Berechnet mit VGTPR und experimentelle Daten von Goral et al.[38].

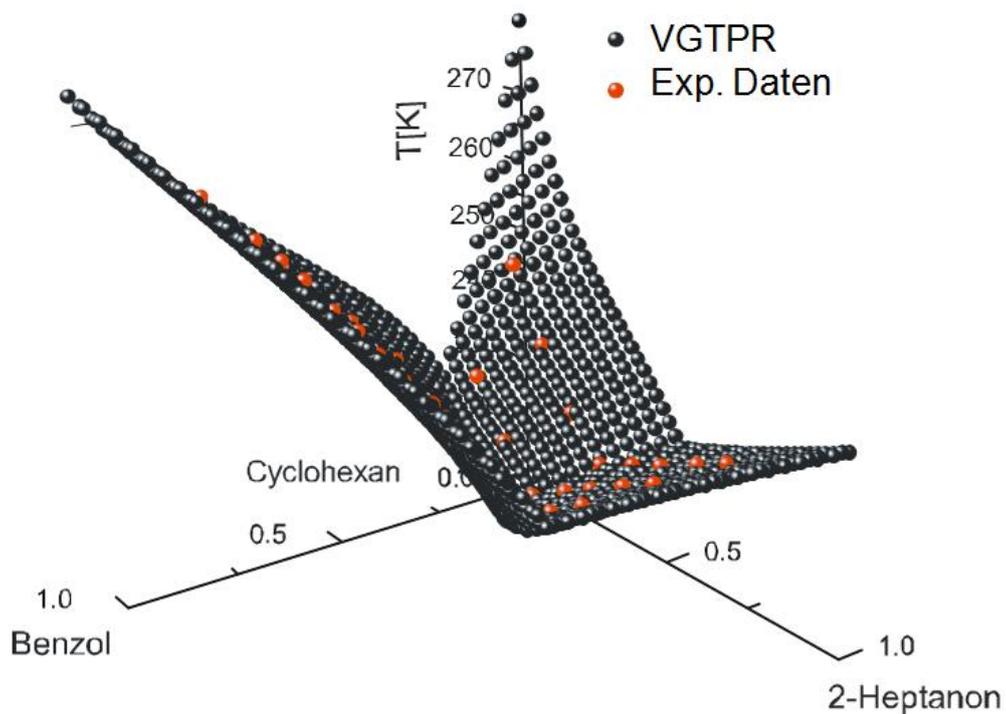


Abbildung 3-5 Ternäres Fest-Flüssig-Gleichgewicht Benzol/Cyclohexan/2-Heptanon. Berechnet mit VGTPR und experimentelle Daten von Joh et al.[39]

Aber auch Werte, die nicht von mod. UNIFAC (Do) berechenbar sind, wie z.B. das Exzessvolumen, lassen sich direkt mit der Hilfe des VGTPR-Modells für binäre und ternäre Gemische vorhersagen.

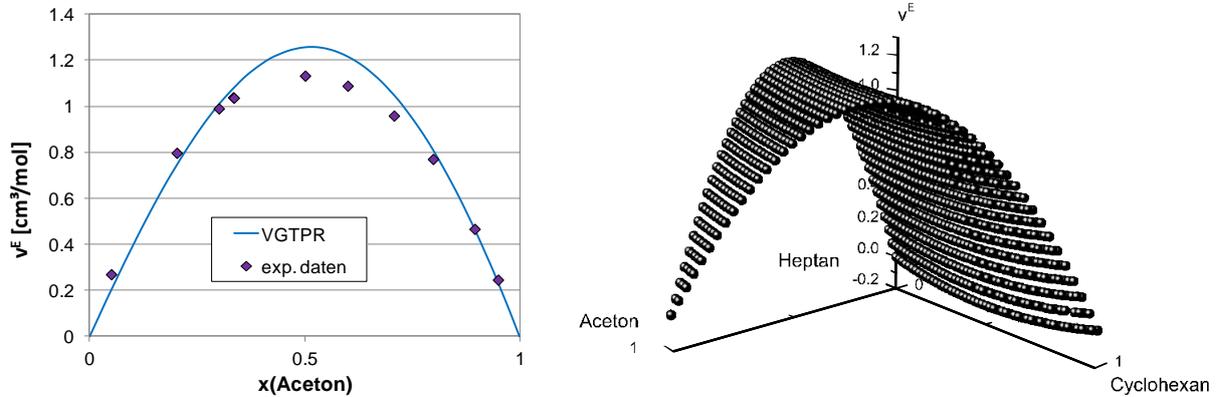


Abbildung 3-6 Exzessvolumen [40] Aceton/n-Heptan(298.15 K) (links) und Exzessvolumen für das ternäre System Aceton/n-Heptan/Cyclohexan (298 K)(rechts)

Nachdem die Anwendbarkeit von VGTPR auf Mehrkomponentensysteme festgestellt wurde, rückte der überkritische Bereich in den Fokus. Es zeigte sich leider, dass der Ansatz mit dem konstanten Volumen auf asymmetrische Systeme nicht anwendbar ist. Selbst bei Alkan-Alkan-Phasengleichgewichten, die keine Wechselwirkungsparameter benötigen, erlaubt VGTPR mit diesem Referenzzustand keine zuverlässige Vorhersage. (siehe Abbildung 3-7)

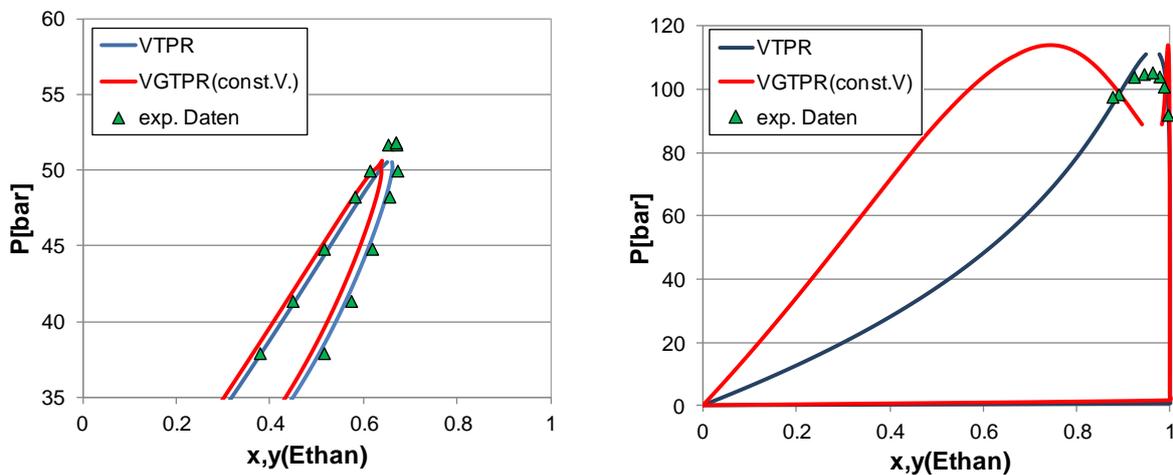


Abbildung 3-7 Mit VTPR und VGTPR(const.V) berechnete VLE der Systeme Ethan/Propan (333 K) (links) und Ethan/n-Hexadecan (353 K) (rechts) im Vergleich zu experimentellen Daten [41, 42]

Um die Systeme mit überkritischen Komponenten trotzdem erfassen zu können, wurden daher alternative Lösungswege für den Referenzzustand evaluiert. Im unterkritischen Bereich bereitet dieses Vorgehen kein Problem, da sich hier, wie erläutert, nur eine geringe Abhängigkeit vom Referenzzustand ergibt. Im überkritischen Bereich fällt dagegen z.B. der Dampf-

druck als Referenzzustand weg, da der Leichtsieder (überkritische Komponente) wegen der fehlenden Flüssigphase diese Größe nicht mehr aufweist.

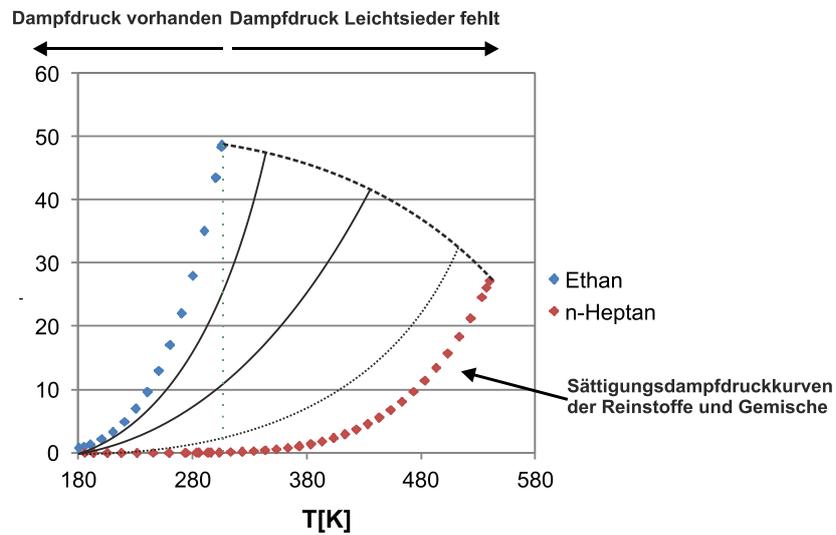


Abbildung 3-8 Sättigungsdampfdrücke von Ethan und n-Heptan bis zum kritischen Punkt

Eine Extrapolation des Dampfdruckes des Leichtsieders in den überkritischen Bereich konnte nicht zuverlässig durchgeführt werden. Auch die Festlegung eines Referenzdruckes war nur von begrenztem Nutzen, da jedes System bei jeder Temperatur einen anderen Druck benötigt und abweichende Drücke nur im geringen Maß von der Berechnung toleriert wurden. Beides ist in Abbildung 3-9 verdeutlicht (blau: Dampfdruckextrapolation; schwarz: Referenzdruck).

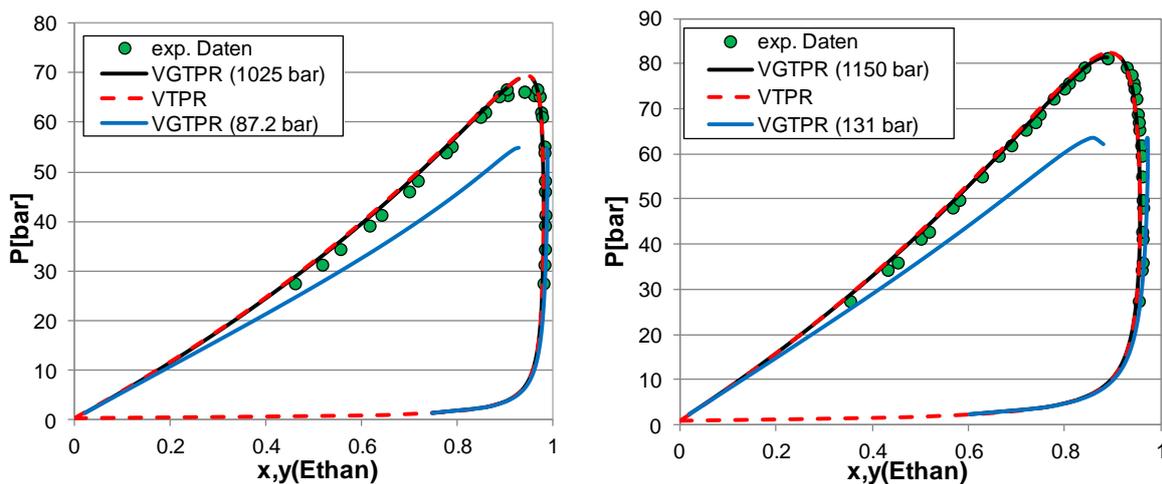


Abbildung 3-9 Berechnete VLE des Systems Ethan/n-Heptan bei 339 K (links) und 368 K (rechts) im Vergleich zu experimentellen Daten [43]

Auch das Variieren der Größe des Referenzvolumens führte nur zu einer Verschlechterung der Ergebnisse. Die Einführung einer empirischen Gleichung, die an die ermittelten Referenz-

drücke unter Eingang der kritischen Größen angepasst wurde, war kein allgemeingültiger Ansatz.

Es zeigt sich somit, dass die verwendeten Ansätze nicht für jedes System genutzt werden konnten. Daher ist das VGTPR-Modell kein alternatives Modell.

4 VTPR-Parameteranpassung

In Kapitel 3 wurde erläutert, dass die Nutzung der mod. UNIFAC (Do)-Matrix für das VTPR-Modell nicht allgemein anwendbar ist. Deshalb war die Erweiterung der VTPR-Matrix notwendig. Die ersten Parameter wurden von Ahlers [3] und Jabloniec [44] angepasst. Diese wurden von Schmid [27] in vielen Fällen revidiert, da bei einigen Gruppen neben den Wechselwirkungsparametern auch der Oberflächenparameter Q mit angepasst werden musste, dessen vorheriger Wert nach der Methode von Bondi [45] bestimmt worden war. Das dafür entwickelte Anpassungsprogramm wurde auch für die in dieser Arbeit angepassten Parameter genutzt.

4.1 Theorie

Für die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter kann eine große Auswahl an binären Systemen verwendet werden. Abbildung 4-1 zeigt die verschiedenen nutzbaren Systeme und welchen Temperaturbereich sie in der Regel abdecken.

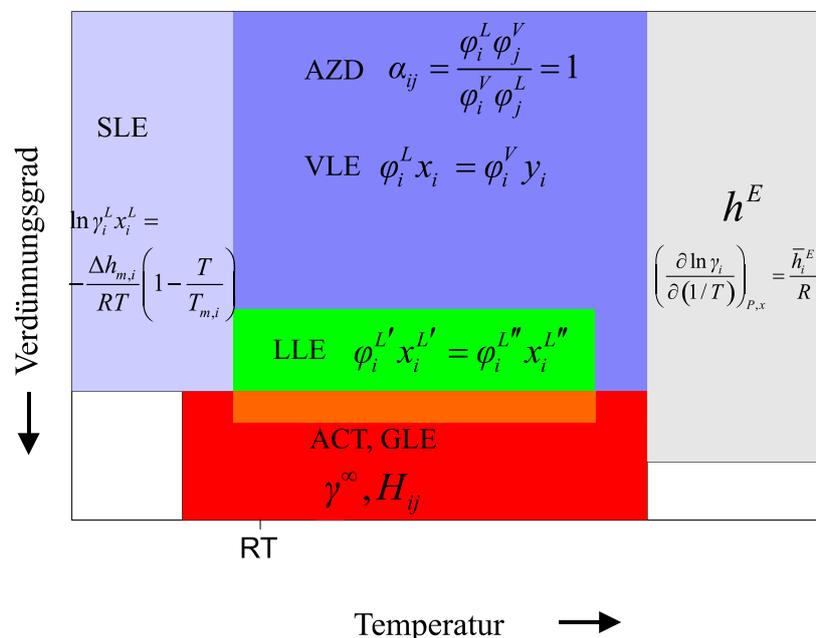


Abbildung 4-1 Nutzbare Datentypen und deren Auftreten in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentrationsverlauf (RT = Raumtemperatur) [27]

Die Systeme decken dabei stark unterschiedliche Temperatur- und Konzentrationsbereiche ab. Die Grenzaktivitätskoeffizienten liefern Informationen über das Verhalten im stark

verdünnten Bereich und stark asymmetrischer Systeme. Bei Systemen mit starker Abweichung vom idealen Verhalten sind sie zudem häufig neben den Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten die einzig vorhandene Information. Die Exzessenthalpien sind nach Kapitel 2.3.9 mit dem Temperaturverlauf der Aktivitätskoeffizienten verknüpft und liefern die zuverlässigste Information über die Temperaturabhängigkeit. Dampf-Flüssig-Gleichgewichte dienen als Stützstellen über den gesamten Konzentrationsbereich einer binären Mischung. Sie sind in der Regel der Datentyp mit den meisten Messwerten und decken einen weiten Temperatur- und Konzentrationsbereich ab. Eine wichtige Information, die sich aus den Dampf-Flüssig-Gleichgewichten ergibt, ist die Lage eines möglichen azeotropen Punktes. Aufgrund der entscheidenden Bedeutung für die Trenntechnik wird diese Information noch einmal getrennt berücksichtigt. Fest-Flüssig-Gleichgewichte sind häufig die einzigen Stützstellen bei tiefen Temperaturen. Sie liefern zudem Informationen über stark asymmetrische Systeme. Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte treten nur bei stark realen Systemen auf und vertreten diese bei der Anpassung. Gaslöslichkeiten und Dampf-Flüssig-Gleichgewichte niedrig siedender Verbindungen sind der dominante Datentyp bei der Anpassung von Systemen mit überkritischen Komponenten.

Für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter an binäre Systeme wird eine Zielfunktion minimiert, die aus der Summe der einzelnen Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentellen Werten besteht.

$$F = w_{VLE} \sum \Delta VLE + w_{AZD} \sum \Delta AZD + w_{h^E} \sum \Delta h^E + w_{GLE} \sum \Delta GLE + w_{\gamma^\infty} \sum \Delta \gamma^\infty + w_{SLE} \sum \Delta SLE + w_{LLE} \sum \Delta LLE = \text{Min.} \quad (4.1)$$

Die Abweichung jedes Datentyps kann dabei durch den Faktor w gewichtet werden. Ein Simplex-Nelder-Mead-Algorithmus [30] minimiert nach diesen Vorgaben die Zielfunktion. Dieser Algorithmus ist langsamer als andere Verfahren und findet bei einer großen Anzahl parallel angepasster Parameter, wie auch andere Methoden, nicht immer das globale Minimum, hat aber den Vorteil, mathematisch sehr stabil und auch bei mehreren anpassbaren Parametern anwendbar zu sein. Tabelle 4-1 gibt die nach Schmid [27] verwendeten Abweichungsgleichungen wieder. Für die Abweichungsbestimmung der Exzessenthalpien wird wegen eines möglichen Vorzeichenwechsels im Konzentrationsverlauf eine eigene Abweichungsgleichung verwendet. Das gleiche gilt für die Grenzaktivitätskoeffizienten, bei

denen nach einer Sortierung der Koeffizienten nach der Größe, die „groß zu klein“ und „klein zu groß“ Beziehung besser erfasst wird.

Datentyp	Abweichungsbestimmung
VLE, SLE, LLE, AZD	$\Delta \text{Datentyp} = \frac{1}{\text{ND}} \sum_{i=1}^{\text{ND}} \sum_{j=1}^{\text{NV}} \left(\frac{\text{Daten}_{ij,\text{ber}} - \text{Daten}_{ij,\text{exp}}}{\text{Daten}_{ij,\text{exp}}} \right)$
h^E	$\Delta h^E = \frac{1}{\text{ND}} \sum_{i=1}^{\text{ND}} \sum_{j=1}^{\text{NV}} \left(\frac{h_{ij,\text{ber}}^E - h_{ij,\text{exp}}^E}{h_{ij,\text{max}}^E} \right)$
ACT	$\Delta \gamma^\infty = \frac{1}{\text{ND}} \sum_{i=1}^{\text{ND}} \left(\frac{\gamma_{\text{groß},i}^\infty - \gamma_{\text{klein},i}^\infty}{\gamma_{\text{klein},i}^\infty} \right)$

Tabelle 4-1 Abweichungsberechnung bei verschiedenen Datentypen [27]

Der genaue Ablauf einer Parameteranpassung ist in Abbildung 4-2 schematisch wiedergegeben.

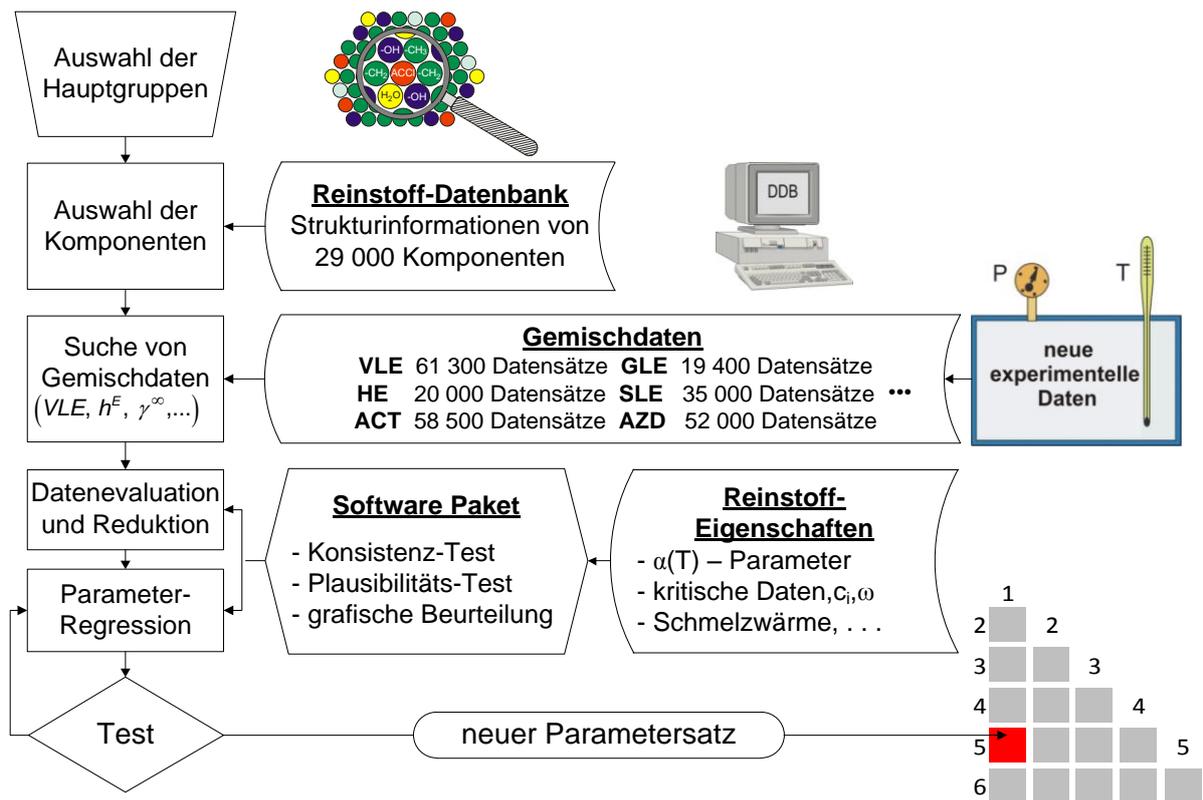


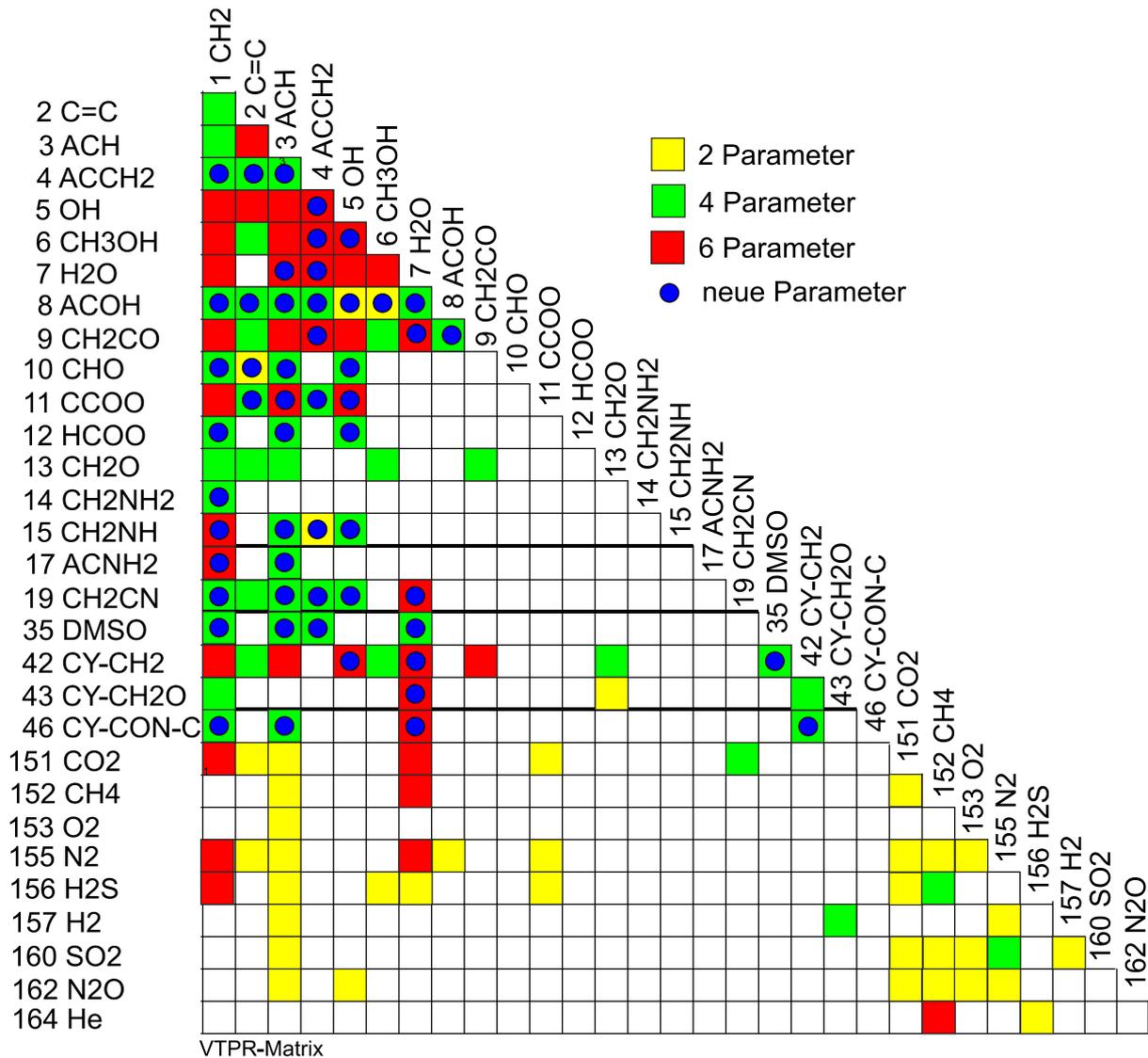
Abbildung 4-2 Vorgehen bei der Parameteranpassung (ent. von Schmid [27])

Für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter zwischen zwei Hauptgruppen werden zunächst zwei Komponentenlisten aus den Komponenten der Dortmundener Datenbank erstellt, die die jeweiligen ausgewählten Hauptgruppen enthalten. Danach wird aus der DDB die Datenbasis erschlossen, die sich aus jeder Kombination von Komponenten zwischen diesen

beiden Listen ergibt (nur binärer Fall). Sollten hier wesentliche Informationen fehlen, kann die Datenbasis mit eigenen Messungen ergänzt werden. Grob fehlerhafte Datensätze können anschließend mit Plausibilitäts- und Konsistenz-Tests und durch eine grafische Beurteilung ausgeschlossen werden. Nach dem Ermitteln der notwendigen Reinstoffeigenschaften werden die Parameter an die vorläufige Datenbasis angepasst, wobei zunächst nur die zwei a-Parameter an die VLE- und AZD-Datensätze angepasst werden. Mit jedem weiteren Anpassungsschritt werden die SLE, ACT, LLE und schlussendlich der h^E -Datensatz in der Datenbasis berücksichtigt. Bei Bedarf werden zudem die b- und c-Parameter verwendet. Es bietet sich vor allem im Fall einer kleinen Datenbasis an, nur so wenige Parameter wie möglich, aber so viele wie nötig zu nutzen, um eine fehlerhafte Extrapolation außerhalb des angepassten Temperaturbereichs zu vermeiden. Nach jedem Anpassungsschritt werden die mit den neuen Parametern berechneten gegen die experimentellen Daten aufgetragen. Durch diese visuelle Kontrolle kann die Datenbasis weiter reduziert werden, indem ungeeignete Daten entfernt werden. Sollte es trotz der Verwendung aller Gruppenwechselwirkungsparameter (a, b und c) nicht möglich sein, die experimentellen Datenpunkte mit der gewünschten Genauigkeit darzustellen, können die van der Waals'schen Gruppenoberflächen Q ebenfalls mit angepasst werden.

4.2 Auswertung der Anpassung

Mit der erläuterten Vorgehensweise konnten Parameter für 53 Gruppenkombinationen in der VTPR-Matrix angepasst werden. Diese bauen teils auf den schon vorhandenen Parametern von Schmid, Ahlers und Jabloniec [3, 44, 46] auf oder revidieren sie. Abbildung 4-3 zeigt den aktuellen Stand der VTPR-Parametermatrix.


Abbildung 4-3 Aktueller Stand der VTPR-Matrix

Mit diesen neuen Parametern lässt sich eine hohe Vorhersagequalität erzielen. Exemplarisch wird dies in Abbildung 4-4 und Abbildung 4-5 gezeigt. Sowohl das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bei moderatem Druck als auch Systeme mit überkritischen Komponenten werden gut wiedergeben (a und b). Anhand des Fest-Flüssig-Gleichgewichts zwischen Toluol und n-Heptan (c) zeigt sich, dass in diesem Fall auch bessere Ergebnisse als bei mod. UNIFAC (Do) erzielt werden können. Das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des sehr stark realen Systems Benzol/Wasser (d) wird ebenfalls über den gesamten Temperaturbereich gut vorhergesagt.

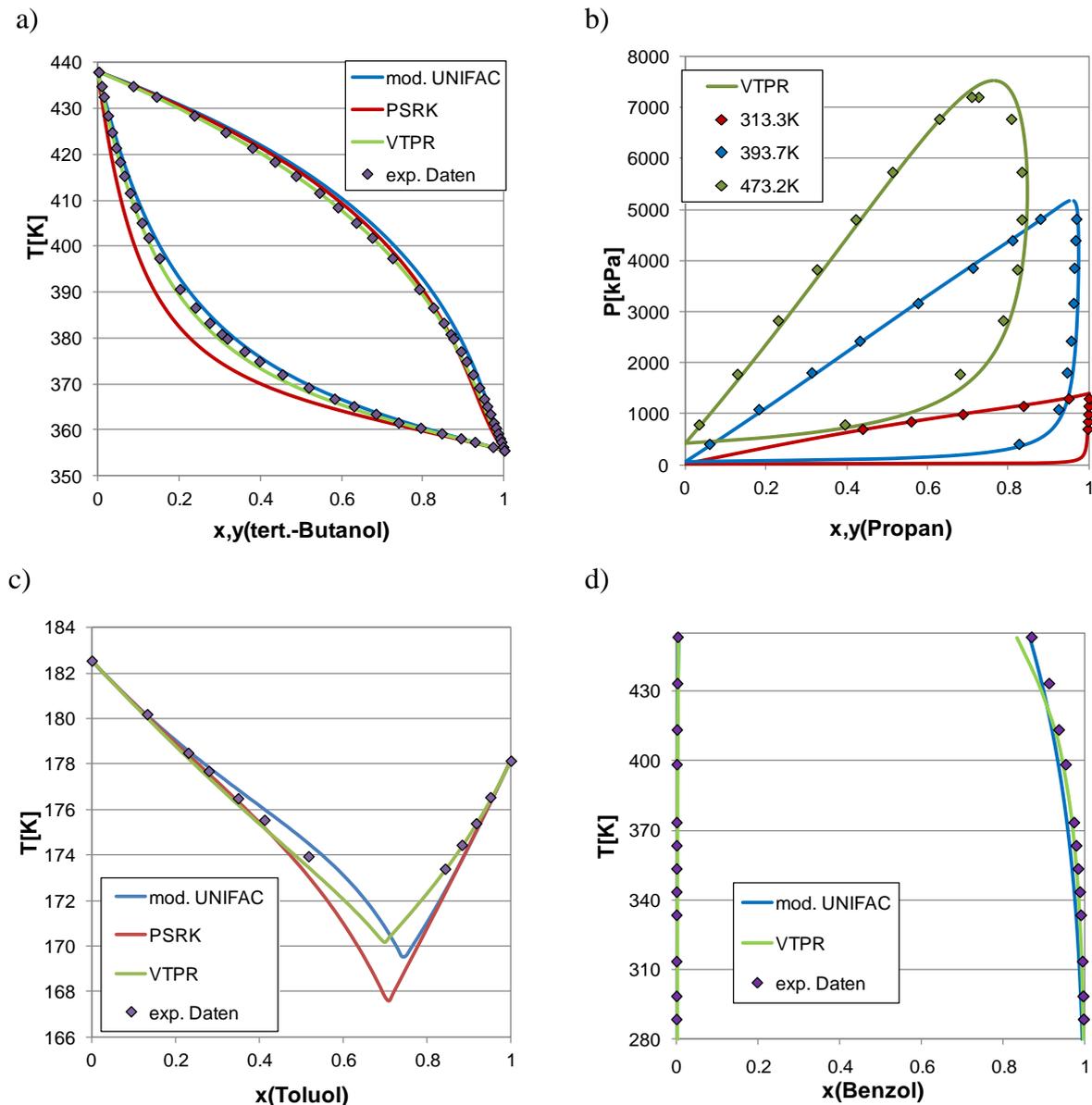


Abbildung 4-4 Vergleich von experimentellen und berechneten binären Systemen: a) VLE tert.-Butanol/1-Buttersäurebutylester (101.32 kPa) [47]; b) HPV Propan/m-Xylol [48]; c) SLE Toluol/n-Heptan [49]; d) LLE Benzol/Wasser [50]

Abbildung 4-5 zeigt, dass auch die azeotropen Punkte über einen großen Druckbereich (a) mit Hilfe der neuen VTPR-Parameter vorhergesagt werden können. Auch die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (b) werden richtig wiedergegeben. Für die Berechnung von Exzessenthalpien (c) und Gaslöslichkeiten (d) kann VTPR ebenfalls herangezogen werden.

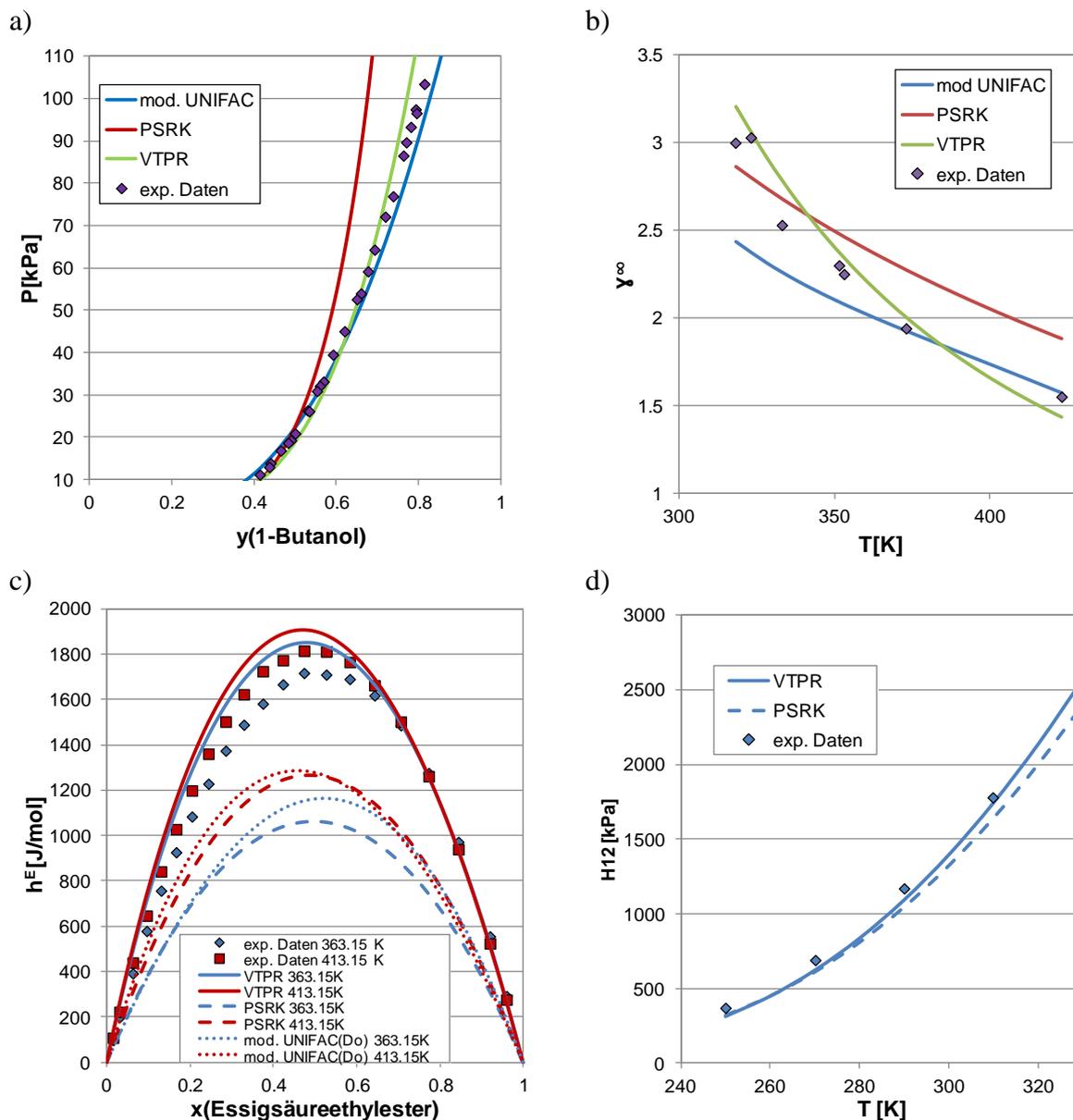


Abbildung 4-5 Vergleich von experimentellen und berechneten binären Systemen: a) Azeotrope Punkte 1-Butanol/Essigsäurebutylester [51]; b) Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Essigsäureethylester in Ethanol [52-54]; c) Exzessenthalpien Essigsäureethylester/Ethanol [55]; d) Henrykoeffizienten von Propen in m-Xylol [56]

Für die globale Beurteilung der Parameter wurde das Programm „Deviations“ der DDB genutzt. Mit diesem kann die gemittelte Abweichung zwischen den Werten des bei der Anpassung genutzten Datensatzes und der Modellberechnung ermittelt werden. Dies wurde für alle genutzten VLE-, SLE-, h^E - und ACT- Datensätze durchgeführt. Als Vergleichsmodelle für VTPR diente, falls vorhanden, das VTPR mit den alten Parametern als auch PSRK und mod. UNIFAC (Do) mit Konsortiumsmatrix [32]. Die resultierenden relativen Abweichungen wurden in den Abbildungen 4-6 bis 4-12 gegen die angepassten Hauptgruppenkombinationen aufgetragen. Die mittleren absoluten und mittleren relativen Abweichungen lassen sich auch in Tabellen in Anhang A finden.

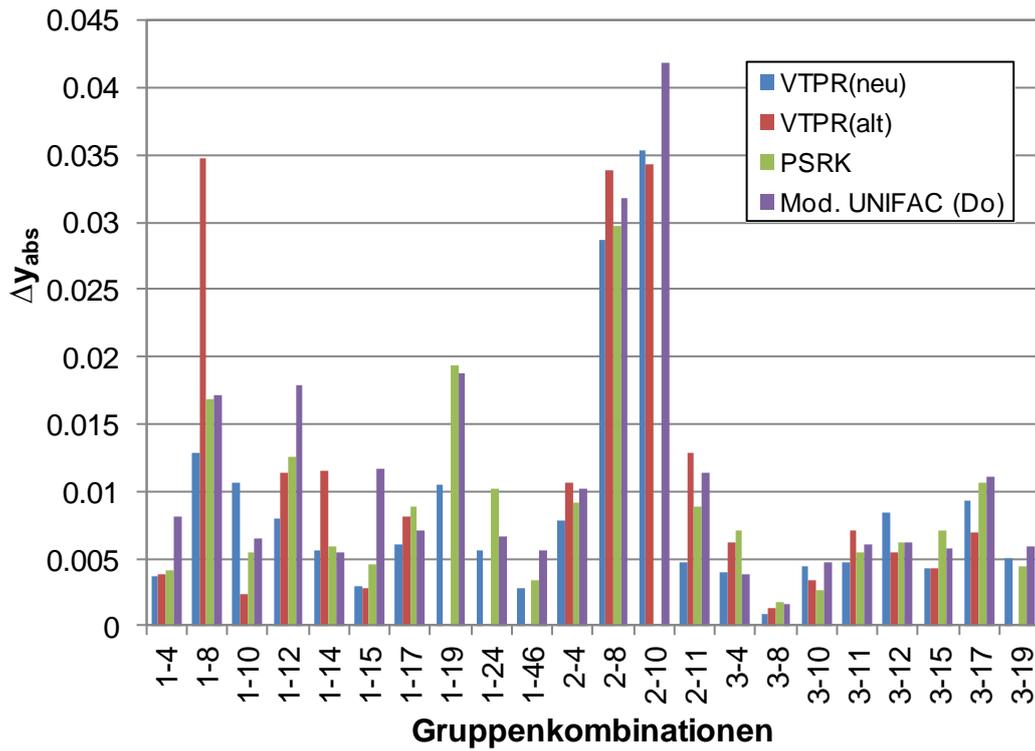


Abbildung 4-6 Mittlere absolute Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Dampfphasenzusammensetzungen für verschiedene Gruppenkombinationen und Modelle.

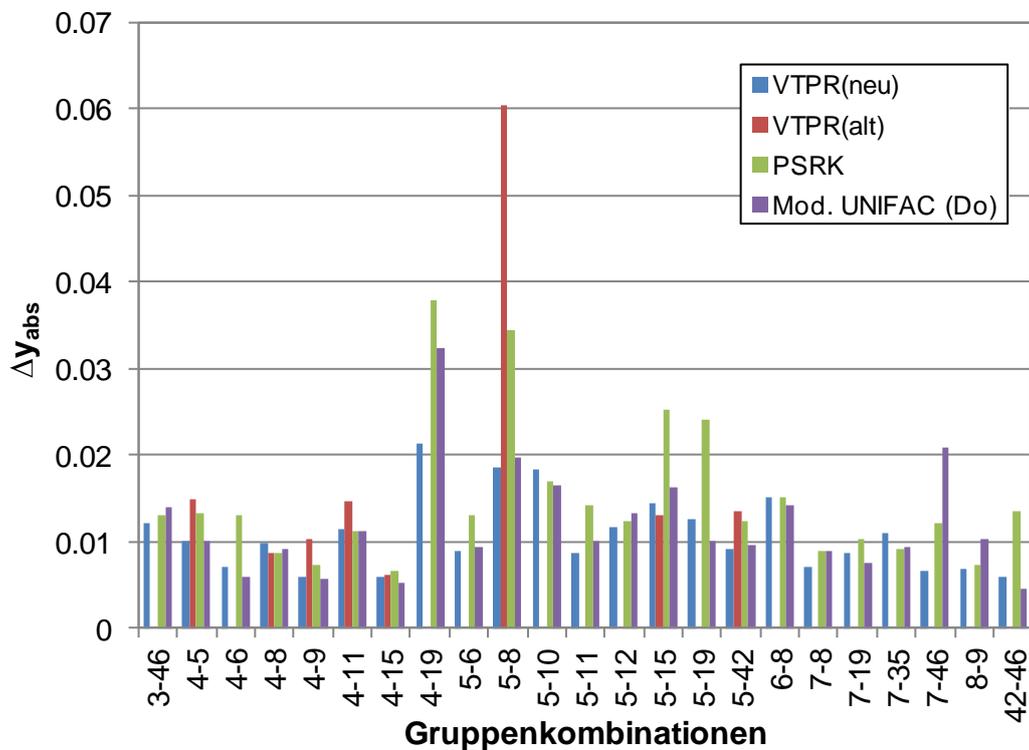


Abbildung 4-7 Mittlere absolute Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Dampfphasenzusammensetzungen für verschiedene Gruppenkombinationen und Modelle.

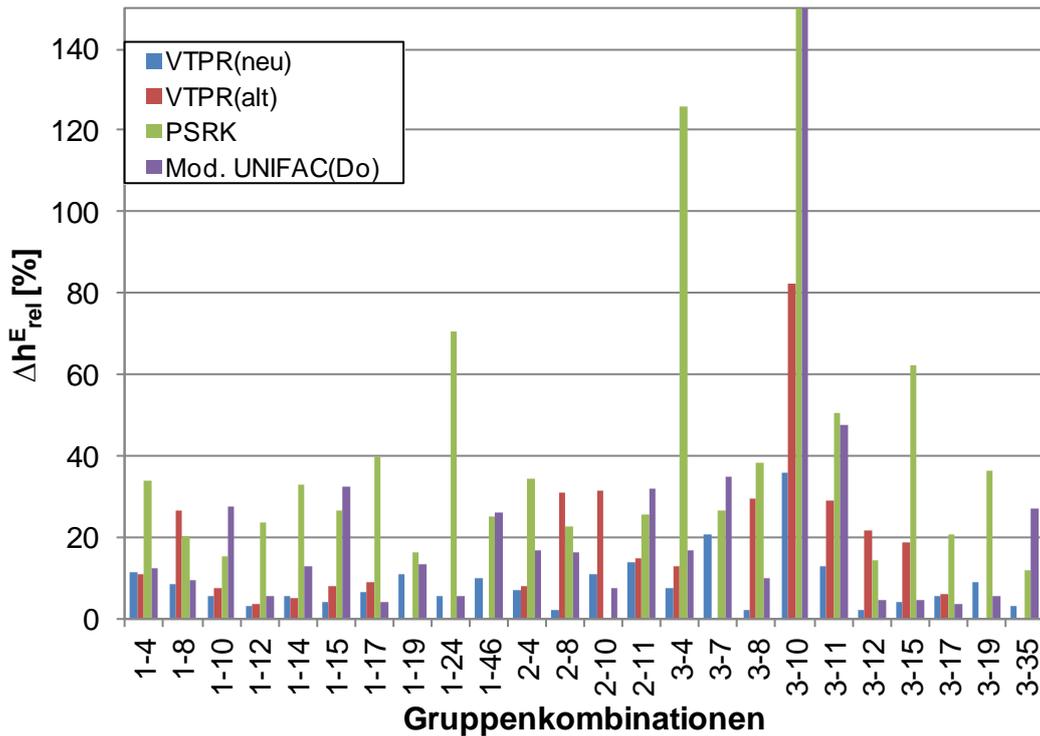


Abbildung 4-8 Mittlere relative Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Exzessenthalpien für verschiedene Gruppenkombinationen und Modelle.

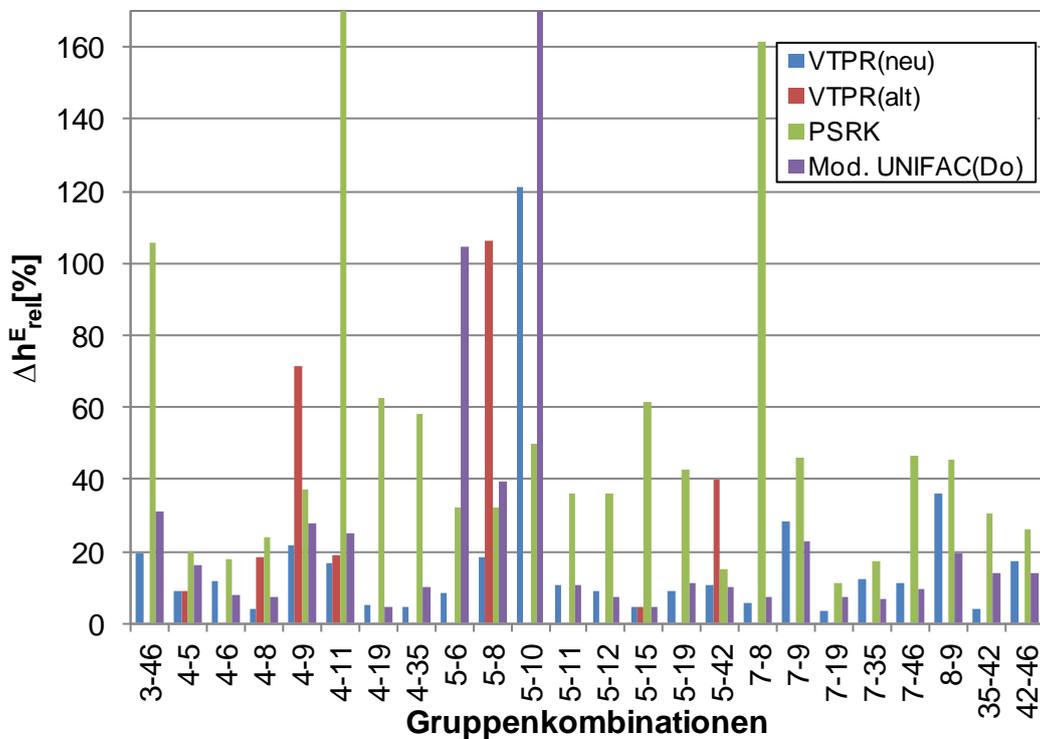


Abbildung 4-9 Mittlere relative Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Exzessenthalpien für verschiedene Gruppenkombinationen und Modelle.

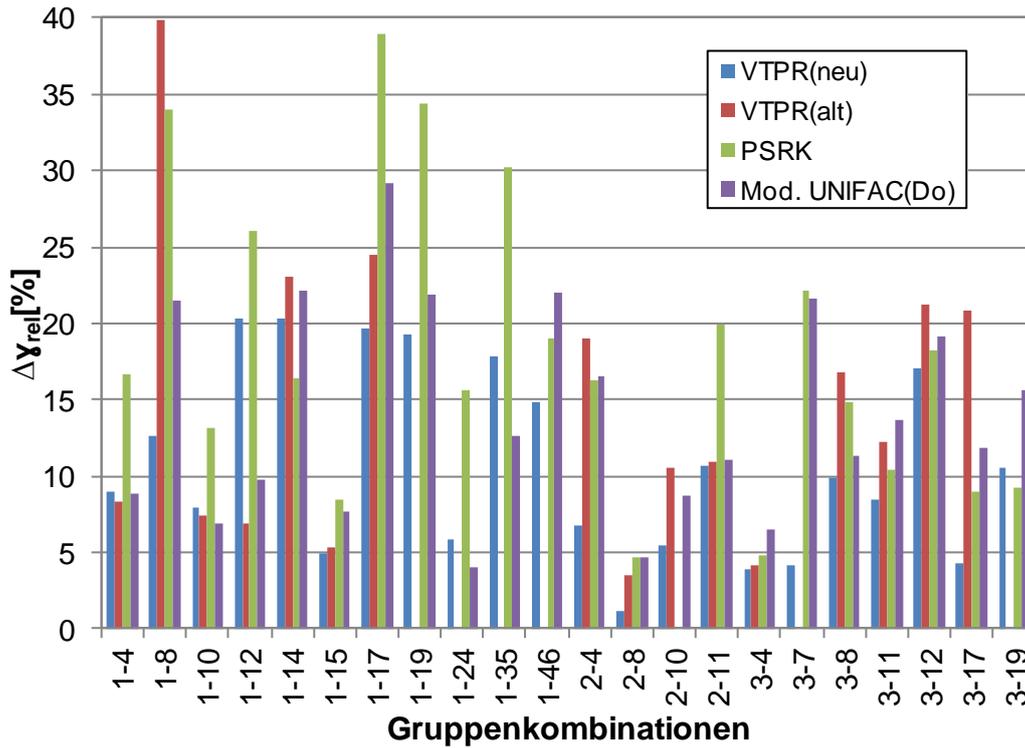


Abbildung 4-10 Mittlere relative Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für verschiedene Gruppenkombinationen und Modelle.

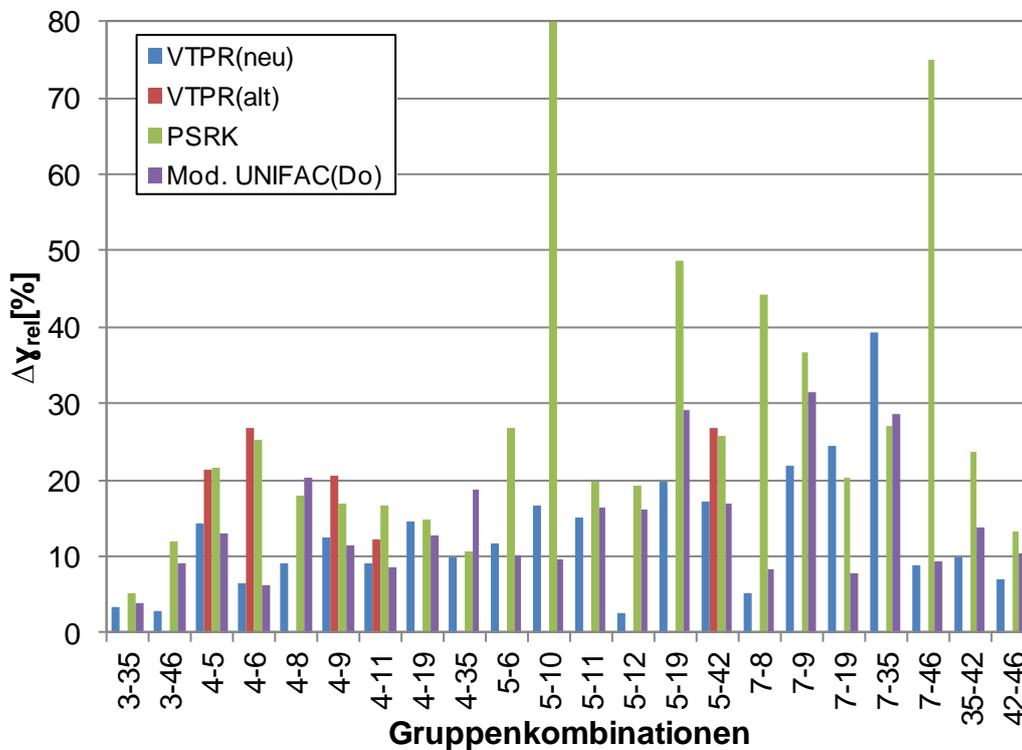


Abbildung 4-11 Mittlere relative Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für verschiedene Gruppenkombinationen und Modelle.

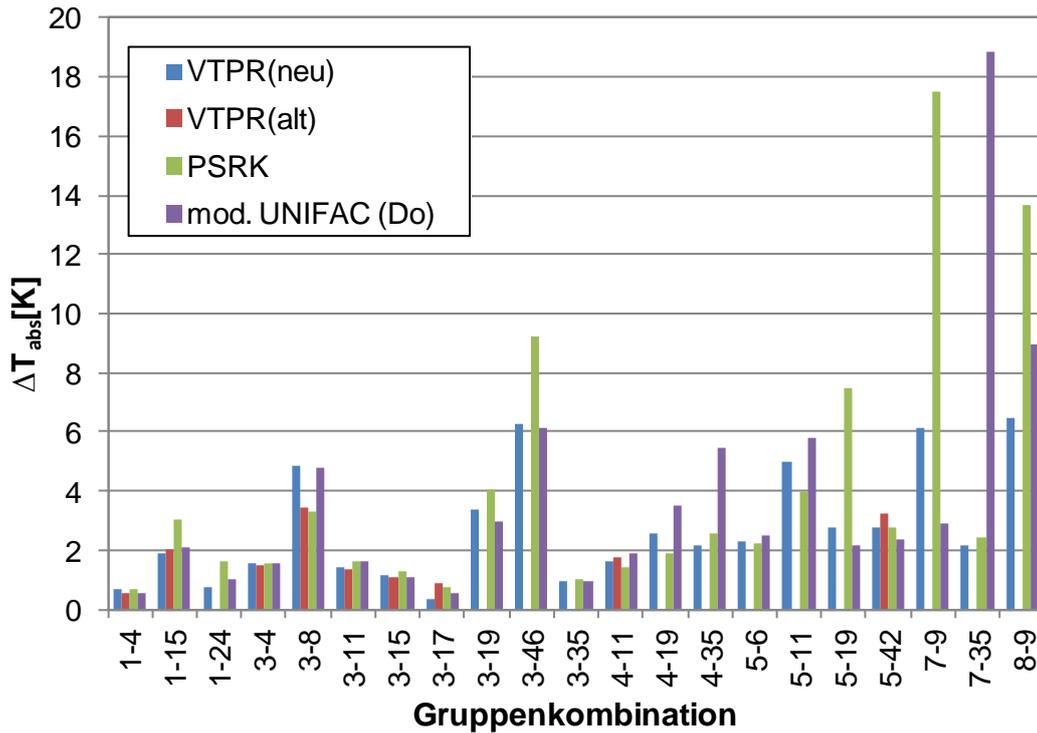


Abbildung 4-12 Mittlere absolute Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Temperaturen des Fest-Flüssig-Gleichgewichts für verschiedene Gruppenkombinationen und Modelle.

Anhand dieser Auswertung zeigt sich, dass bei den Dampf-Flüssig-Gleichgewichten alle Modelle gleichwertige und genaue Ergebnisse liefern. Vereinzelt treten hohe mittlere absolute Abweichungen in der Dampfphasenzusammensetzung auf, die durch Systeme ausgelöst werden, bei denen ein hoher Druck- oder Temperaturanstieg zu verzeichnen ist. Bei den Exzessenthalpien fällt die Vorhersagequalität von PSRK stark ab, da die Temperaturabhängigkeit mit den klassischen UNIFAC Regeln nicht genügend genau erfasst wird. Die revidierten VTPR-Parameter führen hier zu deutlich besseren Ergebnissen als die Ursprünglichen und sind häufig auch den Parametern von mod. UNIFAC (Do) überlegen. Eine Ausnahme bildet die Gruppenkombination 5-10 (Alkohol/Aldehyd-Gruppe). Hier weisen zwei der drei Datensätze mit dem System Ethanol/Propanal eine stark negative Exzessenthalpie auf, während das System Propanal/tert-Pentanol eine positive Exzessenthalpie aufweist. Es konnte nicht abschließend geklärt werden, ob es sich um einen Messfehler (auftretende Reaktion) oder um eine Limitierung des Modells handelt. Für die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sind die Ergebnisse von mod. UNIFAC (Do) und VTPR mit neuen Parametern vergleichbar gut. Hier fallen PSRK und VTPR mit alten Parametern bei vielen Gruppenkombinationen in ihrer Genauigkeit ab. Nur bei den Systemen 7-19 und 7-35 sind die Abweichungen mit den neuen VTPR-Parametern deutlich größer.

Beim System Wasser/DMSO (7-35) konnten die Aktivitätskoeffizienten im Wesentlichen nur aus einer Literaturquelle gewonnen werden, so dass auch eine Messungenauigkeit nicht ausgeschlossen werden konnte. Das System Wasser/Nitril (7-19) wurde von mod. UNIFAC (Do) besser vorausberechnet. Da die anderen Systeme mit Nitrilen von VTPR besser vorhergesagt werden, lässt sich hier kein allgemeiner Trend herauslesen. Bei den SLE-Berechnungen sind dagegen kaum Unterschiede zu erkennen. Hier besitzen die Modelle nur bei vereinzelt Gruppenkombinationen eine unbefriedigende Vorhersagequalität. Dies ist in der geringen Datenbasis der SLE-Datensätze begründet. Weist eines der Modelle bei einem der wenigen Datensätze Ungenauigkeiten auf, so hat dies große Auswirkungen auf die durchschnittliche Abweichung zur Folge. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die neuen VTPR-Parameter bessere Ergebnisse liefern als die Alten. Außerdem sind die Genauigkeiten in der Regel auf dem Niveau von mod. UNIFAC (Do) und besser als die von PSRK.

5 Messung von Reinstoff- und Gemischdichten

Eine zuverlässige Bestimmung der Dichte in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ist bei vielen thermodynamischen Berechnungen (siehe Kapitel 2.1) und bei der Auslegung von Anlagen von essentieller Bedeutung. Das folgende Kapitel beschäftigt sich zunächst mit der Dichtemessung von Fluiden mittels eines Biegeschwingers in einem großen Temperatur- und Druckbereich. Dabei werden sowohl Reinstoffe als auch Gemische vermessen, für welche auch das Exzessvolumen berechnet wird. Die gemessenen Daten werden zudem genutzt um zu verifizieren, ob das Modell VTPR zuverlässig das PvT-Verhalten über den gesamten Messbereich beschreiben kann.

5.1 Experimenteller Teil

5.1.1 Messverfahren

Eine klassische Möglichkeit der Dichtemessung stellt die Messung mit einem Pyknometer dar. Bei dieser Messmethode wird ein definiertes, reproduzierbares Volumen mit einem Fluid gefüllt. Aus der Differenz der Masse des leeren und gefüllten Behälters lässt sich die Masse des enthaltenen Stoffes bestimmen und so mittels des bekannten Volumens die Dichte berechnen.

Ein weiteres Verfahren ist die Auftriebsmessung [57](S.113). Bei dieser Messart wird ein Prüfkörper bekannter Masse und Dichte vollständig in das zu vermessende Fluid eingetaucht. Aus dem Auftrieb, den der Prüfkörper erfährt, lässt sich dann auf die Dichte des Fluids zurückschließen. Auf dieses Prinzip gründen die Messungen von Flüssigkeiten mit einem Aräometer und mittels einer Mohrschen Waage. Modernere Verfahren, die diesen Effekt nutzen, sind das Zwei-Senkörper-Verfahren von Kleinrahm und Wagner [58] und das Ein-Senkörper-Verfahren von Brachthäuser et al. [59]. Bei beiden Verfahren wird der Prüfkörper mittels einer Magnetschwebewaage ohne Kontakt zur restlichen Apparatur in der Schwebelage gehalten und die Gewichtskraft gemessen. Die Messungen sind zwar aufwendig, ermöglichen aber eine sehr genaue Dichtemessung mit einer Ungenauigkeit von $\pm 0.01 \text{ kg/m}^3$. Gleichzeitig kann ein sehr hoher Druckbereich von bis zu 100 MPa als auch ein großer Temperaturbereich von 77-673 K abgedeckt werden [60]. Da die Dichten direkt ermittelt werden, stellen sie

häufig die Basis für die Entwicklung hochgenauer Zustandsgleichungen dar. Dies gilt auch für die später bei der Kalibrierung verwendeten Zustandsgleichungen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten Dichtemessungen wurde ein Verfahren gewählt, bei dem die Dichten mit einem Biegeschwinger bestimmt wurden. Dieses Verfahren ist in der Wahl der äußeren Bedingungen im Vergleich zu anderen Verfahren sehr flexibel und ermöglicht eine vergleichsweise schnelle Messung.

Die zugrundeliegende Theorie dieser Messtechnik stellt die ungedämpfte harmonische Schwingung [57](S.290f.) dar. Dabei ist ein Körper M mit einer theoretischen, unendlichen Gegenmasse M_∞ über eine Feder verbunden. Sobald der Körper aus seinem Ruhezustand ausgelenkt wird, schwingt das System mit einer ungedämpften Schwingung der Frequenz ν . Die Eigenfrequenz des Systems ist dabei von der Federkonstanten D und der Masse m des Körpers M abhängig.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{m}} \quad (5.1)$$

Der reziproke Wert der Frequenz ergibt die Periodendauer τ :

$$\tau = \frac{1}{\nu} = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m}{D}} \quad (5.2)$$

Stabinger et al.[61] übertrugen diesen Zusammenhang auf ein schwingendes hohles U-Rohr. Es wurde gezeigt, dass die Periodendauer vom Inhalt des U-Rohres abhängig ist und somit im Umkehrschluss die Dichte zugänglich wird, solange der Rohrquerschnitt im gesamten U-Rohr identisch ist und das beinhaltene Fluid homogen vorliegt. Da eine Federkonstante nur schwer bestimmbar und noch dazu temperaturabhängig ist, muss ein Zusammenhang zwischen der Periodendauer und der Dichte des Fluids über eine Kalibrierung erstellt werden.

5.1.2 Aufbau

Der gesamte Messaufbau der Dichteanlage besteht aus vier grundlegenden Teilen, dem Biegeschwinger, der Temperierung, dem Druckaufbau und der Auswerteeinheit (Dargestellt in Abbildung 5-1).

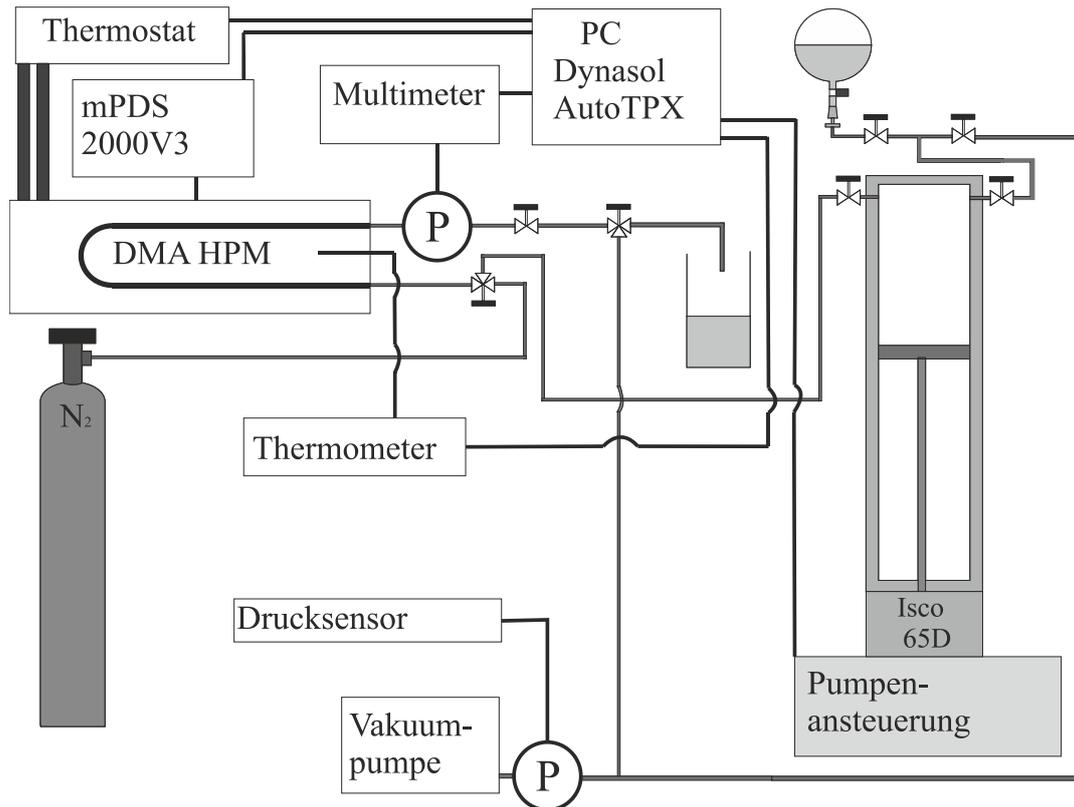


Abbildung 5-1 Aufbau der Anlage für die Dichtemessung [62]

Der eingesetzte Biegeschwinger ist das Modell DMA HPM der Firma Anton Paar GmbH. Er kann in einem Druckbereich bis zu 140 MPa und in einem Temperaturbereich von 263 K bis 473 K betrieben werden. Die Dichte der vermessenen Stoffe sollte zwischen $0\text{-}3 \text{ g/cm}^3$ liegen. Der Hersteller gibt für die Genauigkeit der Messung einen Bereich von $1 \times 10^{-4} \text{ - } 1 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ an. Alle probenberührenden Teile bestehen entweder aus Hastelloy C-276, aus Gold oder aus dem Edelstahl 1.4404. Der Biegeschwinger enthält ein internes Thermometer mit einer Messgenauigkeit von 0.1 K und ist an die Auswerteeinheit mPDS 2000V3 der Firma Anton Paar GmbH angeschlossen. Diese misst die Periodendauer und die Temperatur. Außerdem kann der Biegeschwinger auch über das Gerät kalibriert werden. Diese Möglichkeit wurde aber nicht genutzt.

Die Temperierung des Biegeschwingers erfolgte über den Kältethermostaten RP1845 der Firma Lauda. Zudem stellte die Firma das Kühlmittel Kryo 20, welches in einem Temperaturbereich von 253-453 K betrieben werden kann und aus einem Silikonöl besteht. Der Thermostat stabilisiert die Temperatur über einem internen PID-Regler (proportional-integral-derivative controller) mit einer Genauigkeit von 0.01°C . Dieser Regler wurde während der vorhergegangenen Diplomarbeit [63] an den Messaufbau angepasst (siehe Tabelle 5-1).

Parameter	Wert
Proportionalbereich	17 °C
Nachstellzeit	165 s
Vorhaltezeit	115 s
Dämpfungszeit	17.2 s

Tabelle 5-1 Parameter des PID-Reglers [63]

Der Druckaufbau erfolgt durch die Hochdruck-Kolbenpumpe 65D der Firma Isco. Sie kann Drücke bis zu 137.9 MPa (20000 psi) aufbauen und ein maximales Flüssigkeitsvolumen von 68 cm³ aufnehmen. Der interne Drucksensor hat eine Genauigkeit von $\pm 0.5\%$.

Die Anlage enthält einen weiteren Drucksensor (tecis), der in einem Druckbereich von 0.1-40 MPa mit einer Druckwaage kalibriert wurde. Die lineare Kalibrierung wurde dann bis 140 MPa extrapoliert. Außerdem ist ein externes Pt100-Thermometer in eine vorgegebene Messröhre des Biegeschwingers integriert. Dieses wurde mittels einer Callendar-Van Dusen-Gleichung kalibriert. Der sich ergebene Messfehler liegt dabei unter 0.1 K.

Zu Reinigungs- und Kalibrierungszwecken kann die Anlage außerdem mit einem Stickstoffstrom durchströmt oder unter Vakuum gesetzt werden.

Alle Geräte der Anlage werden von einem PC gesteuert und gleichzeitig werden die korrespondierenden Signale ausgelesen. Dies wird durch das Programm DynaSol AutoTPX von Ihmels [64] ermöglicht.

5.1.3 Ablauf der Messung

Da die Temperaturstabilisierung der Periodendauer deutlich länger dauert als die Druckstabilisierung, wurden bei den meisten Messungen Isotherme vermessen. Nach der Ansteuerung einer Temperatur wurde dem Biegeschwinger eine Stabilisierungszeit von ca. 2 h gewährt. Danach wurden die Dichten von kleinen zu großen Drücken vermessen. Bei jedem Druck konnte sich der Biegeschwinger ca. 8 min stabilisieren. Die Temperaturen wurden von kalten zu heißen Temperaturen vermessen. Am Ende der Messung wurde eine Abkühlungsroutine durchgeführt, bei der der Biegeschwinger langsam schrittweise auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

5.1.4 Kalibrierung und Verifizierung

Wie im ersten Abschnitt angedeutet wurde, wird für die Messung mit einem Biegeschwinger eine Kalibrierung benötigt, um aus der Periodendauer die Dichte zu bestimmen. Die Grundform dieser Kalibrierung wird durch die Gleichung 5-3 repräsentiert.

$$\rho = A \cdot \tau^2 - B \quad (5.3)$$

Da die Parameter A und B sowohl temperatur- als auch druckabhängig sind, muss diesem Umstand während der Kalibrierung Rechnung getragen werden. Es gibt zwei grundlegende Kalibriermethoden [11, 65]. Bei der ersten wird für jede Temperatur- und Druckzusammensetzung ein eigener Parametersatz bestimmt. Dies geschieht durch das Messen der Periodendauer zweier Standardsubstanzen bekannter Dichte. Aus den Gleichungen lassen sich dann die einzelnen Parameter ermitteln.

$$A = \frac{\rho_1 - \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad (5.4)$$

$$B = \frac{\tau_2^2 \cdot \rho_1 - \tau_1^2 \cdot \rho_2}{\tau_1^2 - \tau_2^2} \quad (5.5)$$

ρ_1 Dichte Standard 1

ρ_2 Dichte Standard 2

τ_1 Periodendauer Standard 1

τ_2 Periodendauer Standard 2

Dieses Vorgehen vermeidet die Ungenauigkeit, die aus einer globalen Korrelation entsteht. Es ist aber von Nachteil, dass die zu bestimmenden Dichten nur bei den kalibrierten Punkten gemessen werden können und so Temperatur und Druck bei jedem Messpunkt möglichst genau eingestellt werden müssen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die zweite Kalibriermethode gewählt. Dabei werden die Periodendauern der Referenzsubstanzen über einen weiten Temperatur und Druckbereich vermessen und die Dichten mittels vorhandener Referenzzustandsgleichungen ebenfalls an diesen Punkten ermittelt. Die Datenpunkte werden dann dazu genutzt, die Parameter der Kalibrierung mittels einer multilinearen Regression anzupassen.

Wasser wurde dabei immer als Referenzsubstanz verwendet, da es chemisch stabil ist und eine seltene Anomalie besitzt, bei der der Schmelzpunkt unter Druck abnimmt. Daher ist das Wasser im gesamten Messbereich flüssig. Außerdem wurde von Wagner und Pruß [12] eine Zustandsgleichung entwickelt, die so genau ist, dass sie als internationaler Standard

verwendet wird. Periodendauern wurden in einem Temperaturbereich zwischen 278-438 K in Abständen von 10 K gemessen und bis zu einem Druck von 130 MPa. Als zweite Referenzsubstanz wurde zunächst wie in der vorherigen Arbeit [63] n-Butan verwendet. Da sich diese Substanz aber unter Laborbedingungen nur schlecht aufreinigen lässt und die Anlage jedes Mal für die Einfüllung modifiziert werden musste, wurde schon zu Beginn der Messungen auf n-Heptan umgestellt. n-Heptan wurde ebenfalls im gleichen Druck- und Temperaturbereich wie das Wasser vermessen, um gleichbleibende Bedingungen zu garantieren. Es können aber nicht alle Messpunkte verwendet werden, da die beiden verwendeten Zustandsgleichungen nicht für den gesamten Messbereich gültig sind. Die Gleichung von Span und Wagner [14] wurde im Bereich von 30-100 MPa über den gesamten Bereich verwendet. Schilling et al.[66] wiesen aber nach, dass die Dichten unter 30 MPa gerade bei hohen Temperaturen einen für die Kalibrierung zu hohen Fehler aufweisen. Sie stellten daher im Temperaturbereich von 278 K bis 398 K und bis zu Drücken von 30 MPa eine neue Zustandsgleichung auf, die sich auf eine Basis hochgenauer mit dem Zweisenkkörper-Verfahren selbstgemessener Dichten stützt. Der Biegeschwinger wurde daher in diesem Bereich mit dieser Gleichung kalibriert. Der Datensatz für die Anpassung wurde dann mit den Periodendauern ergänzt, die im Vakuum in einem Temperaturbereich von 278 K bis 438 K in Abständen von 10 K gemessen wurden. Alle 806 Datenpunkte wurden dann mit einer multilinearen Regression an die Gleichung mit 18 Parametern [65] angepasst.

$$A = \sum_{k=0}^4 A_{k0} \cdot T^k + \sum_{n=0}^1 \left(\sum_{l=1}^2 A_{nl} \cdot P^l \right) \cdot T^n \quad (5.6)$$

$$B = \sum_{k=0}^4 B_{k0} \cdot T^k + \sum_{n=0}^1 \left(\sum_{l=1}^2 B_{nl} \cdot P^l \right) \cdot T^n \quad (5.7)$$

Da während dieser Arbeit eine Vielzahl von Kalibrierungen durchgeführt wurden, um eine gleichbleibende Qualität der Daten zu garantieren, führt die Tabelle 5-2 nur einen exemplarischen Datensatz auf.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
A_{00}	$2.4575 \cdot 10^{-6}$	B_{00}	-16.2298689
A_{10}	$-8.7452 \cdot 10^{-10}$	B_{10}	0.00168657
A_{20}	$4.7894 \cdot 10^{-12}$	B_{20}	$-3.45 \cdot 10^{-5}$
A_{30}	$-5.0067 \cdot 10^{-14}$	B_{30}	$3.5836 \cdot 10^{-7}$
A_{40}	$1.5495 \cdot 10^{-16}$	B_{40}	$-1.1136 \cdot 10^{-9}$
A_{01}	$-1.4273 \cdot 10^{-11}$	B_{01}	$9.0761 \cdot 10^{-5}$
A_{02}	$4.4249 \cdot 10^{-15}$	B_{02}	$-3.0952 \cdot 10^{-8}$
A_{11}	$-1.3494 \cdot 10^{-14}$	B_{11}	$1.2665 \cdot 10^{-7}$
A_{12}	$1.4273 \cdot 10^{-17}$	B_{12}	$-1.1618 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 5-2 Exemplarische Parameter der Kalibrierung

Die Abbildungen 5-2 und 5-3 zeigen, dass die Abweichungen zwischen den durch die Zustandsgleichung vorgegebenen und den durch die Korrelation ermittelten Dichten gering sind und im Bereich der Ungenauigkeiten der Zustandsgleichungen liegen. Dabei weist die Korrelation für Wasser einen RMSD von 0.15 mg/cm^3 (0.0152%), einen AAD von 0.12 mg/cm^3 (0.0127%) und einen Bias von 0.0059 mg/cm^3 (0.0006%) auf. Für n-Heptan liegen die entsprechenden Werte bei 0.1436 mg/cm^3 (0.021%), 0.12 mg/cm^3 (0.0177%) und -0.008 mg/cm^3 (-0.0014%).

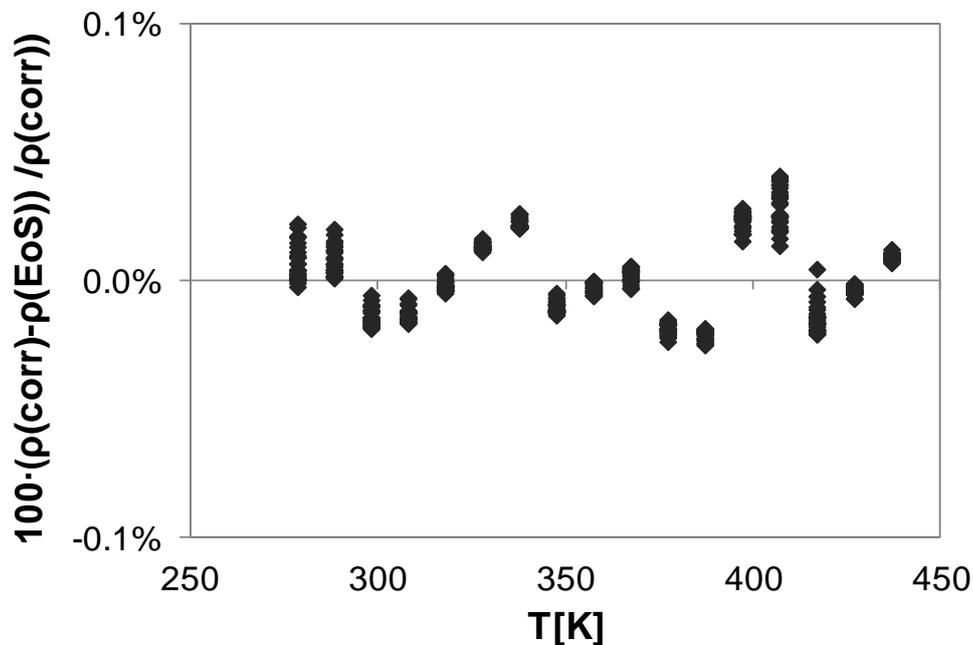


Abbildung 5-2 Abweichung zwischen den Wasserdichten der Zustandsgleichung und den Wasserdichten der Kalibrierung

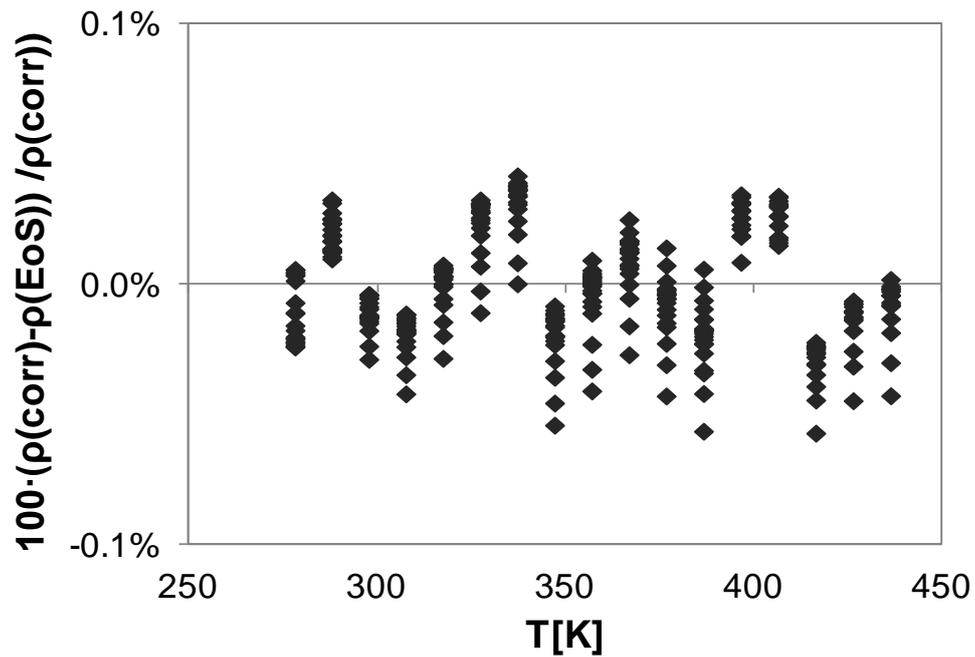


Abbildung 5-3 Abweichung zwischen den n-Heptandichten der Zustandsgleichung und den n-Heptandichten der Kalibrierung

Eine Validierung mit Toluol und mittels der kompletten Vakuumkalibrierung zeigt, dass die Interpolation sowohl über den Dichte-, Druck- und Temperaturbereich möglich ist.

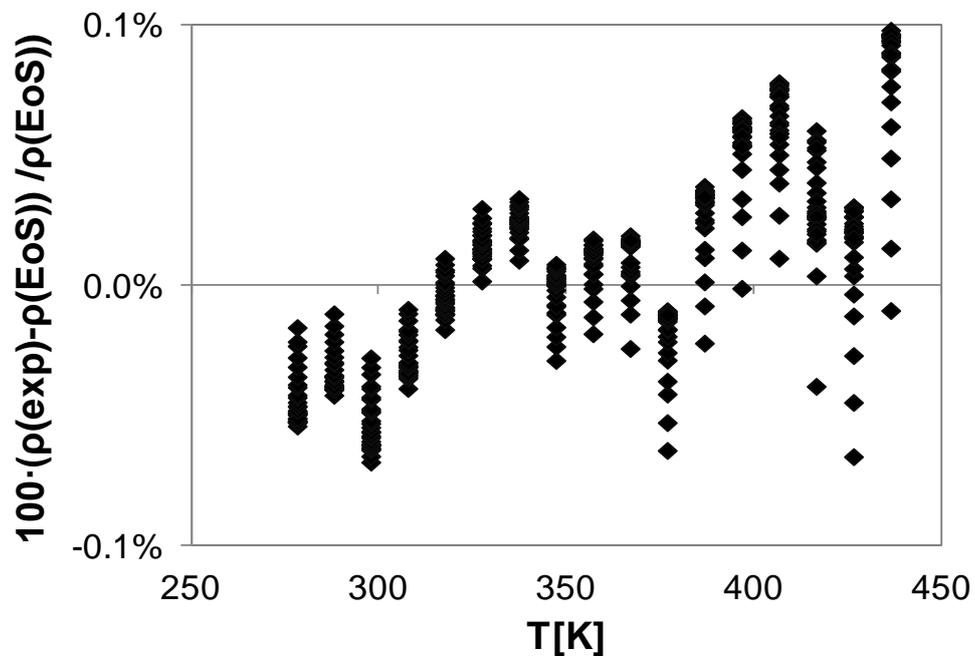


Abbildung 5-4 Abweichung zwischen den experimentellen Toluoldichten und den Dichten der Zustandsgleichung

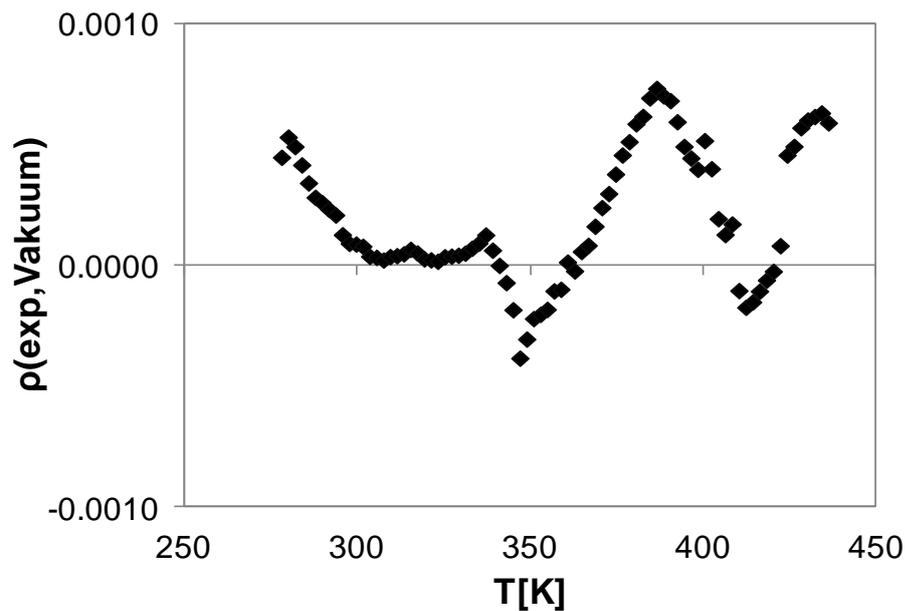


Abbildung 5-5 Abweichung der Vakuummessung über den gesamten Temperaturbereich in 2 K Schritten

5.1.5 Verbesserungen

Bei dem Aufbau dieser Anlage fiel schon bei der vorhergegangenen Diplomarbeit [63] auf, dass die Anlage noch modifiziert werden musste, um noch zuverlässigere und genauere Ergebnisse zu erhalten. Die erste große Änderung war eine starke Versteifung der Gegenmasse, auf dem der Biegeschwinger montiert war. Dies hatte den Effekt, dass Einflüsse von außen durch Erschütterungen und anderen Schwingungsquellen minimiert wurden. Außerdem wurden andere permanente Erschütterungsquellen, wie z.B. der Thermostat, vom Biegeschwinger entkoppelt, indem sie auf einen anderen Labortisch ausgelagert wurden.

Am Anfang der Arbeiten für diese Doktorarbeit wurde ein externer Schutz ergänzt, um eine direkte Impulseinwirkung auf den Biegeschwinger zu minimieren oder ganz zu verhindern und die Arbeitssicherheit für den Anwender zu erhöhen. Ein positiver Nebeneffekt dieser Ergänzung war die Abschirmung des Biegeschwingers gegen direkte Sonneneinstrahlung. Weiterhin wurde die Isolierung des Biegeschwingers überarbeitet, da sich zeigte, dass die Außentemperatur einen geringen Einfluss auf den Biegeschwinger hatte, da ein Teil der Wärme über das Gegengewicht abgestrahlt wurde. Die Isolierung des Gegengewichts minimierte aber diesen Effekt.

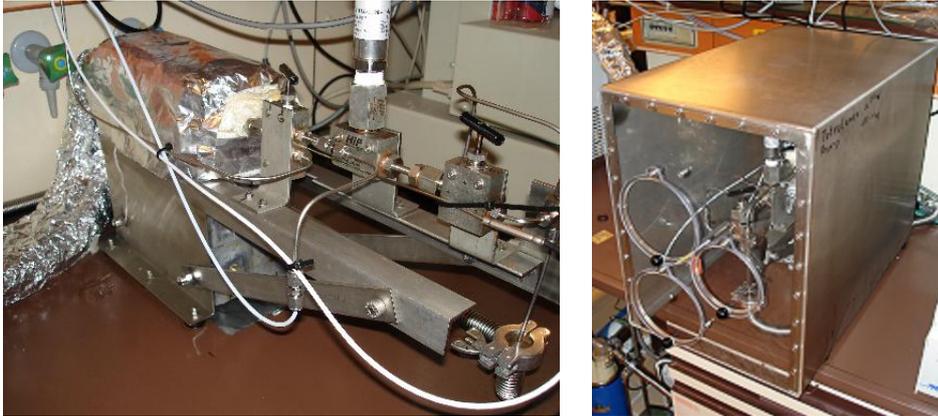


Abbildung 5-6 Versteifung der Apparatur mit Querstangen (links) und der zugefügte Schutz (rechts).

Die größte Problematik zeigte sich aber einige Monate nach diesen Änderungen. Das Temperaturprofil wies einen Sprung (Unstetigkeitsstelle) von $0.2 \mu\text{s}$ auf, welcher durch die Kalibrierung nicht mehr ausgeglichen werden konnte. Zudem wanderte der Sprung durch das Temperaturprofil, so dass das Erstellen einer festen Kalibrierung in diesem Fall unmöglich war. Das Problem konnte auf die Verschraubung zurückgeführt werden, die den Biegeschwinger an das Gegengewicht fixiert. Der Grund dieser Problematik waren thermische Spannungen. Da nur der Biegeschwinger temperiert wurde, dehnte sich dieser zunächst aus. Danach folgte die Verschraubung dem Temperaturprofil und übertrug gleichzeitig die Wärme an die Gegenmasse, was zu einer ungleichmäßigen Temperierung aller Teile führte. Da zudem alle Teile aus verschiedenen Materialien bestehen, führte dies unweigerlich zu einer thermischen Spannung in der starren Verschraubung. Noch gravierender war dieser Effekt bei der Abkühlung, da die zunächst noch in einem großen Schritt erfolgte. All diese Sachverhalte führten dazu, dass die Verschraubung sich bei gewissen Temperaturen „lockerte“ und diese „Lockerung“ weiter voranschritt.



Abbildung 5-7 Isolierung der Apparatur (li) und die Verschraubung mit Hohlscheiben (re.)

Der erste Lösungsansatz, um diesem Problem zu begegnen, war das erneute Anziehen der Verschraubung. Gleichzeitig wurde das Messprogramm so modifiziert, dass die Abkühlung nur noch in kleinen Schritten erfolgte. Diese Änderungen führten zunächst dazu, dass die Messungen nun wieder zuverlässig möglich waren. Es zeigte sich aber, dass das gleiche Problem nach etwa einem halben Jahr wieder in der gleichen Form auftrat. Daher wurde das Konzept der starren Verschraubung überdacht. Es wurden sogenannte Hohlscheiben in die Verschraubung eingefügt, die durch ihre federnde Wirkung die thermischen Spannungen ausglich. Diese Änderung hatte einen durchschlagenden Erfolg und in den nachfolgenden zwei Jahren trat die vorher beschriebene Problematik nicht wieder auf.

5.1.6 Messungen

Name	Mol- gewicht [g/mol]	Summen- formel	CAS-Nr.	P _c [MPa]	T _c [K]
Wasser	18.015	H ₂ O	7732-18-5	22.048	647.3
n-Heptan	100.204	C ₇ H ₁₆	142-82-5	2.734	540.3
Toluol	92.141	C ₇ H ₈	108-88-3	4.114	591.7
Ethylbenzol	106.167	C ₈ H ₁₀	100-41-4	3.607	617.1
Mesitylen	120.194	C ₉ H ₁₂	108-67-8	3.131	637.3
Methylcyclohexan	98.188	C ₇ H ₁₄	108-87-2	3.480	572.1
n-Octan	114.231	C ₈ H ₁₈	111-65-9	2.495	568.8
2,2,4-Trimethylpentan	114.231	C ₈ H ₁₈	540-84-1	2.570	543.8
Anisol	108.14	C ₇ H ₈ O	100-66-3	4.175	647.4
Diisopropylether	102.177	C ₆ H ₁₄ O	108-20-3	2.878	500
Tetrahydrofuran	72.107	C ₄ H ₈ O	109-99-9	5.188	540.2
2-Methyltetrahydrofuran	86.134	C ₅ H ₁₀ O	96-47-9	3.758	537.0
tert. Amylmethylether	102.177	C ₆ H ₁₄ O	994-05-8	3.114	534
Essigsäuremethylester	74.079	C ₃ H ₆ O ₂	79-20-9	4.691	506.8
Essigsäurebutylester	116.160	C ₆ H ₁₂ O ₂	123-86-4	3.141	575.7
Dimethylcarbonat	90.079	C ₃ H ₆ O ₃	616-38-6	4.800	557
Aceton	58.08	C ₃ H ₆ O	67-64-1	4.701	508.1
Cyclohexanon	98.145	C ₆ H ₁₀ O	108-94-1	3.850	665.5
2-Methyl-1-propanol	74.123	C ₄ H ₁₀ O	78-83-1	4.296	547.7
2-Butanol	74.123	C ₄ H ₁₀ O	78-92-2	4.195	536
3-Methyl-1-butanol	88.15	C ₅ H ₁₂ O	123-51-3	3.850	579.5
Acetonitril	41.053	C ₂ H ₃ N	75-05-8	4.833	548
Thiophen	84.142	C ₄ H ₄ S	110-02-1	5.694	579.4
NMP	99.133	C ₅ H ₉ NO	872-50-4	4.519	721.7
Pyridin	79.101	C ₅ H ₅ N	110-86-1	5.634	620
Decamethylcyclopentasiloxan	370.773	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅	541-02-6	1.035	617.4

Tabelle 5-3 Vermessene Substanzen

Bei den Messungen wurde darauf geachtet, dass ein weitläufiges Spektrum an funktionellen Gruppen mit den vermessenen Substanzen abgedeckt wurde. Außerdem sollte eine möglichst große Spanne an kritischen Temperaturen vorhanden sein, um einen weiten reduzierten Temperaturbereich abzudecken. Zugleich wurden Substanzen präferiert, die eine Bedeutung als Lösungsmittel aufweisen und somit auch in größeren Mengen in der Industrie verwendet werden. Tabelle 5-3 listet die ausgewählten Substanzen und ihre allgemeinen Daten auf.

Weitere Substanzen wurden in Kooperation mit anderen Projekten vermessen und sind in der jeweiligen Veröffentlichung [67-69] zu finden. Tabelle 5-4 führt die jeweiligen Hersteller, und die Reinheit und den Wassergehalt der jeweiligen Substanz auf. Alle Chemikalien wurden in der Regel mit Molekularsieb 3A und 4A getrocknet. Falls notwendig wurden die Substanzen destilliert.

Name	Hersteller	Hersteller- reinheit	GC [%]	Karl- fischer
Wasser	---	---	99.98	---
n-Heptan	Fisher Scientific	>99.9	99.87	31.2
Toluol	AnalaR Normapur	>99.9	99.98	40
Ethylbenzol	Merck-Schuchardt	>99	99.89	8.9
Mesitylen	Fluka	>99	99.79	12.07
Methylcyclohexan	Fluka	99.5	99.81	8.5
n-Octan	Fluka	>99.0	99.86	5
2,2,4-Trimethylpentan	Riedel de Haen	>99.5	99.95	14.8
Anisol	Aldrich	>99	99.95	8.2
2-Methyltetrahydrofuran	Aldrich	>99	99.89	2.4
Diisopropylether	Aldrich	>99	99.82	10.3
Tetrahydrofuran [62]	Acros	>99.5	99.85	23
tert. Amylmethylether	---	---	99.67	23.23
Essigsäuremethylester	Roth	>99	99.96	2.6
Essigsäurebutylester	Fluka	>99	99.94	4.7
Dimethylcarbonat	Fluka	>99	99.77	69
Aceton	FisherScientific	99.98	99.94	--
Cyclohexanon	Sigma-Aldrich	99.8	99.94	--
2-Methyl-1-propanol	Fluka	>99.5	99.96	7.1
2-Butanol	Aldrich	>99	99.83	4.1
3-Methyl-1-butanol	Aldrich	>99	99.71	10.1
Acetonitril	Riedel-de Häen	>99.9	99.87	5
Thiophen	Acros	>99	99.94	10
NMP	Roth	>99.8	99.78	97.3
Pyridin	Riedel-de Häen	>99.5	99.97	49
Decamethylcyclo- pentasiloxan	Wacker	Gemisch	99.75	77.3

Tabelle 5-4 Vermessene Reinstoffe mit Angabe des Herstellers und der Reinheit

Tabelle 5-5 führt schließlich den Temperatur- und Druckbereich auf, welcher bei den entsprechenden Substanzen vermessen wurde. Außerdem wird die Anzahl der Messpunkte aufgelistet.

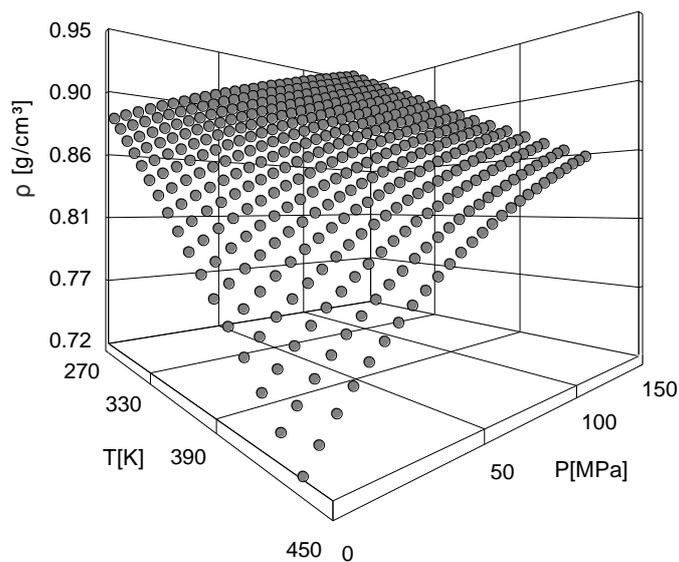
Name	T-Bereich	P-Bereich[MPa]	Dichtebereich [g/cm ³]	Messpunkte
Wasser	278-436	-130	0.904-1.056	459
n-Heptan	278-436	-130	0.545-0.766	459
Toluol	278-436	-130	0.722-0.946	459
Ethylbenzol	278-436	-130	0.732-0.943	459
Mesitylen	278-436	-130	0.740-0.938	459
Methylcyclohexan	278-437	-130	0.634-0.850	441
n-Octan	278-437	-130	0.574-0.782	459
2,2,4-Trimethylpentan	278-437	-130	0.558-0.776	459
Anisol	278-436	-130	0.851-1.066	459
2-Methyltetrahydrofuran	278-436	-130	0.687-0.941	459
Diisopropylether	278-436	-130	0.546-0.823	459
Tetrahydrofuran [62]	278-437	-130	0.710-0.975	459
tert. Amylmethylether	278-436	-130	0.614-0.858	459
Essigsäuremethylester	278-436	-130	0.707-1.034	459
Essigsäurebutylester	278-437	-130	0.720-0.968	459
Dimethylcarbonat	278-436	-75	0.860-1.119	248
Aceton	278-436	-130	0.595-0.884	459
Cyclohexanon	278-437	-100	0.815-0.994	345
2-Methyl-1-propanol	278-437	-130	0.656-0.878	459
2-Butanol	278-437	-130	0.644-0.881	459
3-Methyl-1-butanol	278-437	-130	0.678-0.882	459
Acetonitril	278-436	-130	0.609-0.862	459
Thiophen	278-436	-130	0.877-1.140	439
NMP	278-288	-60	0.902-1.072	341
	298-437	-100		
Pyridin	278-436	-130	0.830-1.052	432
Decamethylcyclopentasiloxan	278-436	-130	0.803-1.071	459
Acetonitril + Wasser	288-436	-130	0.631-1.014	9 * 416
Aceton + Wasser	278-436	-130	0.608-1.007	7 * 459
THF + Wasser [62]	288-338	-130	0.859-1.024	6 * 162

Tabelle 5-5 Vermessener Temperatur- und Druckbereich der verschiedenen Substanzen

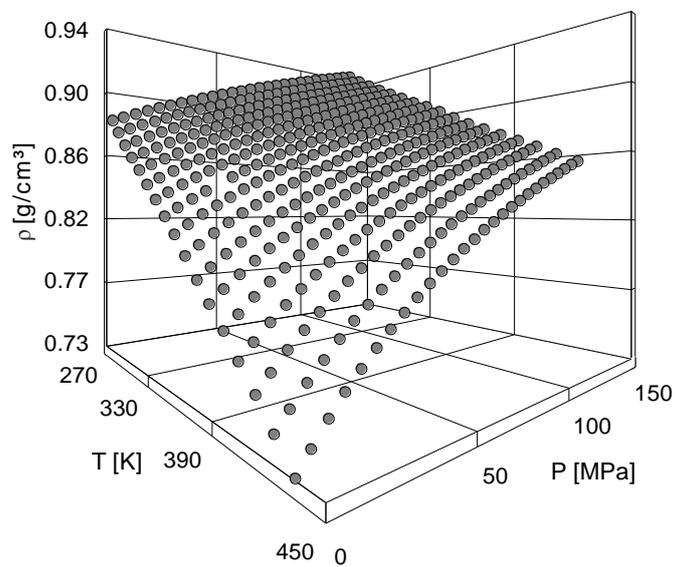
5.1.7 Ergebnisse

Die gemessenen Dichten werden in den nachfolgenden Abbildungen für jede Substanz gegen den Druck und die Temperatur aufgetragen und sind in der DDB abgespeichert. Die Exzessvolumen finden sich gebündelt in der Auswertung mit VTPR wieder.

a)



b)



c)

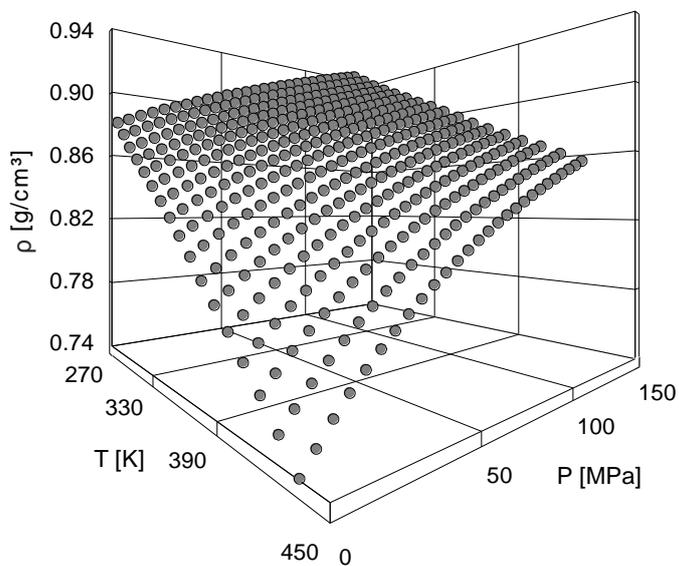
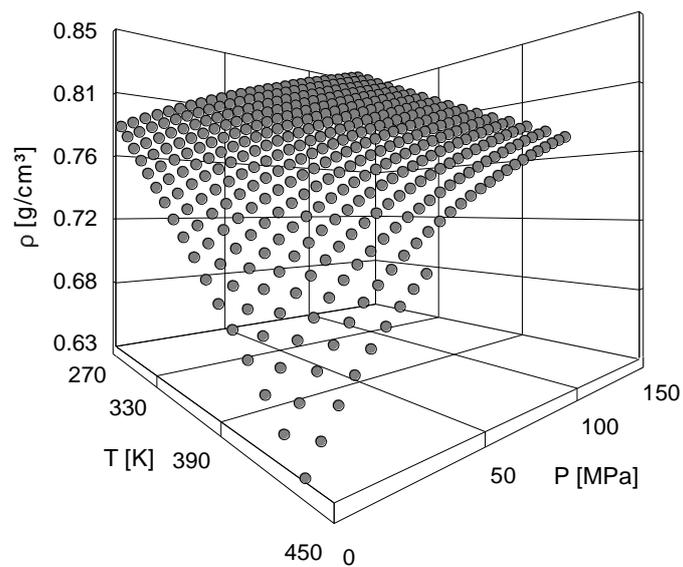
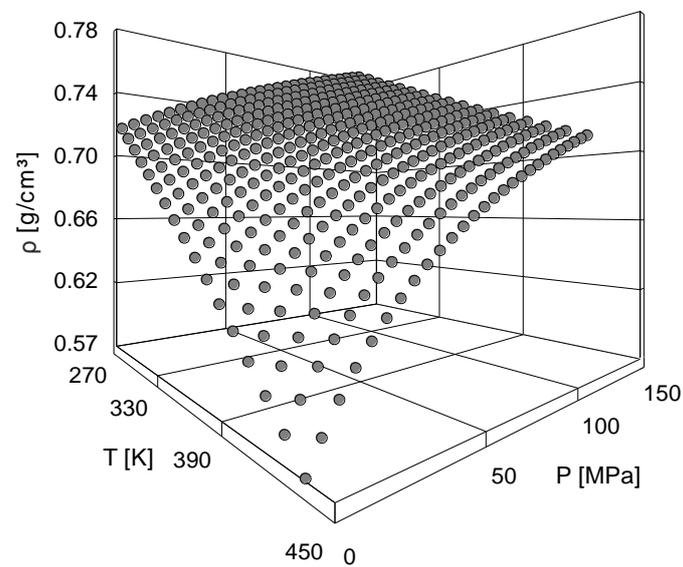


Abbildung 5-8 Flüssigkeitsdichten von Toluol (a), Ethylbenzol (b) und 1,3,5-Trimethylbenzol (c) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

a)



b)



c)

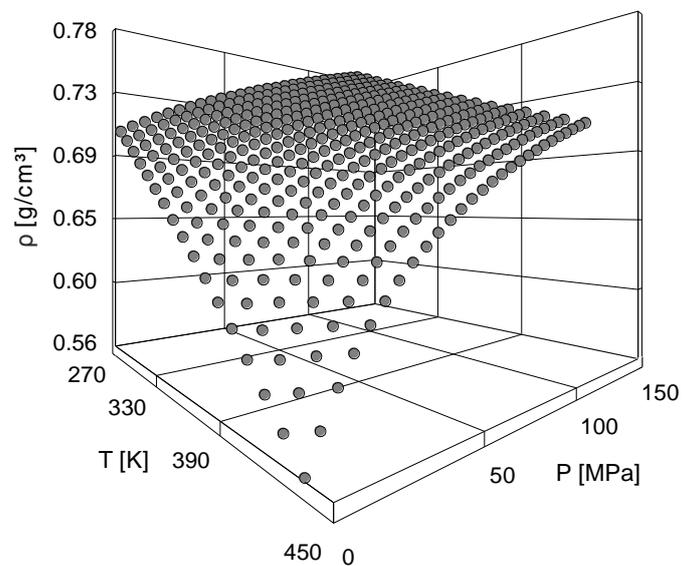
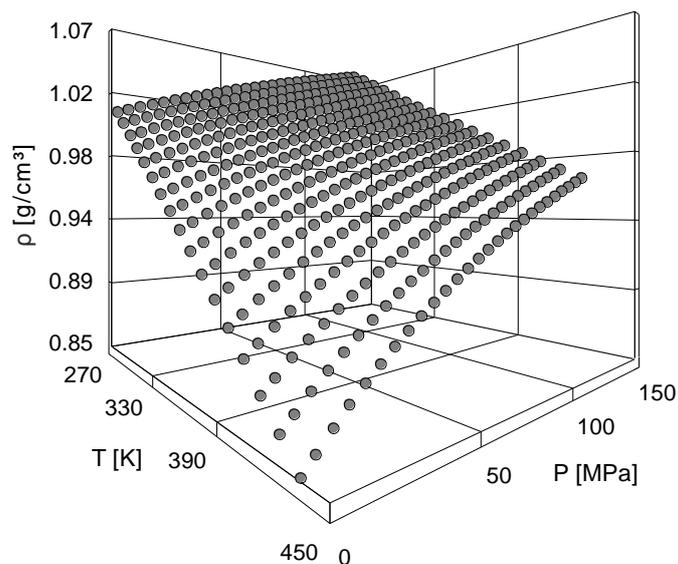
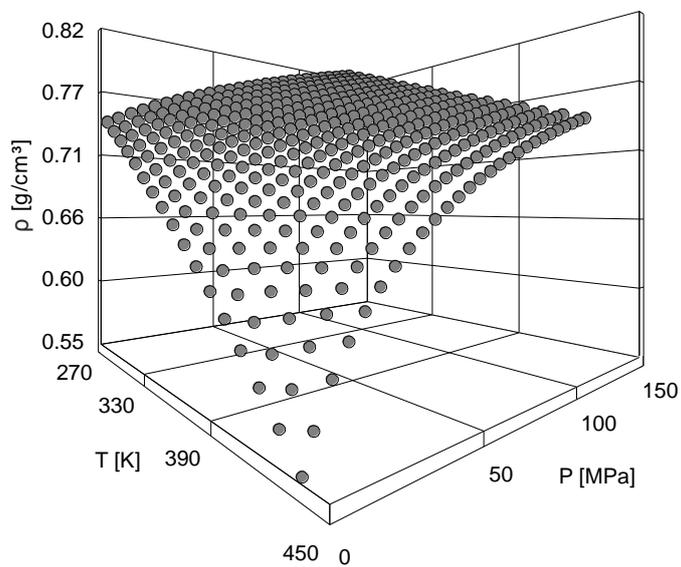


Abbildung 5-9 Flüssigkeitsdichten von Methylcyclohexan (a), n-Octan (b) und 2,2,4-Trimethylpentan (c) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

a)



b)



c)

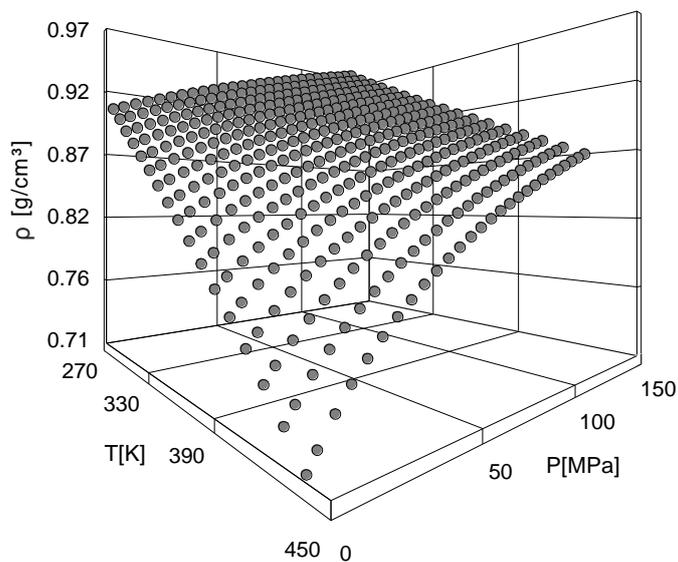
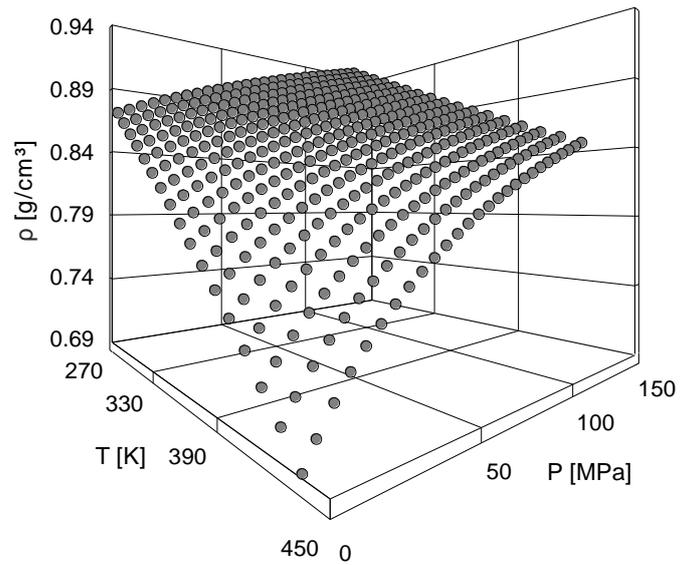
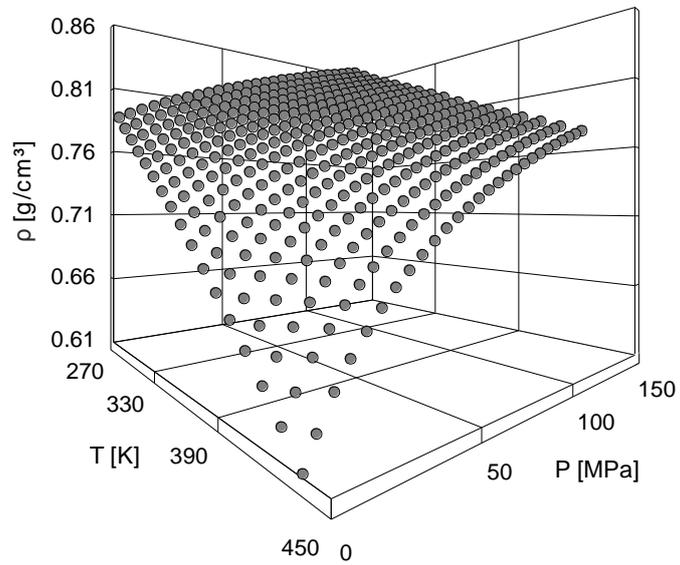


Abbildung 5-10 Flüssigkeitsdichten von Anisole (a), Diisopropylether (b) und Tetrahydrofuran [62] (c) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

a)



b)



c)

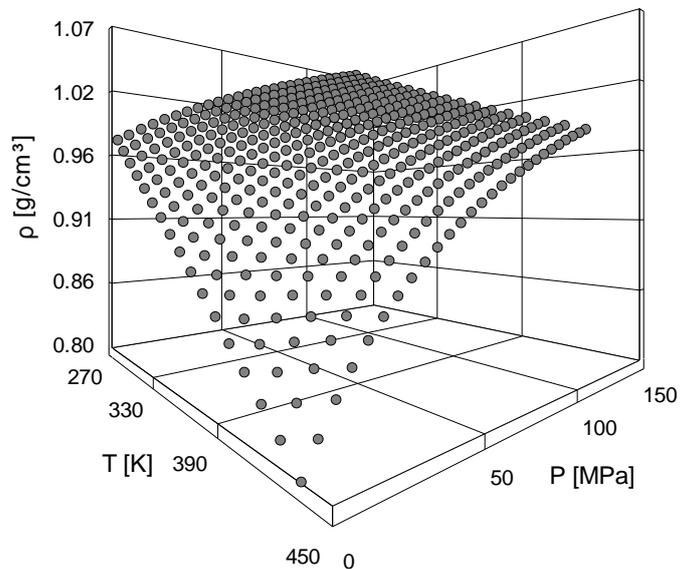
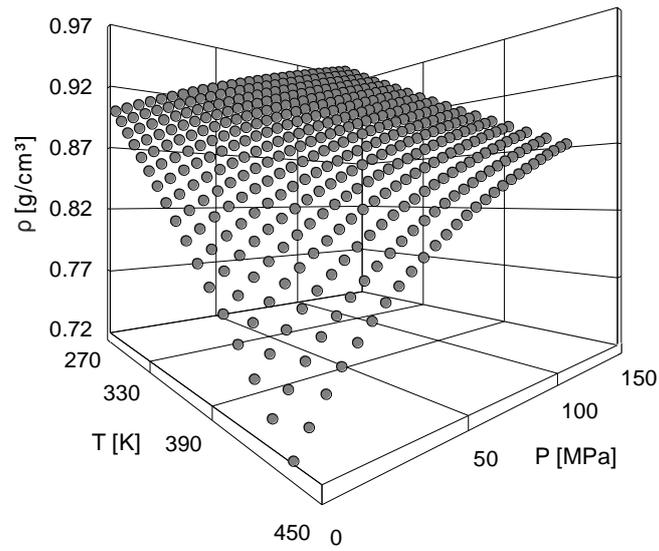
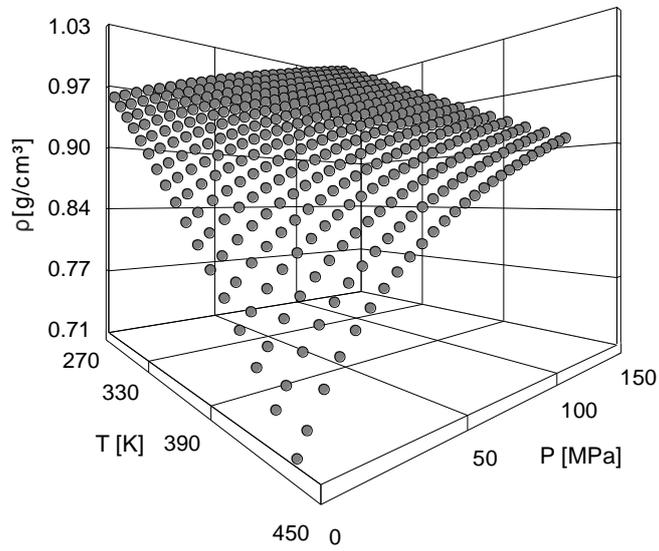


Abbildung 5-11 Flüssigkeitsdichten von 2-Methyltetrahydrofuran(a), tert.-Amylether (b) und Decamethylcyclotrasiloxan(c) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

a)



b)



c)

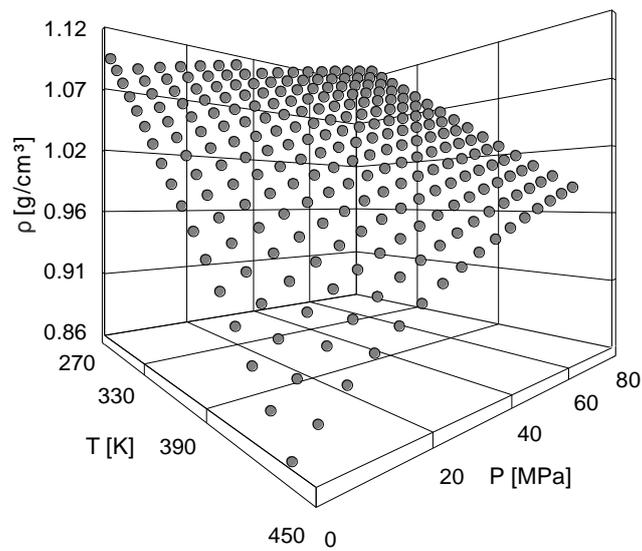
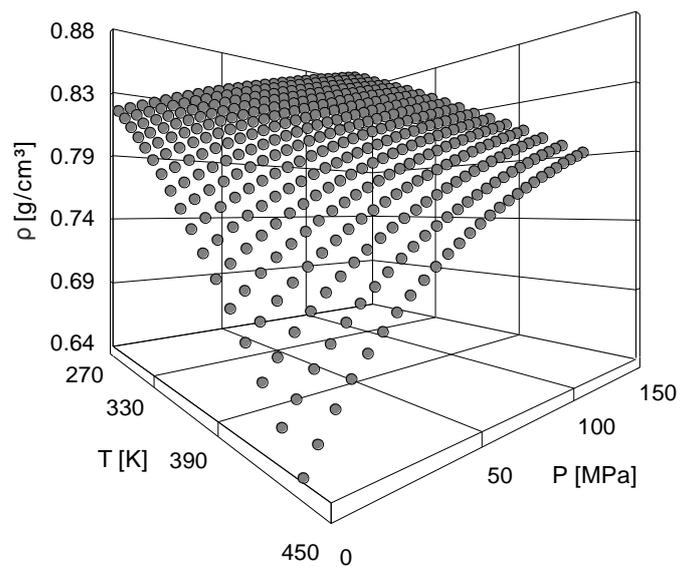
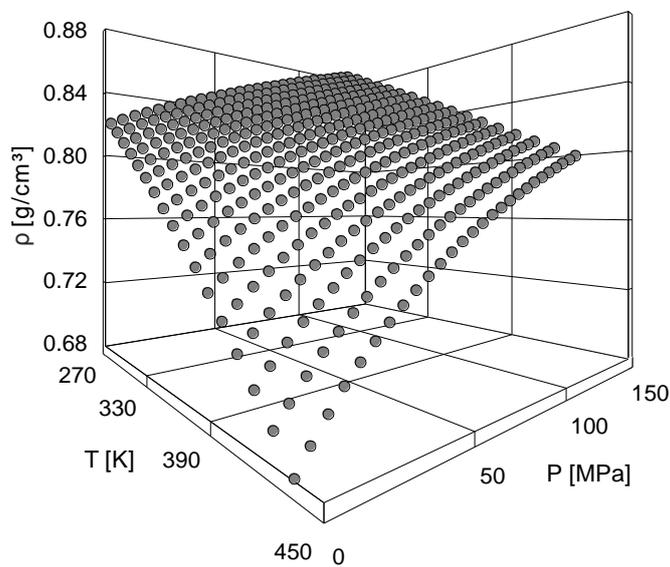


Abbildung 5-12 Flüssigkeitsdichten von Essigsäurebutylester (a), Essigsäuremethylester (b) und Dimethylcarbonat (c) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

a)



b)



c)

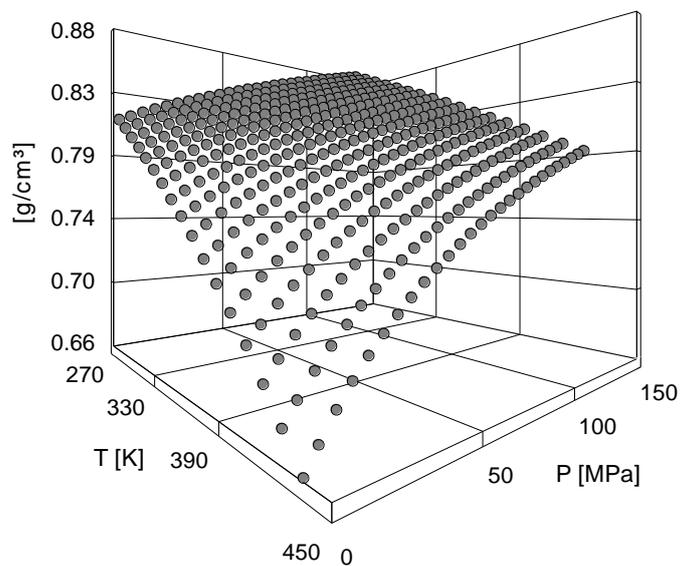
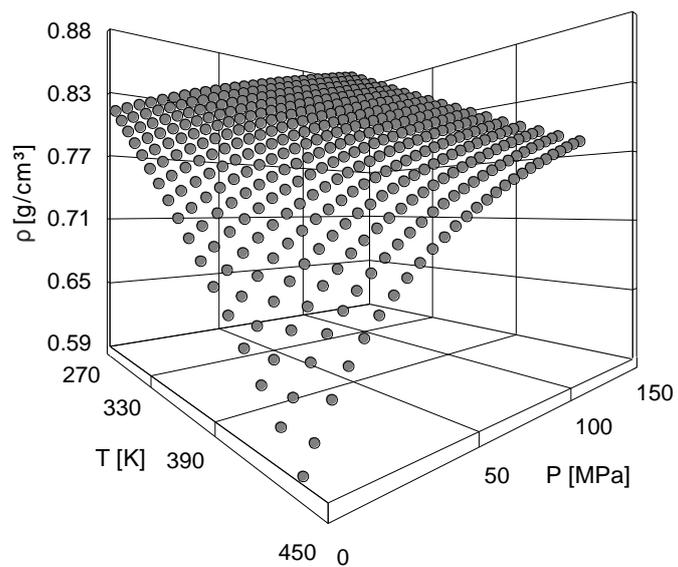
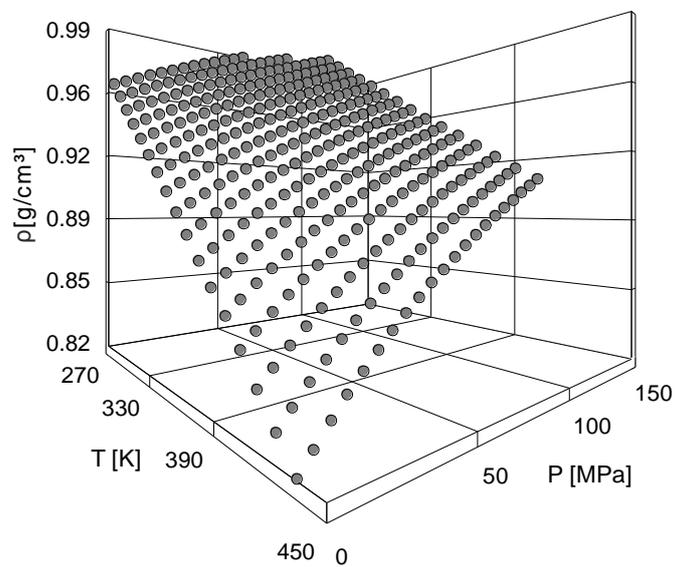


Abbildung 5-13 Flüssigkeitsdichten von 2-Butanol (a), 3-Methyl-1-butanol (b) und 2-Methyl-1-propanol (c) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

a)



b)



c)

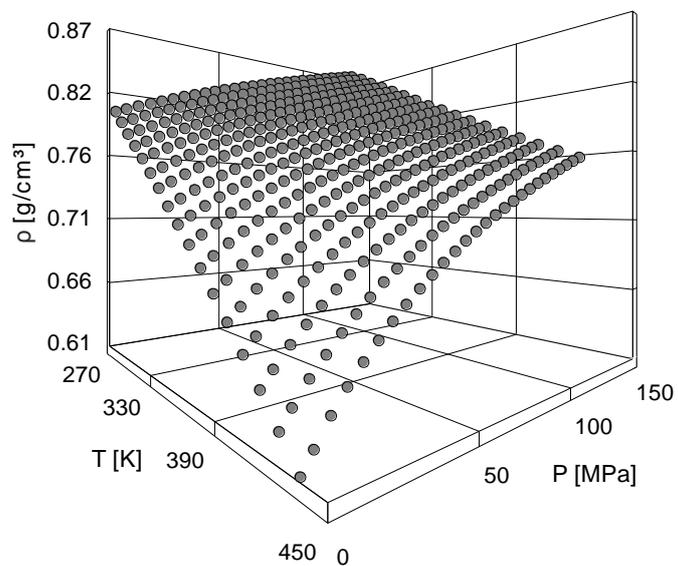
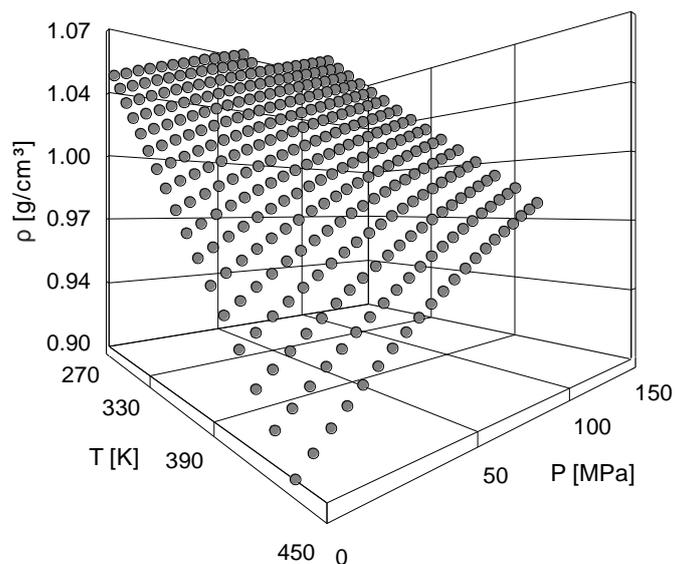
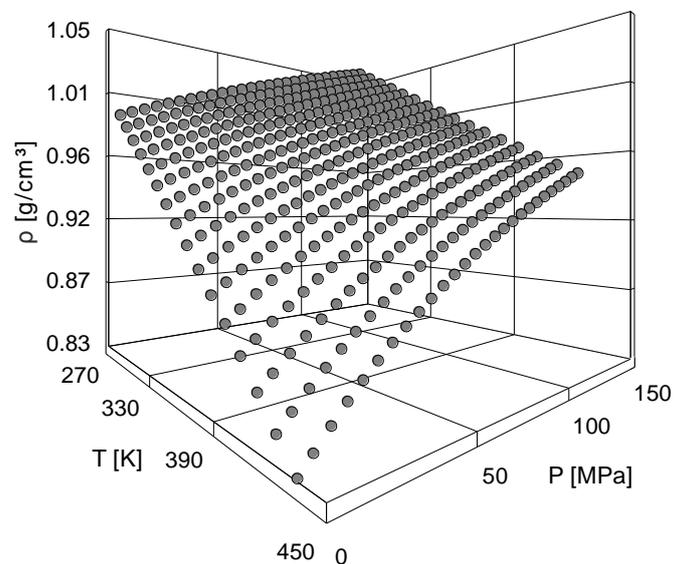


Abbildung 5-14 Flüssigkeitsdichten von Aceton (a), Cyclohexanon (b) und Acetonitril (c) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

a)



b)



c)

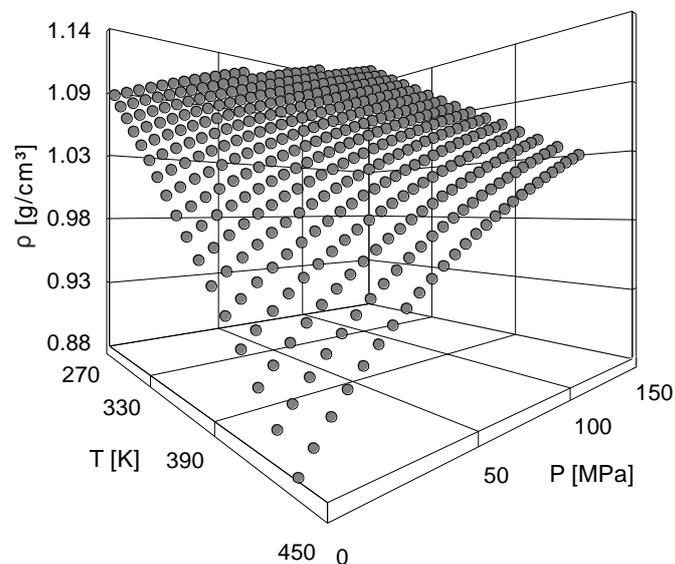


Abbildung 5-15 Flüssigkeitsdichten von N-Methyl-2-pyrrolidon (a), Pyridin (b) und Thiophen (c) in Abhängigkeit von Temperatur und Druck

5.2 Vergleich mit VTPR

Die Dichten wurden bei den gleichen Messtemperaturen und Messdrücken mit der Zustandsgleichung VTPR berechnet und mit den gemessenen Dichten verglichen. Die sich ergebenden Abweichungen wurden als AAD [%] berechnet und sind in Tabelle 5-6 wiedergegeben.

Komponente	P [MPa]	Mittlere Abweichung [%]						ges. 0.3- 0.9
		0.3- 0.4	0.4- 0.5	0.5- 0.6	0.6- 0.7	0.7- 0.8	0.8- 0.9	
Toluol	< 40	-	1.36	0.41	0.75	1.18	-	1.04
	40 – 80	-	1.92	0.72	0.86	1.81	-	
	> 80	-	2.73	1.44	0.45	1.34	-	
Ethylbenzol	< 40	-	1.61	0.41	0.88	1.31	-	1.20
	40 – 80	-	2.16	0.68	1.03	1.86	-	
	> 80	-	2.99	1.39	0.52	1.29	-	
Mesitylen	< 40	-	0.54	0.82	1.93	-	-	1.21
	40 – 80	-	1.04	0.61	2.11	-	-	
	> 80	-	1.85	0.51	1.43	-	-	
Methylcyclohexan	< 40	-	1.4	0.48	0.81	1.32	-	1.07
	40 – 80	-	2.07	0.91	0.79	1.78	-	
	> 80	-	3.04	1.83	0.45	1.09	-	
n-Octan	< 40	-	1.69	0.62	0.98	1.76	-	1.33
	40 – 80	-	2.47	1.19	0.83	2.21	-	
	> 80	-	3.6	2.29	0.56	1.27	-	
2,2,4-Trimethylpentan	< 40	-	-	1.2	0.41	1.17	1.61	1.25
	40 – 80	-	-	1.87	0.48	1.37	2.06	
	> 80	-	-	3.03	1.21	0.53	1.14	
Anisol	< 40	-	0.42	1.32	2.44	-	-	1.37
	40 – 80	-	0.71	0.33	2.65	-	-	
	> 80	-	1.35	0.35	2.17	-	-	
Tetrahydrofuran	< 40	-	-	0.32	0.81	1.08	1.27	1.03
	40 – 80	-	-	0.49	0.96	1.94	2.40	
	> 80	-	-	1.05	0.55	1.68	2.29	
2-Methyltetrahydrofuran	< 40	-	-	2.42	2.86	2.65	2.61	3.31
	40 – 80	-	-	2.60	3.68	4.52	4.93	
	> 80	-	-	2.17	3.44	4.58	5.20	
Diisopropylether	< 40	-	-	0.65	0.54	1.49	2.11	1.39
	40 – 80	-	-	1.45	0.49	1.60	2.83	
	> 80	-	-	2.67	1.18	0.64	1.87	
Tert. Amylmethylether	< 40	-	-	0.79	0.43	1.27	1.75	1.18
	40 – 80	-	-	1.18	0.46	1.87	2.67	
	> 80	-	-	2.07	0.57	1.22	2.13	
Essigsäuremethylester	< 40	-	-	0.21	0.89	1.19	1.56	1.39
	40 – 80	-	-	0.23	1.08	2.12	2.80	
	> 80	-	-	0.60	0.66	1.91	2.88	
	< 40	-	2.83	1.49	0.52	1.47	-	

Messung von Reinstoff- und Gemischdichten

Essigsäurebutylester	40 – 80	-	3.6	2.16	0.52	1.60	-	1.57
	> 80	-	4.61	3.16	0.94	0.76	-	
	< 40	-	-	0.90	0.38	0.95	-	
Dimethylcarbonat	40 – 80	-	-	1.13	0.475	1.59	-	0.85
	> 80	-	-	-	-	-	-	
	< 40	-	-	0.62	1.03	1.06	1.48	
Aceton	40 – 80	-	-	0.38	1.21	1.96	2.26	1.33
	> 80	-	-	0.35	0.76	1.81	2.47	
	< 40	-	2.18	2.87	2.99	-	-	
Cyclohexanon	40 – 80	-	2.37	3.58	4.60	-	-	3.09
	> 80	-	2.39	3.56	4.80	-	-	
	< 40	-	-	0.45	0.23	0.34	-	
2-Methyl-1-propanol	40 – 80	-	-	1.60	0.95	0.27	-	1.05
	> 80	-	-	2.75	1.54	0.76	-	
	< 40	-	-	0.3	0.18	0.46	0.81	
2-Butanol	40 – 80	-	-	1.16	0.45	0.64	1.29	0.79
	> 80	-	-	2.15	1.21	0.42	1.03	
	< 40	-	1.17	1.67	2.08	2.19	-	
3-Methyl-1-butanol	40 – 80	-	0.31	0.6	1.47	2.30	-	1.32
	> 80	-	1.35	0.58	0.64	1.69	-	
	< 40	-	-	4.76	3.52	2.12	-	
Acetonitril	40 – 80	-	-	5.77	5.56	3.07	-	5.03
	> 80	-	-	6.05	6.31	4.08	-	
	< 40	-	1.22	0.37	0.68	1.03	-	
Thiophen	40 – 80	-	1.61	0.63	0.73	1.60	-	0.89
	> 80	-	2.05	1.27	0.35	1.22	-	
	< 40	0.42	1.52	2.88	3.38	-	-	
NMP	40 – 80	0.16	1.25	2.88	3.66	-	-	2.05
	> 80	-	1.10	2.66	3.51	-	-	
	< 40	-	1.53	0.49	0.49	0.73	-	
Pyridin	40 – 80	-	2.12	0.88	0.53	1.13	-	1.01
	> 80	-	2.87	1.55	0.38	0.74	-	
	< 40	-	3.22	0.98	1.40	2.5	-	
Decamethylcyclopenta-Siloxan	40 – 80	-	4.48	1.99	0.9	2.11	-	2.44
	> 80	-	6.18	3.78	1.24	0.56	-	

Tabelle 5-6 Abweichungen zwischen den gemessenen und den mit VTPR berechneten Reinstoffdichten, eingeteilt nach Temperatur- und Druckbereichen.

Die Tabelle 5-6 zeigt, dass sich die Dichten der meisten Verbindungen über den gesamten Temperatur- und Druckbereich von VTPR gut vorhersagen lassen. Die Abweichungen liegen in der Regel immer unter 2%. Besonders der reduzierte Temperaturbereich von 0.5 bis 0.8 sticht mit Abweichungen um die 1% hervor. Dies liegt vor allem an der Verankerung des Translationsparameters bei einer reduzierten Temperatur von 0.7. Die Fehler nehmen bei Temperaturen von unter 0.5 und über 0.8 etwas zu. Bei hohen Temperaturen ist dies durch den hohen Dichtegradienten der Flüssigdichten in der Nähe des kritischen Punktes nicht überraschend. Einige Verbindungen wie Cyclohexanon, Acetonitril, 2-Methyltetrahydrofuran

und Decamethylcyclopentasiloxan weisen deutlich höhere Abweichungen auf. Eine erneute Anpassung des c-Parameters führte nur zu geringen Verbesserungen. Während bei Cyclohexanon, Acetonitril und 2-Methyltetrahydrofuran die größeren Abweichungen mit steigenden Druck zu beobachten sind, ist bei Decamethylcyclopentasiloxan die Beschreibung der Dichte als Funktion der Temperatur schlechter als bei den übrigen Komponenten.

Neben den Reinstoffdichten soll auch die Vorhersagequalität von VTPR für Gemischdichten beurteilt werden. Daher wurden für die Systeme THF/Wasser [62], Acetonitril/Wasser, Aceton/Wasser und n-Heptan/Aceton [68] die Gemischdichten gemessen und aus ihnen die Exzessvolumina bestimmt.

$$v^E = \frac{1}{\rho_{\text{mix}}} \cdot (x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2) - \left(\frac{1}{\rho_1} \cdot x_1 \cdot M_1 + \frac{1}{\rho_2} \cdot x_2 \cdot M_2 \right) \quad (5.8)$$

Um die exakten Reinstoffdichten für die jeweilige Temperatur und den jeweiligen Druck der Gemischdichte zu erlangen, wurde im Fall von Wasser die Wagner-Gleichung [12] verwendet. Bei den anderen Substanzen wurden die gemessenen Reinstoffdichten benutzt, um die Parameter des TRIDEN-Modells [70] anzupassen. Mit diesem Modell kann jede Dichte im angepassten Bereich über die Tait-Gleichung (5.9) [71] bestimmt werden.

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left[1 - C \cdot \ln \left(\frac{B + P}{B + P_0} \right) \right]} \quad (5.9)$$

Die Parameter C und B sind anpassbar und können temperaturabhängig dargestellt werden.

$$C = c_0 + c_1 \left(\frac{T}{E} \right) \quad (5.10)$$

$$B = b_0 + b_1 \cdot \frac{T}{E} + b_2 \cdot \left(\frac{T}{E} \right)^2 + b_3 \cdot \left(\frac{T}{E} \right)^3 + b_4 \cdot \left(\frac{T}{E} \right)^4 \quad (5.11)$$

E ist eine Konstante mit dem Wert 100 K. Für die Bestimmung der Referenzdichte ρ_0 wird eine modifizierte Racket-Gleichung [72] verwendet. Für die Anpassung der Parameter werden Sättigungsdichten benötigt, die durch eine Extrapolation der isotherm gemessenen Dichten erhalten werden.

$$\rho_0 = \frac{A_R}{B_R \left[1 + \left(1 - \frac{T}{C_R} \right)^{D_R} \right]} \quad (5.12)$$

Der Standarddruck ist gleich dem Dampfdruck, der mittels der Wagner-Dampfdruckgleichung [73] oder der Antoine-Gleichung und mit Parametern aus der DDB bestimmt wird.

$$\ln(P^s) = \ln(P_c) + \frac{A_w \cdot (1 - T_r) + B_w \cdot (1 - T_r)^{1.5} + C_w \cdot (1 - T_r)^{2.5} + D_w \cdot (1 - T_r)^5}{T_r} \quad (5.13)$$

Die angepassten Parameter finden sich zusammen mit ihren relativen Abweichungen und Gültigkeitsbereichen in Anhang B.

Die experimentellen Exzessvolumina wurden über den gesamten Konzentrationsverlauf exemplarisch bei einigen Drücken und Temperaturen mit den Ergebnissen von VTPR verglichen. Die nachstehenden drei Abbildungen beschreiben das System Wasser/Acetonitril.

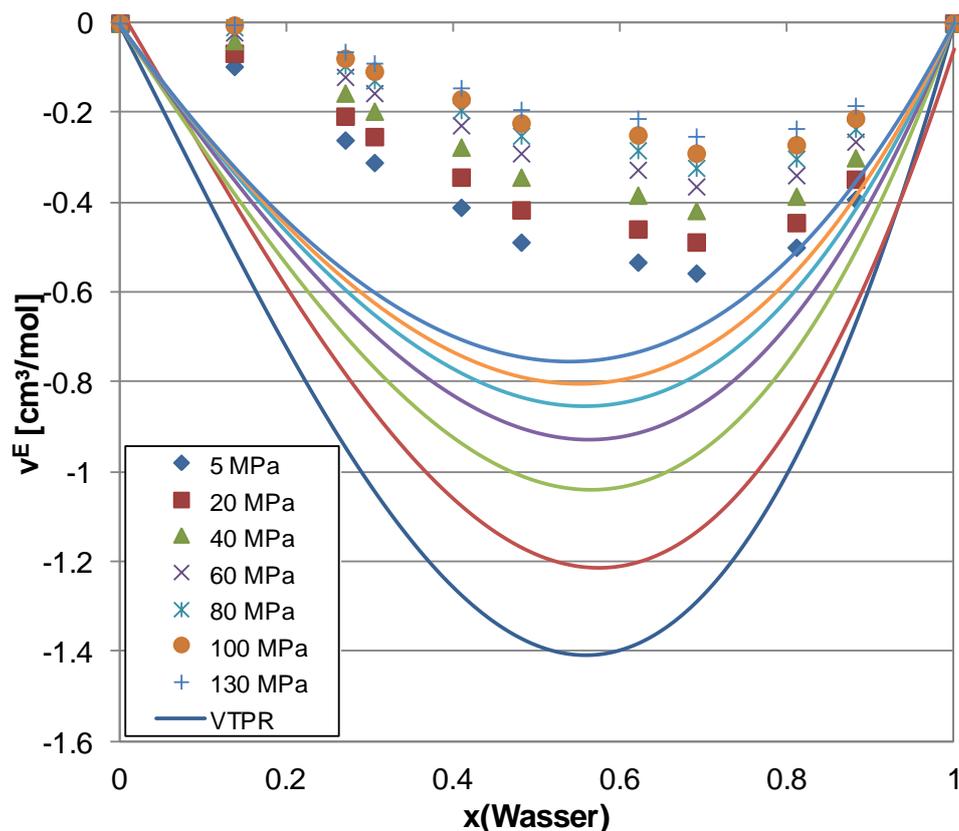


Abbildung 5-16 Exzessvolumen des Systems Wasser/Acetonitril bei einer Temperatur von 297.99 K und verschiedenen Drücken

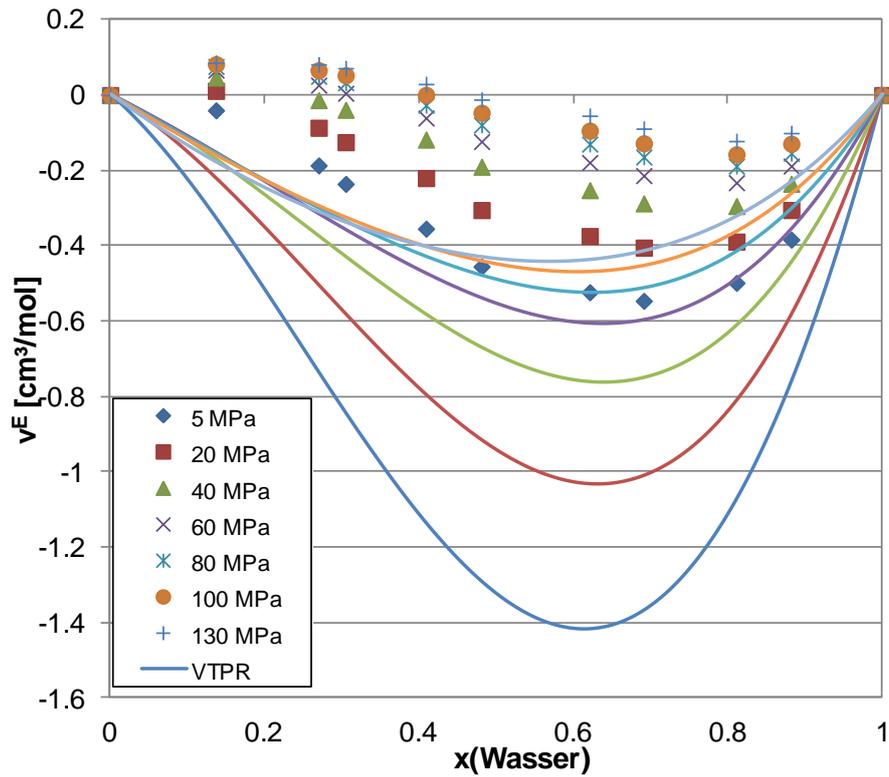


Abbildung 5-17 Exzessvolumen des Systems Wasser/Acetonitril bei einer Temperatur von 367.08 K und verschiedenen Drücken

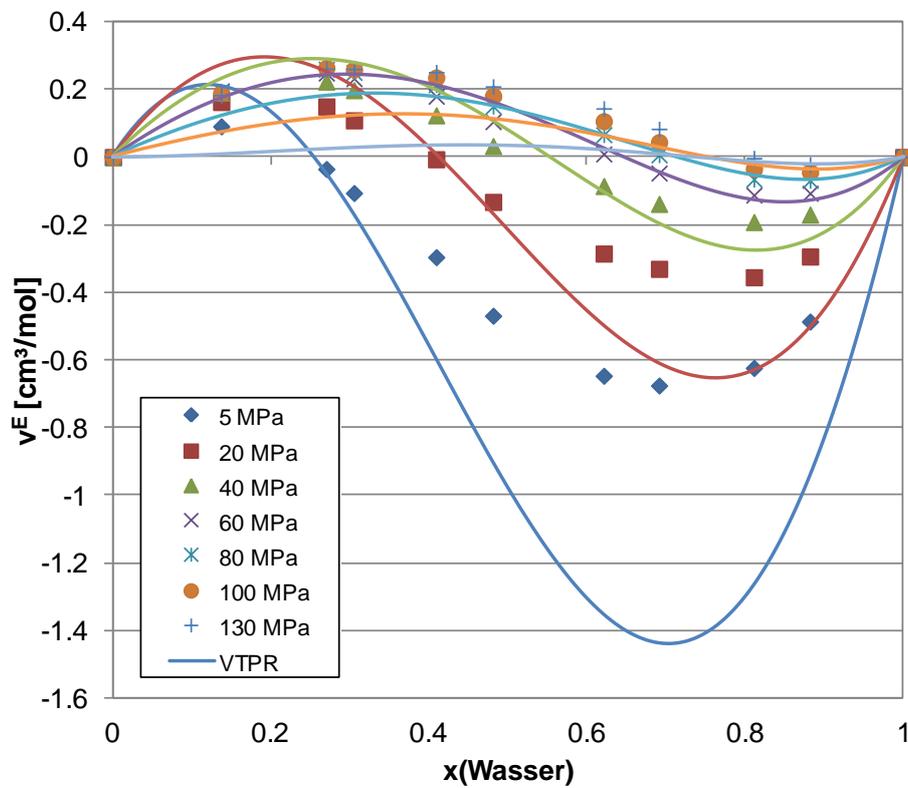


Abbildung 5-18 Exzessvolumen des Systems Wasser/Acetonitril bei einer Temperatur von 436.45 K und verschiedenen Drücken

Anhand der Abbildungen ist gut zu erkennen, dass die gemessenen Exzessvolumina und die mit VTPR berechneten voneinander abweichen. Diese Abweichungen sind bei Exzessvolumina aber zu erwarten, da der volle Fehler der Dichtemessung, sowohl vom Reinstoff als auch vom Gemisch, in das Exzessvolumen übertragen wird, und so in einem noch größeren Fehler resultiert, da nur ein sehr kleiner Teil des Volumens ein Exzessvolumen ist. Es ist aber auch sehr gut zu erkennen, dass die Werte beider Quellen einen ähnlichen Verlauf zeigen. Dies zeigt vor allem bei der Lagebeschreibung der Maxima und Minima. In den Abbildungen 5-19 bis 5-21 werden die gemessenen Exzessvolumen des Systems Aceton/Wasser gegen die von VTPR vorhergesagten aufgetragen.

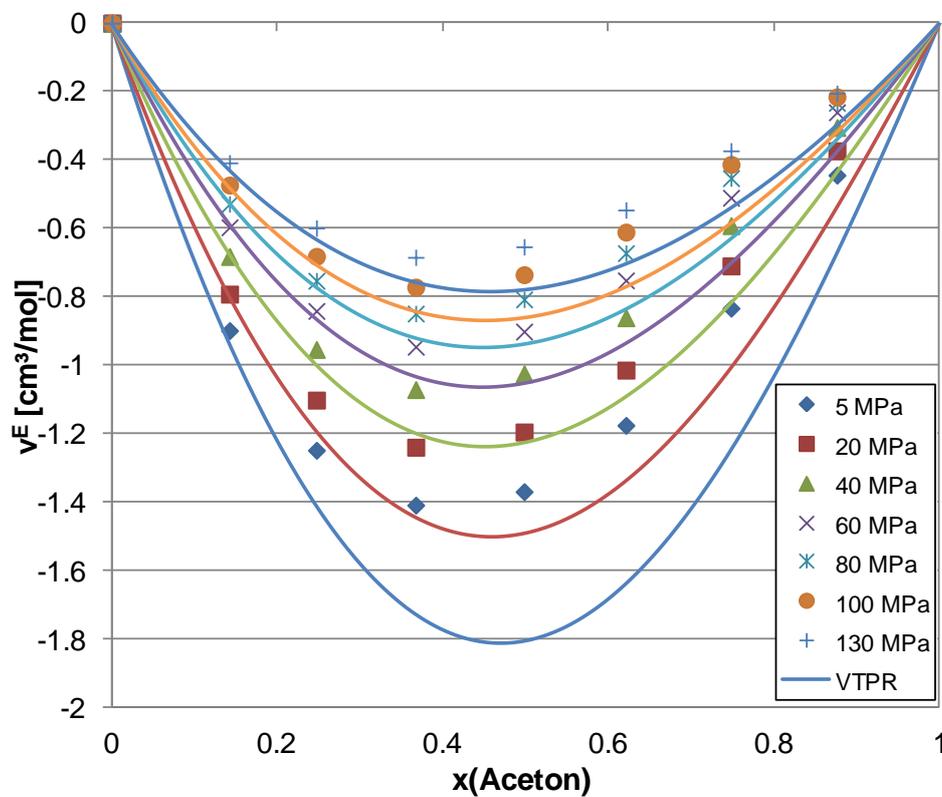


Abbildung 5-19 Exzessvolumen des Systems Aceton/Wasser bei einer Temperatur von 297.82 K und verschiedenen Drücken

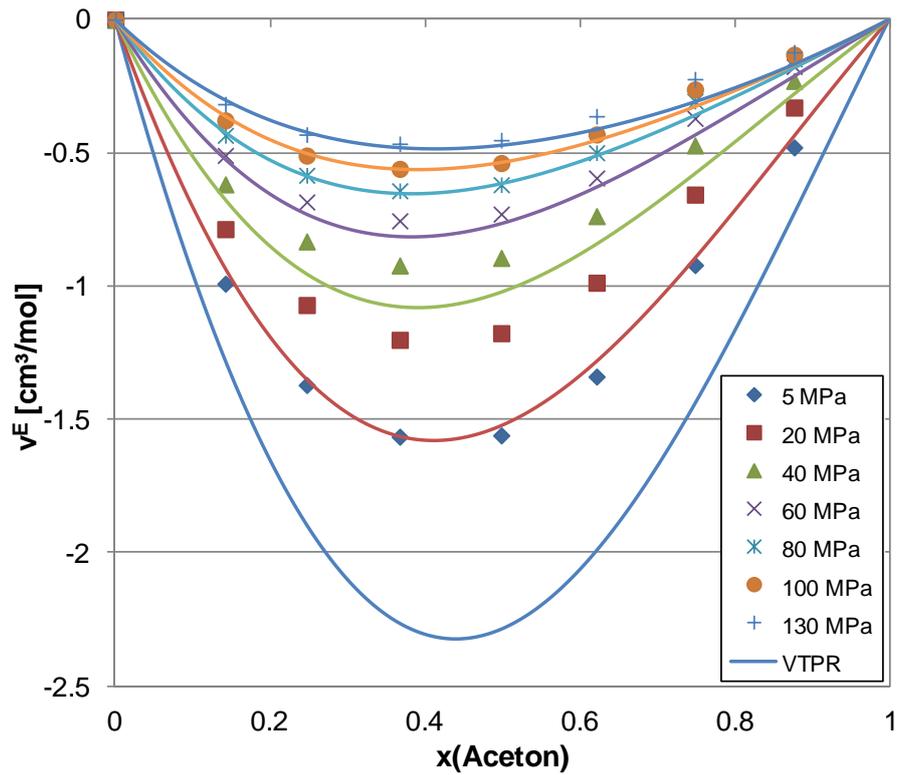


Abbildung 5-20 Exzessvolumen des Systems Aceton/Wasser bei einer Temperatur von 367.01 K und verschiedenen Drücken

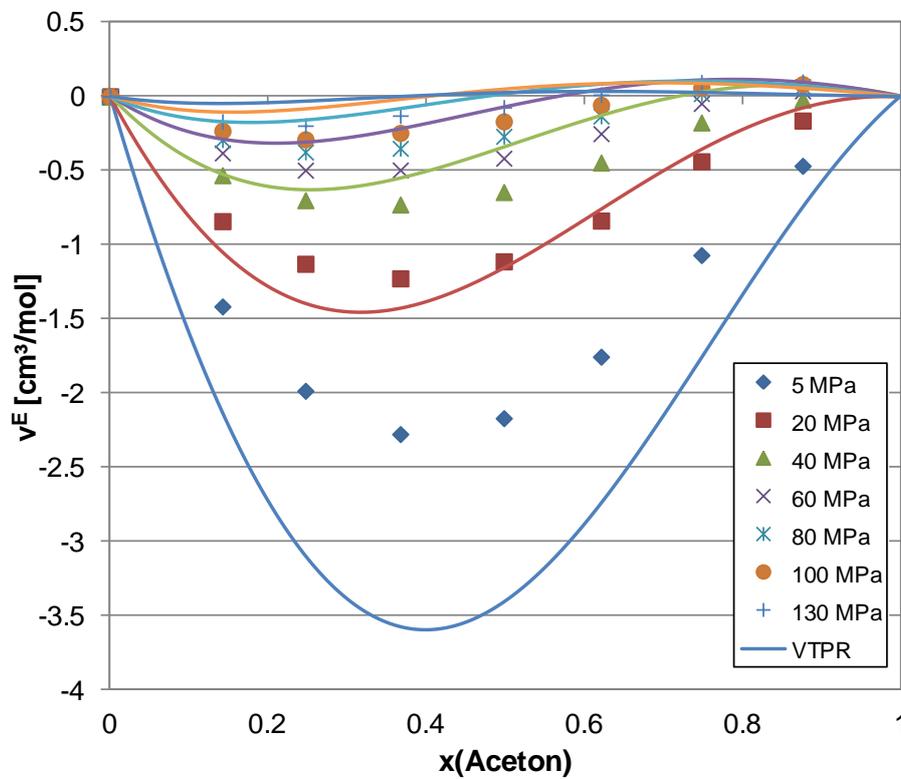


Abbildung 5-21 Exzessvolumen des Systems Aceton/Wasser bei einer Temperatur von 436.51 K und verschiedenen Drücken

Bei dem System Aceton/Wasser stimmen nicht nur die Verläufe von VTPR und den gemessenen Werten überein, sondern auch die absoluten Werte werden besser beschrieben. In beiden Systemen werden vor allem auch die außergewöhnlichen Exzessvolumen mit Wendepunkt und Vorzeichenwechsel sehr gut wiedergegeben. Die gemessenen Exzessvolumina des Systems THF/Wasser [62] sollen hier nicht verglichen werden, da VTPR die geschlossene Mischungslücke nicht erfasst. Bei diesen Systemen wird eine Mischungslücke im eigentlich homogenen Bereich der Messung vorhergesagt, was zu einer Geraden in der Vorhersage des Exzessvolumens führt. Ein weiteres interessantes System ist Aceton/n-Heptan welches ein eher gewöhnliches positives Exzessvolumen besitzt. Die von Berje et al. [68] gemessenen Werte werden aber auch von VTPR absolut gut wiedergeben.

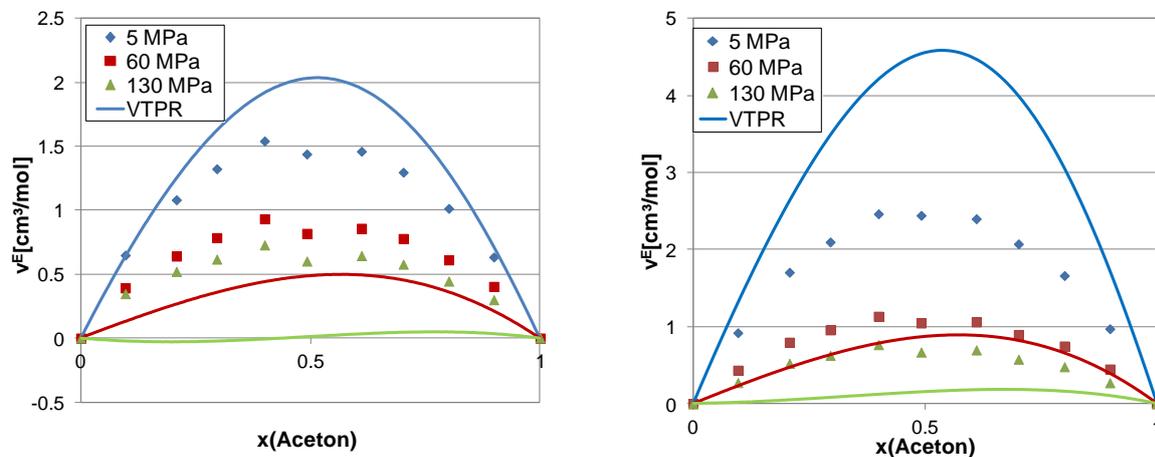


Abbildung 5-22 Exzessvolumen des Systems Aceton/n-Heptan bei Temperaturen von 337.64 K (links) und 397.26 K (rechts) und verschiedenen Drücken

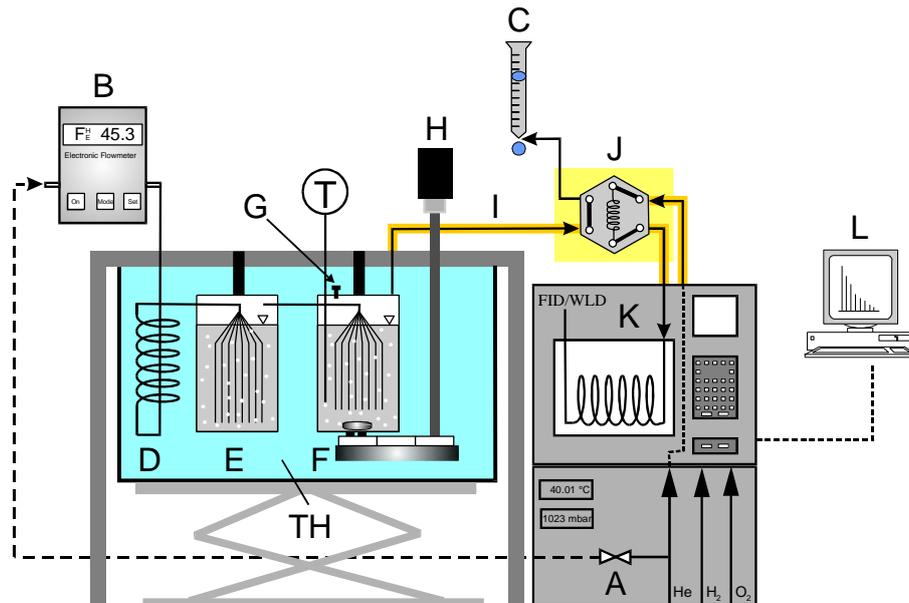
Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass im Allgemeinen die Reinstoffdichten von VTPR sehr gut wiedergegeben werden. Auch Mischungsdichten mit negativen oder positiven Exzessvolumen werden zufriedenstellend beschrieben.

6 Messung von Grenzaktivitätskoeffizienten

Die Aktivitätskoeffizienten einer Komponente bei unendlicher Verdünnung in einem Lösungsmittel geben essentielle Informationen über das Grenzwertverhalten einer Mischung. Sie sind daher ideale Größen für eine Parameteranpassung und können gerade von Aktivitätskoeffizienten-Modellen direkt wiedergegeben werden. Außerdem sind sie ein sehr gutes Maß für Lösungsmiteleigenschaften, so dass diesen im Programmpaket zur Lösungsmittelauswahl in Kapitel 8 eine wichtige Bedeutung zukommt. In diesem Zusammenhang wurden mit der Dilutor-Technik die Grenzaktivitätskoeffizienten einiger Komponenten in dem reinen Lösungsmittel DMSO (Dimethylsulfoxid) und in Lösungsmittelgemischen aus Wasser und DMSO vermessen, um die Eignung dieser Lösungsmittel für die Aliphaten/Aromaten-Trennung zu evaluieren. Zuvor wurde als Testsystem Essigsäureethylester in Wasser gemessen, um die Zuverlässigkeit der Dilutor-Technik zu überprüfen. Die Dilutor-Technik ist dabei eine von vielen Methoden zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten, sie hat aber den entscheidenden Vorteil, dass auch Werte in Gemischen vermessen werden können.

6.1 Messaufbau des Dilutors

Der Messaufbau des benutzten Dilutors ist in Abbildung 6-1 dargestellt. Eine mit einem digitalen Massendurchflussregler (A) geregelte Gasleitung wird zunächst von einem Strömungsmesser (B) gemessen. Danach führt die Leitung in ein Temperierbad, in dem das inerte Gas (Helium) zunächst vorgewärmt (D) und dann in der temperierten Sättigerzelle (E) mit dem Lösungsmittel angereichert wird. Danach wird der gesättigte Gasstrom über acht dünne Kapillaren in die Messzelle (F) eingespeist. Unter Rühren trägt der Gasstrom die vor der Messung in die Zelle eingespritzten Solute aus dem Lösungsmittel aus. Es muss darauf geachtet werden, dass die Solute nur in hochverdünnter Menge im Lösungsmittel gelöst sind. Der Gasstrom wird dann über eine überhitzte Leitung (I) in ein GC (K) geführt, wo mittels eines Sechs-Wege-Ventils regelmäßig Proben entnommen und gemessen werden. Die Ergebnisse werden von einem PC (L) protokolliert.



A	Digitaler Massendurchflussregler	H	Rührmotor
B	elektronischer Strömungsmesser	I	beheizte Leitung
C	Seifenblasenströmungsmesser	J	Sechs-Wege-Ventil
D	Heizschlange	K	Gaschromatograph (GC)
E	Sättigerzelle	L	Computer mit HP Chemstation
F	Messzelle	TH	Thermostaten
G	Septum		

Abbildung 6-1 Aufbau des Dilutors (entnommen von Krummen [74](S.45))

6.2 Messprinzip

In der GC-Auswertung wird die ausgetriebene Solutemenge als Peakfläche bestimmt. Dabei kann die Peakfläche bei alleiniger Betrachtung dieser Substanz als Stoffmengenmaß verstanden werden. Trägt man die Stoffmenge gegen die Messzeit auf, so zeigt sich eine kontinuierliche Abnahme des Solutes im Dampf. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme kann nach Gruber [75] durch folgende Gleichung beschrieben werden, die auf den Überlegungen von Leroi et al. [76] basiert und eine Dampfraumkorrektur nach Duhem und Vidal [77] enthält:

$$\frac{dn_i}{dt} = - \frac{n_i \gamma_i^\infty \phi_i^s P_i^s}{n_{\text{Solv}} \left(1 + \frac{\gamma_i^\infty \phi_i^s P_i^s V_g}{n_{\text{Solv}} RT} \right)} \cdot \frac{F_{\text{in}}}{RT} \quad (6.1)$$

F_{in} ist die Größe des eintretenden Gasstroms und V_g der Dampfraum in der Messzelle. Nach der Integration ergibt sich:

$$\ln\left(\frac{n_i}{n_0}\right) = - \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s}{n_{\text{solv}} \left(1 + \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s V_g}{n_{\text{solv}} RT}\right)} \cdot \frac{F_{\text{in}}}{RT} t \quad (6.2)$$

Da die überhitzte Transferleitung ein Auskondensieren auf dem Weg zum GC verhindert, ergibt sich über die Detektorlinearität ein proportionaler Zusammenhang:

$$A_i = ky_i P \quad (6.3)$$

Mit dieser Gleichung wird die Fläche A_i des Solutpeaks im GC über einen konstanten Proportionalitätsfaktor k mit dem Partialdruck des Solutes verknüpft. Wegen des ebenfalls konstanten Druckes ergibt sich beim Einsetzen in Gleichung (6.2):

$$a = \ln\left(\frac{A_i}{A_0}\right) \frac{1}{t} = - \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s}{n_{\text{solv}} \left(1 + \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s V_g}{n_{\text{solv}} RT}\right)} \cdot \frac{F_{\text{in}}}{RT} \quad (6.4)$$

Die Steigung a lässt sich bei logarithmischer Auftragung des Flächeninhalts gegen die Zeit bestimmen.

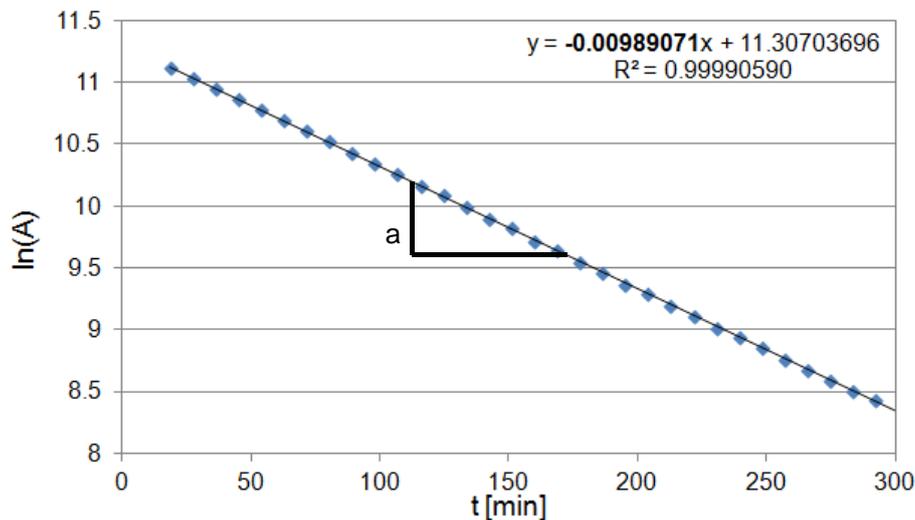


Abbildung 6-2 Steigungsbestimmung

Der in die Zelle eintretende Gasstrom setzt sich aus dem Inertgasstrom und dem Lösungsmittelstrom aus der Sättigerzelle zusammen:

$$F_{\text{in}} = F_{\text{Hc}} \left(1 + \frac{P_{\text{solv}}^s}{P}\right) \quad (6.5)$$

Die Gleichung (6.4) wird nun unter der Berücksichtigung der Gleichung (6.5) nach dem Grenzaktivitätskoeffizienten aufgelöst [75].

$$\gamma_i^\infty = - \frac{n_{\text{solv}} RT}{\varphi_i^s P_i^s \left(\frac{F_{\text{He}} (1 + P_{\text{solv}}^s / P)}{a} + V_g \right)} \quad (6.6)$$

Nachdem a bestimmt wurde, lassen sich die Dampfdrücke mit der Hilfe von Dampfdruckgleichungen ermitteln. Der Fugazitätskoeffizient lässt sich mit dem zweiten Virialkoeffizienten berechnen und die Stoffmengen lassen sich aus der Einwaage bestimmen. Im Falle von Lösungsmittelgemischen kann der Dampfdruck des Gemisches mittels einer Vorhersagemethode bestimmt werden. Der Volumenstrom wird durch die Einstellungen bei der Messung vorgegeben. Das Volumen der Gasphase V_g lässt sich aus der Differenz des Leervolumens der Zelle und dem Lösungsmittelvolumen bestimmen.

6.3 Ergebnisse

Für eine Verifizierung der Anlage wurden als Testmessung zunächst die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Essigsäureethylester in Wasser mit dem Dilutor vermessen.

T[K]	γ_i^∞
313.11	81.5
323.10	86.3
333.11	94.8
343.12	96.5

Tabelle 6-1 Gemessene Grenzaktivitätskoeffizienten von Essigsäureethylester in Wasser

Diese ermittelten Werte wurden dann mit Literaturwerten verglichen und in Abbildung 6-3 gegeneinander aufgetragen. Es zeigte sich, dass die gemessenen Aktivitätskoeffizienten mit den meisten Literaturwerten übereinstimmen und die Temperaturabhängigkeit richtig wiedergegeben wurde. Die von Janini und Qaddora [78] gemessenen Daten wichen dagegen deutlich stärker ab.

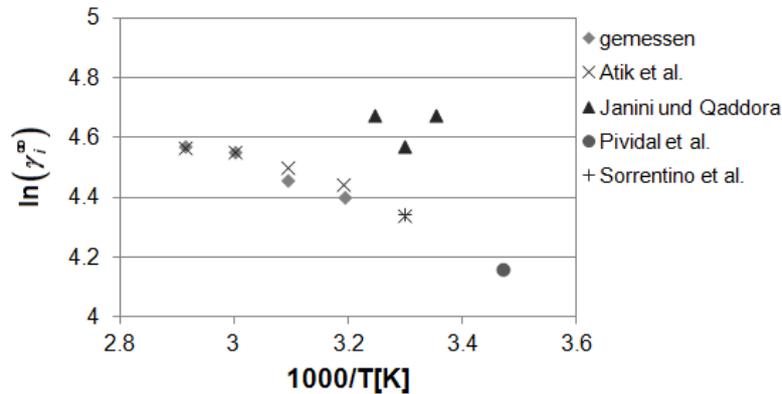


Abbildung 6-3 Gemessene Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Essigsäureethylester in Wasser bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zu Atik et al.[79], Janini und Qaddora[78], Pivaldal et al.[80] und Sorrentino et al.[81]

Bei der anschließenden Messung wurden DMSO und DMSO/Wasser-Gemische als Lösungsmittel betrachtet. Sie werden bei der Trennung von Aliphaten und Aromaten durch Flüssig-Flüssig-Extraktion eingesetzt. Daher wurden für die Messungen n-Hexan, Cyclohexan, Toluol und Benzol als verdünnte Komponenten verwendet, die alle eine ähnliche C-Zahl aufweisen und klassische Vertreter beider Stoffklassen darstellen. Als weitere Komponente wurde Aceton ergänzend ebenfalls vermessen, da es ein gänzlich anderes Verhalten aufweist und sowohl in Wasser als auch in DMSO gut löslich ist.

T[K]	Solvent		Solutes			
	Molanteil Wasser[%]	Aceton	n-Hexan	Cyclohexan	Benzol	Toluol
308.15	0	-	71.7	34.2	-	-
	5	-	80.4	35.9	-	-
	15	-	118.3	54.0	-	-
	30	-	257.4	106.4	-	-
318.15	0	1.86	61.2	30.0	3.14	4.90
	5	2.17	66.3	33.8	3.71	5.84
	15	2.27	95.2	46.7	4.85	7.08
	30	2.95	201.3	90.3	7.64	12.5
328.15	0	1.88	51.5	25.7	3.12	4.63
	5	2.02	59.4	30.5	3.49	5.26
	15	2.31	85.5	41.4	4.46	6.66
	30	2.86	171.2	76.7	7.12	10.8
338.15	0	1.90	44.6	22.4	3.06	4.38
	5	1.90	50.5	26.2	3.34	4.95
	15	2.45	71.0	36.2	4.66	6.29
	30	2.98	141.9	68.3	6.79	10.7

Tabelle 6-2 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Aceton, n-Hexan, Cyclohexan, Benzol und Toluol in verschiedenen DMSO/Wasser-Gemischen bei unterschiedlichen Temperaturen

Anhand der gemessenen Grenzaktivitätskoeffizienten im reinen DMSO sind für die Aliphaten und die Aromaten die erwarteten Trends zu erkennen. Die Koeffizienten der Aliphaten sind eine Größenordnung höher als bei den Aromaten. Außerdem fallen die Aktivitätskoeffizienten mit steigender Temperatur, was durch die positiven Exzessenthalpien zu erwarten war. Aceton weist wegen der guten Löslichkeit sehr viel niedrigere Aktivitätskoeffizienten auf.

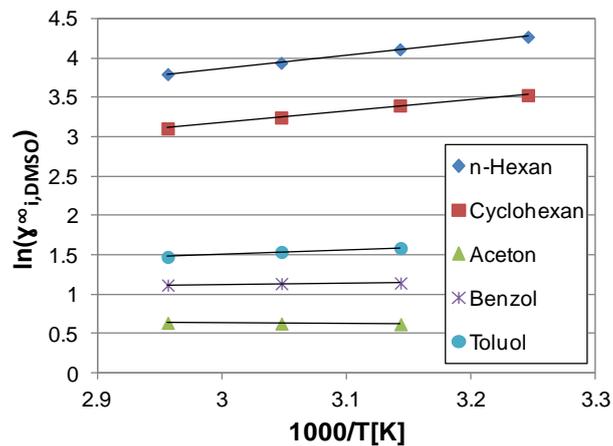


Abbildung 6-4 Logarithmische Auftragung der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in DMSO gegen die inverse Temperatur.

Bei einer Zugabe von Wasser ist anhand Abbildung 6-5 ersichtlich, dass der Aktivitätskoeffizient bei den Aliphaten und Aromaten stark ansteigt. Das Aceton ist hierbei eine Besonderheit. Der Aktivitätskoeffizient steigt bei einer Wasserzugabe weitaus geringer an, da Aceton auch in Wasser gut löslich ist.

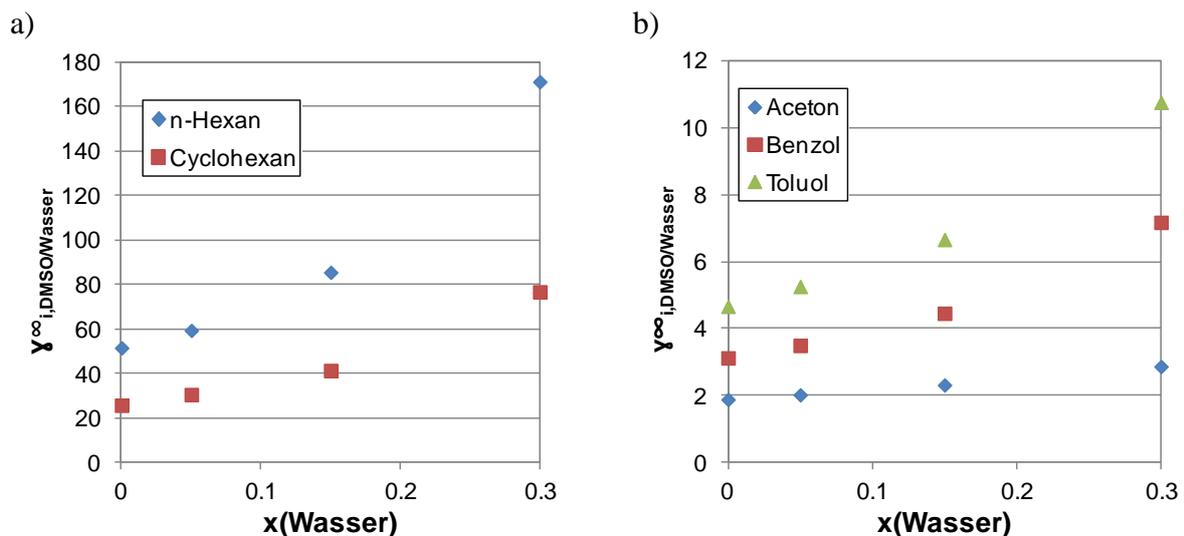


Abbildung 6-5 Verhalten der Grenzaktivitätskoeffizienten bei 328,15 K mit steigender Wasserzugabe

Vergleicht man den Anstieg der Aktivitätskoeffizienten bei einer Wasserzugabe, so fällt auf, dass die Werte bei den Aliphaten auch relativ gesehen deutlich stärker steigen als bei den Aromaten. Dies ist in der höheren Selektivität von Wasser gegenüber DMSO für das Trennproblem Aliphaten/Aromaten begründet. Eine geringe Wasserzugabe im DMSO führt somit zu der erwünschten Selektivitätssteigerung (siehe Gleichung 8.1) für das beschriebene Trennproblem. Dies wird in Abbildung 6-6 verdeutlicht.

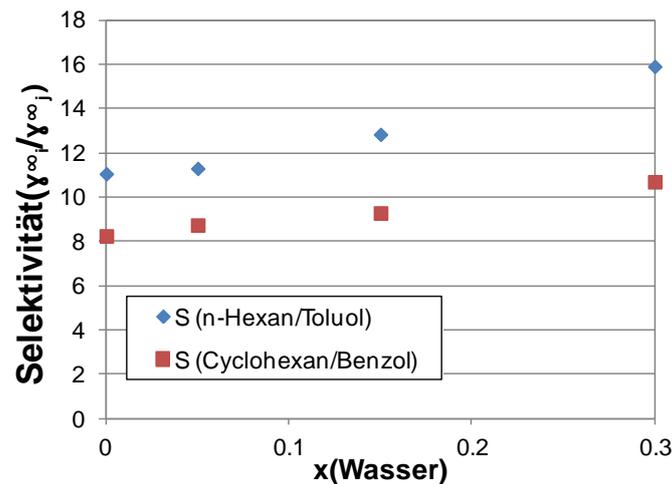


Abbildung 6-6 Erhöhung der Selektivität des DMSO für die Aliphaten/Aromaten-Trennung bei Wasserzugabe

Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die Wasserzugabe bei der Aliphaten/Aromaten Trennung durch eine Flüssig-Flüssig-Extraktion auf DMSO-Basis einen starken positiven Effekt auf die Trennleistung durch eine erhöhte Selektivität hat. Gleichzeitig zeigt sich aber auch, dass die Lösungsmittelstärke (siehe Gleichung 8.2) als Maß für die Kapazität für die Aromaten durch den erhöhten Aktivitätskoeffizienten in DMSO/Wasser abnimmt, was einen erhöhten Lösungsmittelstrom bei der Extraktion nötig macht. Daher sind diese beiden Effekte für die Suche nach einem idealen Lösungsmittelgemisch in Relation zu setzen.

7 Messung von Exzessenthalpien

In Kapitel 2.3.9 wurde erläutert, dass mit Hilfe der Exzessenthalpien die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten berechnet werden kann. Daher wurden sie bei der Parameteranpassung in Kapitel 4 verwendet, um diese Abhängigkeit, gerade im hohen und unteren Temperaturbereich, wiederzugeben. Dies ermöglicht erst eine zuverlässige Vorhersage außerhalb des vermessenen Temperaturbereichs. Da diese Temperaturbereiche nur unzureichend mit Literaturwerten unterlegt sind, wurden einige systematische Messungen durchgeführt, um diese entscheidenden Lücken zu füllen.

7.1 Messaufbau

Das für die h^E -Messung verwendete Durchflusskalorimeter Modell 7501 stammt von der Firma Hart Scientific. Die Anlage kann in einem Temperaturbereich von -25°C bis 150°C und bis zu Drücken von 150 bar betrieben werden. Sie weist bei der Messung einen Fehler von unter 1% auf [27]. Einen Überblick über den Gesamtaufbau gibt die Abbildung 7-1.

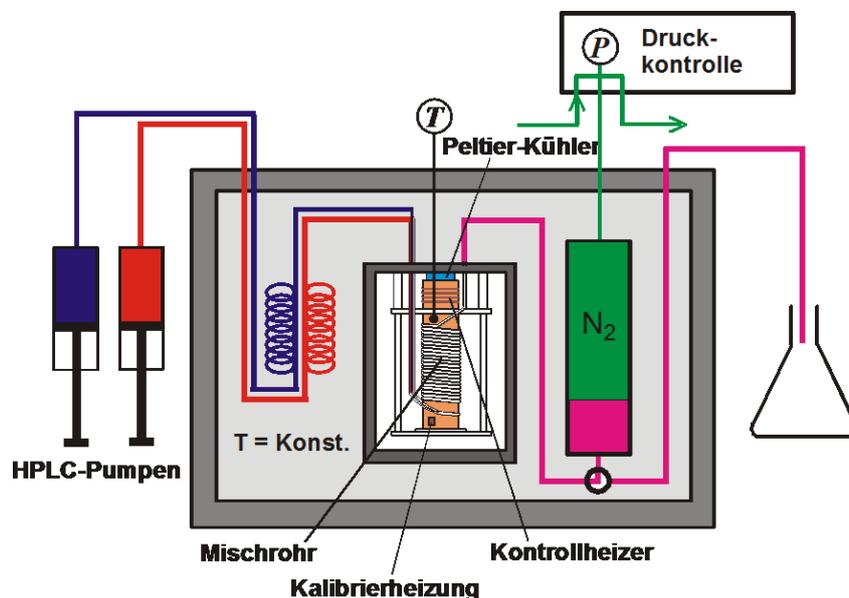


Abbildung 7-1 Aufbau des Durchflusskalorimeters (entnommen von Schmid [27])

Die Mischeinheit der Anlage wird für die isotherme Messung auf einer konstanten Temperatur gehalten. Dazu befindet sich die Einheit in einem Stahlzylinder, der durch einen Thermostat mit Silikonöl temperiert wird. Die Mischeinheit in Form einer Kapillare ist um einen Kupferblock in Spiralen gewickelt, der für die Messüberwachung mit einem

Temperatur- und Kontrollsensor versehen ist. Seine Temperatur wird durch einen Peltierkühler und eine Impulsheizung stabilisiert. Die Kapillare der Mischeinheit enthält für die Realisierung einer vollständigen Vermischung einen spiralförmigen Draht. Der genaue Aufbau der Mischeinheit wird in Abbildung 7-2 wiedergegeben. Die Volumenströme der beiden zugegebenen Substanzen werden über LC 2600 Kolbenpumpen der Firma ISCO realisiert und über eine angeschlossene Steuerungseinheit reguliert und konstant gehalten. Die beiden zuführenden Kapillaren zur Mischeinheit werden im Silikonölbad auf die Messtemperatur vortemperiert und vereinen sich am Mischungspunkt, dem Beginn der Kapillaren der Mischeinheit. Der Systemdruck wird über ein Stickstoffreferenzdrucksystem über ein nachgeschaltetes Membranventil am Ausgang für eine isobare Messung konstant gehalten.

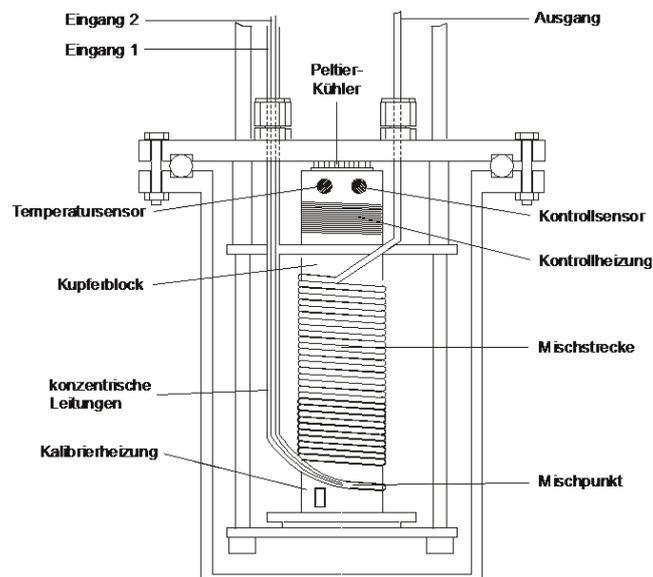


Abbildung 7-2 Aufbau der Mischeinheit (entnommen von Vollmer [82])

7.2 Messung

Bei der Messung werden die beiden vortemperierten Komponentenströme in den jeweiligen Kapillaren am Mischungspunkt zusammengeführt. Die nun auftretende Temperaturänderung durch kalorische Effekte wird von den Sensoren in der Mischeinheit registriert und durch das Ansteuern der Pulsheizung kompensiert, so dass sowohl am Eingang als auch am Ausgang der Mischeinheit die gleiche Temperatur vorherrscht. Die Einstellung kann einige Zeit dauern und es muss solange gewartet werden, bis sich ein konstanter Wert einstellt. Für das Entgegensteuern der Pulsheizung kann sowohl die Frequenz der Pulse, als auch dessen Energie von 0.05 bis 20 μJ angepasst werden. Diese Werte werden für die spätere

Auswertung kontinuierlich aufgezeichnet. Vor der Messung werden die Werte der reinen Komponente bei gleicher Flussgeschwindigkeit vermessen. Damit wird die Basislinie vermessen, d.h. wieviel Energie der Pulsheizung benötigt wird, um die auftretenden Effekte der reinen Substanz bei dauerhaft arbeitendem Peltierelement auszugleichen. Nach der Messung wird mittels eines hochgenauen Ohmschen Widerstandes unter Messbedingungen die Pulsstärke bestimmt. Dazu wird die Frequenzdifferenz Δv der Pulsheizung ermittelt. Diese besteht aus der Frequenz die nötig ist um, bei eingeschaltetem Widerstand mit der Heizleistung P , eine Temperaturstabilisierung zu ermöglichen. Und der Frequenz, die die Apparatur nutzt um die Temperatur ohne die zusätzliche Heizleistung des Widerstandes zu erhalten [27].

$$\text{Pulsstärke}[\mu\text{J} / \text{Puls}] = \frac{P}{\Delta v} \quad (7.1)$$

7.3 Auswertung

Mit der kalibrierten Pulsstärke und der Frequenzdifferenz zwischen der Messungsfrequenz und der Basisfrequenz kann nun die Exzessenthalpie bestimmt werden.

$$h^E = \frac{\Delta v \cdot \text{Pulsstärke}}{\dot{n}_{\text{ges}}} \quad (7.2)$$

Der Gesamtmolenfluss \dot{n}_{ges} kann mit Hilfe der Fließgeschwindigkeiten \dot{V}_i , der Dichten ρ_i und den Molgewichten M_i der beiden zugeführten Komponenten berechnet werden.

$$\dot{n}_{\text{ges}} = \frac{\dot{V}_1 \rho_1}{M_1} + \frac{\dot{V}_2 \rho_2}{M_2} \quad (7.3)$$

Die Ergebnisse der Messung sind in den Abbildungen 7-3 bis 7-6 graphisch dargestellt. Die genauen Zahlenwerte finden sich im Anhang C. Alle gemessenen Werte zeigen einen stetigen Verlauf. Das bedeutet, dass visuell kein Fehler auszumachen ist und dass bei keinem System ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im Konzentrationsverlauf vorhanden war.

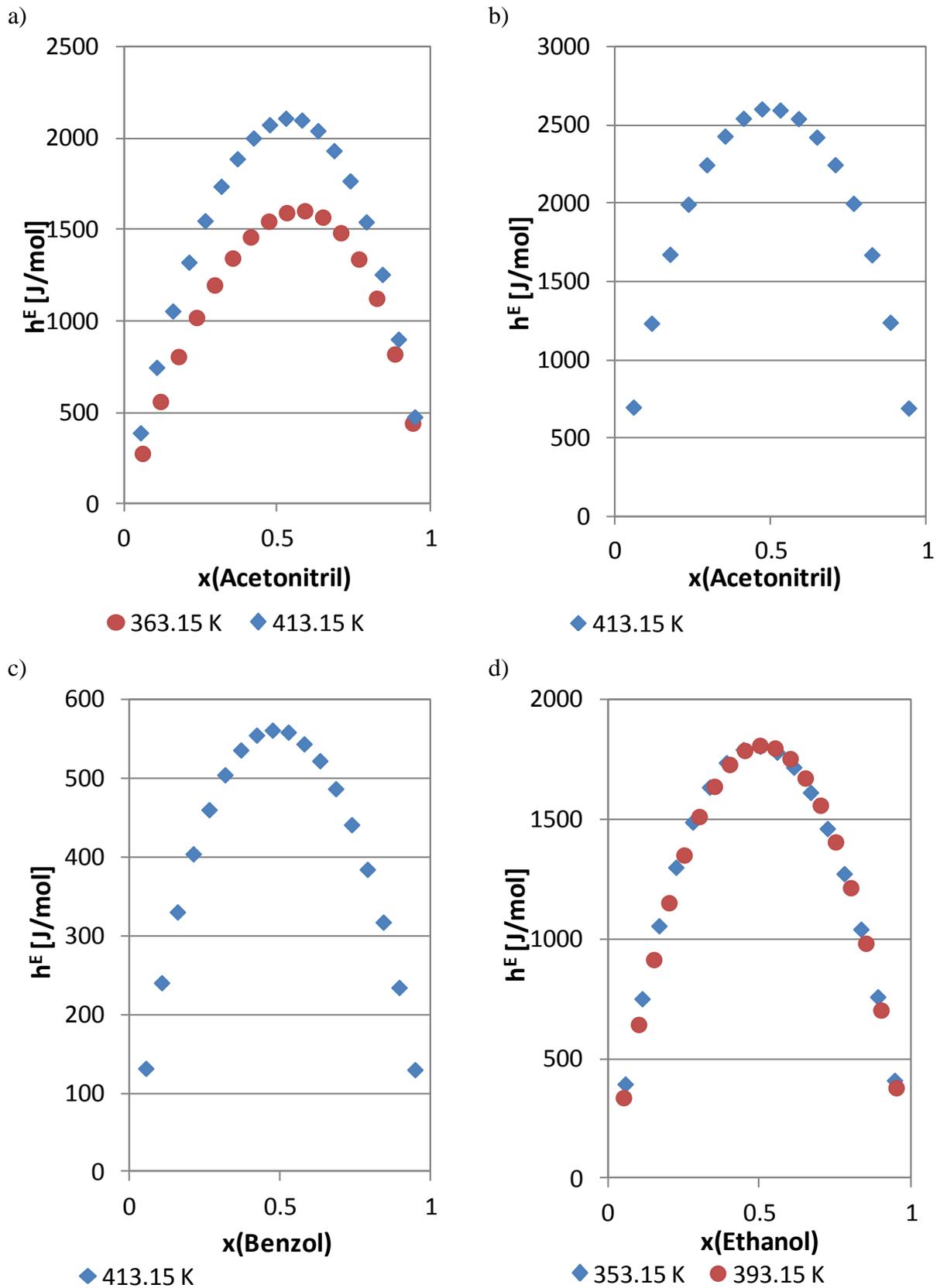


Abbildung 7-3 Exzessenthalpien der Systeme Acetonitril/Wasser (a), Acetonitril/n-Heptan (b), Acetonitril/Benzol (c) und Acetonitril/Ethanol (d) bei verschiedenen Temperaturen.

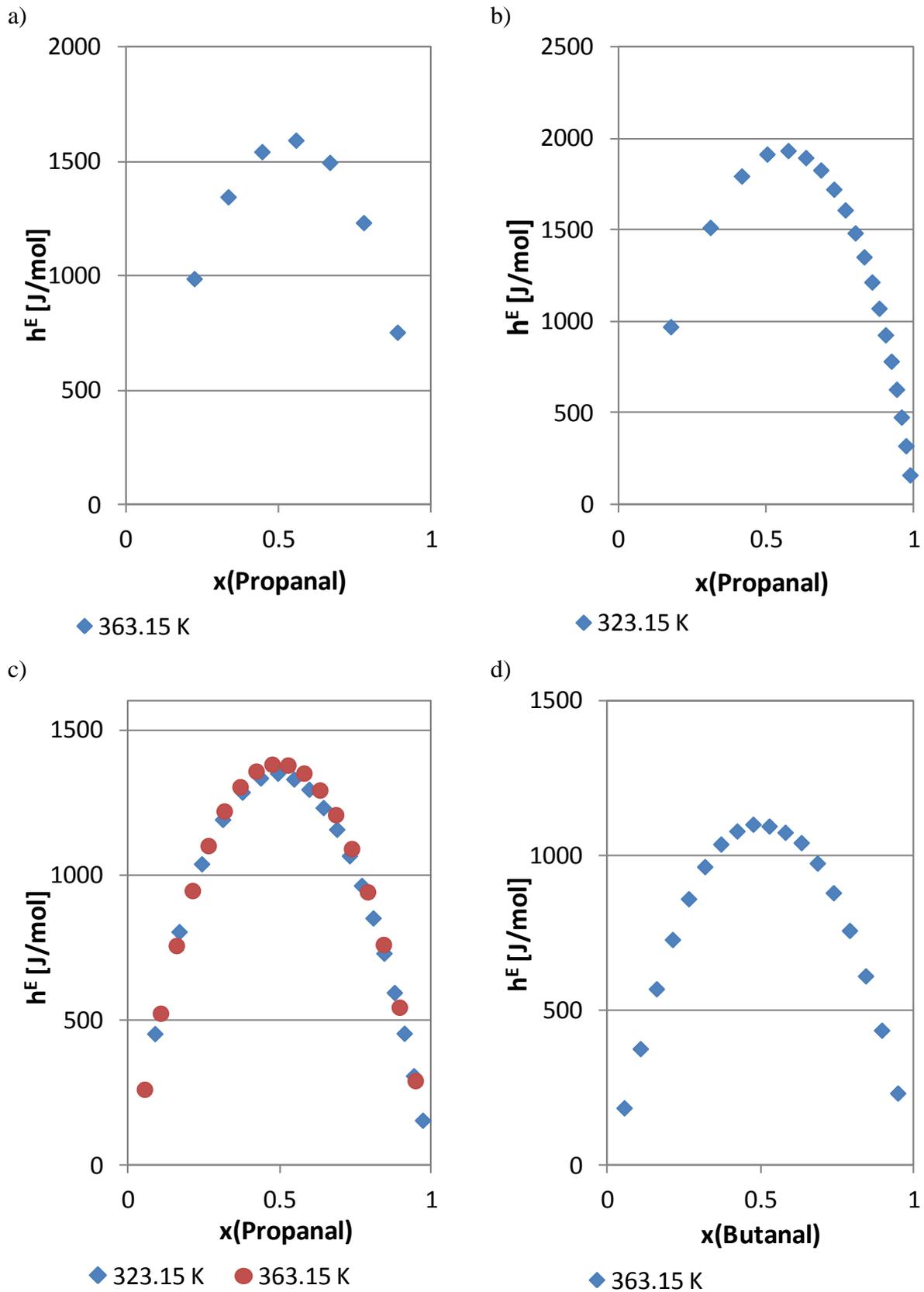


Abbildung 7-4 Exzessenthalpien der Systeme n-Decan/Propanal (a), Propanal/n-Hexadecan (b), Propanal/n-Hexan (c) und Butanal/n-Heptan (d) bei verschiedenen Temperaturen.

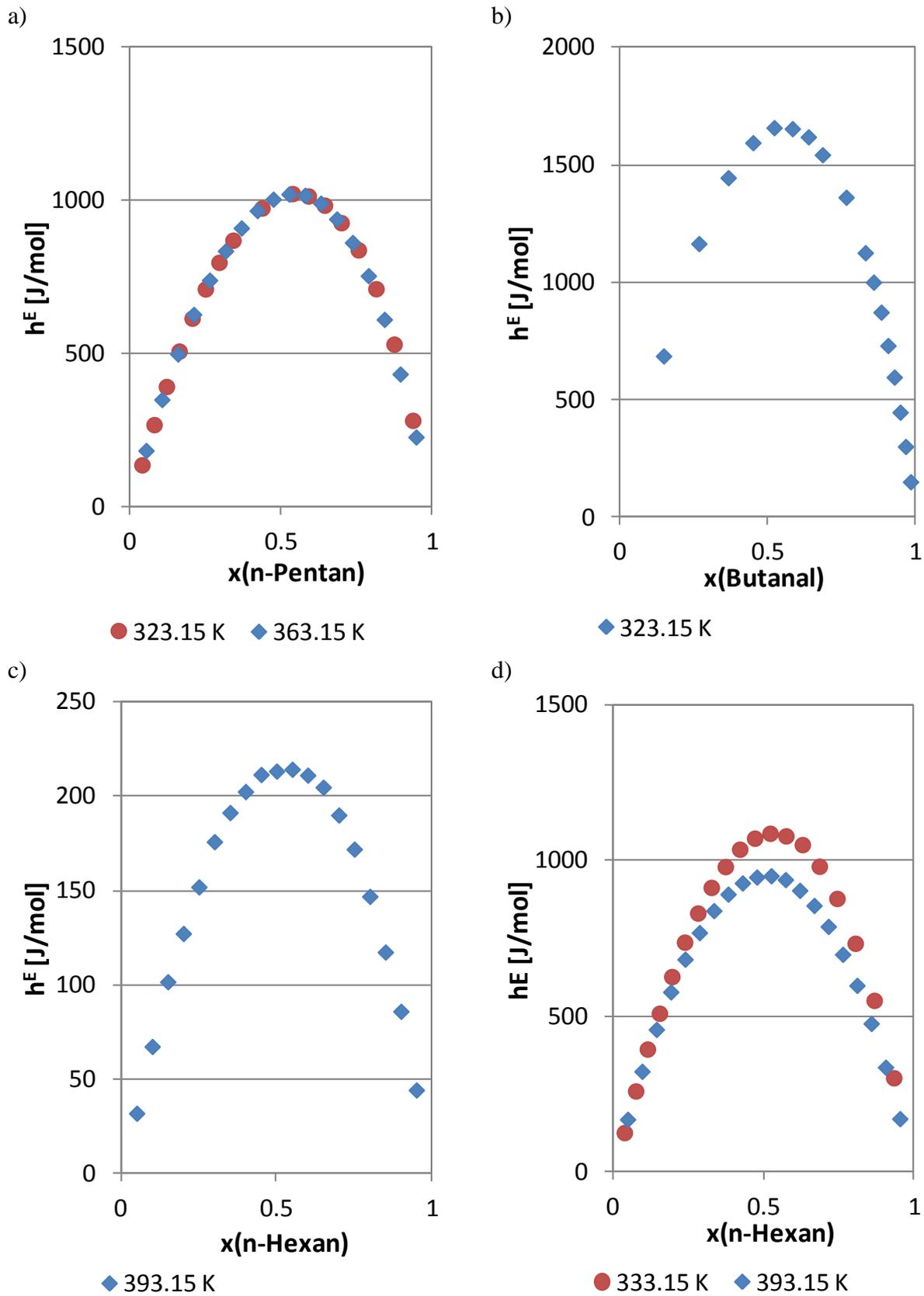


Abbildung 7-5 Exzessenthalpien der Systeme Butanal/n-Pentan (a), Butanal/n-Hexadecan (b), Dipropylamin/n-Hexan (c) und Butylamin/n-Hexan (d) bei verschiedenen Temperaturen

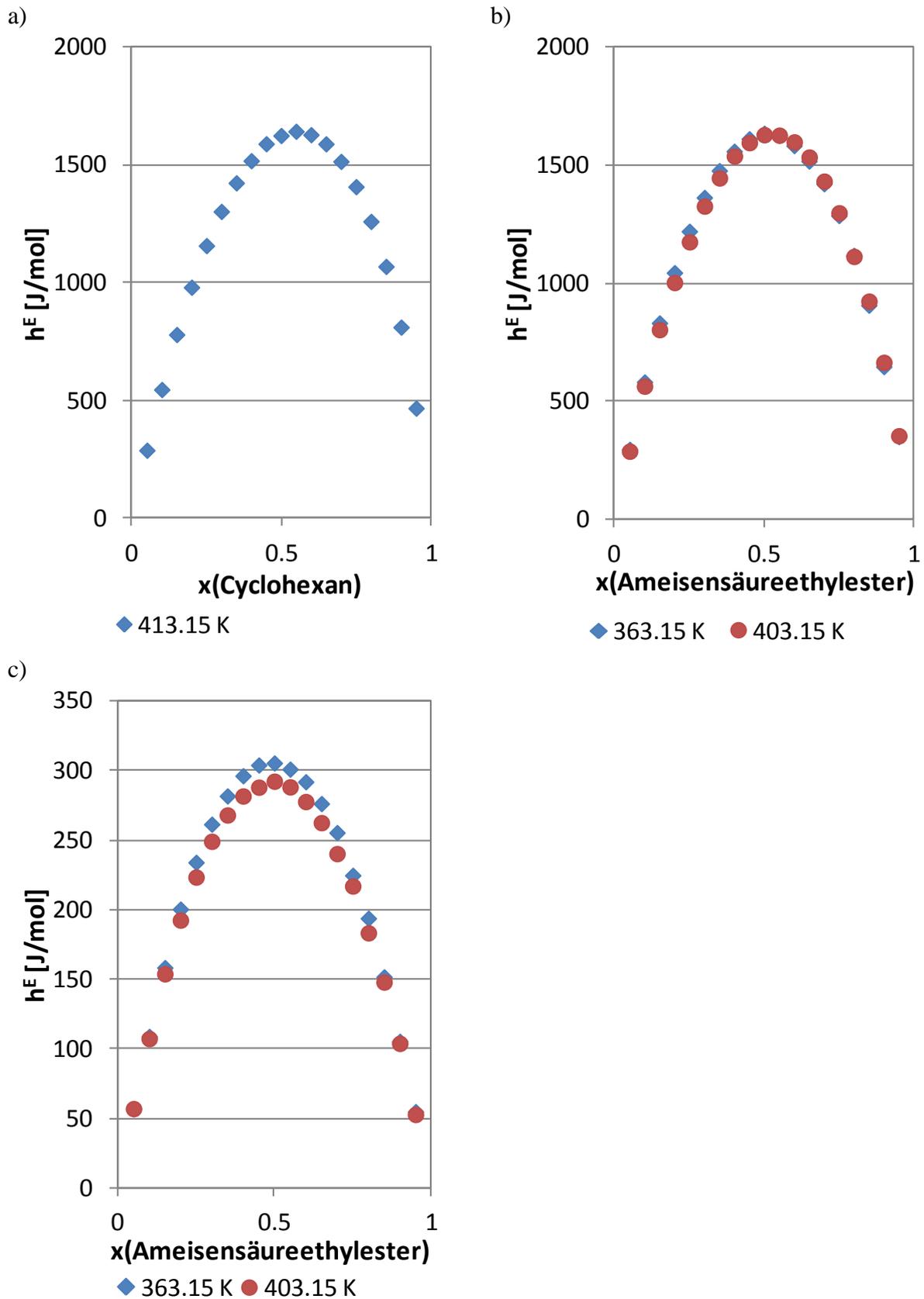


Abbildung 7-6 Exzessenthalpien der Systeme Cyclohexan/NMP (a), Ameisensäureethylester/n-Heptan (b) und Ameisensäureethylester/Benzol (c) bei verschiedenen Temperaturen

8 Lösungsmittelauswahl

Ein großes Einsatzgebiet der bisher vorgestellten Modelle und Modellerweiterungen sind die thermischen Grundoperationen in der chemischen Industrie. Einen Überblick über diese verschiedenen Trennprozesse ist in Tabelle 8-1 gegeben.

Trennhilfsmittel	Trennprozess
Energie	Rektifikation Kristallisation
Lösungsmittel etc.	Absorption Adsorption Extraktion: - Flüssig-Flüssig - Fest-Flüssig - Überkritische
	Membrantrennprozess
Lösungsmittel + Energie	Extraktive Rektifikation Azeotrope Rektifikation

Tabelle 8-1 Trennprozesse [1](S.253)

Einige Trennprozesse nutzen nur Energie als Trennhilfsmittel. Zu diesen Operationen gehört auch die Rektifikation, die der häufigste angewendete Trennprozess ist [1](S.289). Bei Modellberechnungen sind daher nur die Phasengleichgewichte der zu trennenden Komponenten zu berücksichtigen. Andere Verfahren nutzen für die Trennung Lösungsmittelleffekte aus, wie z.B. die Absorption oder die Flüssig-Flüssig-Extraktion oder eine Kombination aus beiden Trennhilfsmitteln wie z.B. die extraktive oder azeotrope Rektifikation. Für alle Verfahren, die einen Lösungsmittelleffekt nutzen, ist dabei die Auswahl des richtigen Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung. Die Auswahl stützte sich dabei noch bis Mitte der 70er Jahre auf tabellierte Werte und Daten, die für empirische Verfahren genutzt wurden [83]. Zunehmend wird diese Aufgabe aber mit der Hilfe von Vorhersagemodellen gelöst. Auch die Dortmunder Datenbank (DDB) [6] enthält ein Programm zur Lösungsmittelauswahl („Entrainer Selection“), welches auf Arbeiten von Möllmann (extraktive und azeotrope Rektifikation) [84], Gruber (Flüssig-Flüssig-Extraktion) [75] und Krummen (Absorption) [74] aufbaut. Während das Programm für die extraktive und azeotrope Rektifikation sehr zuverlässige und vollständige Ergebnisse liefert, soll im Rahmen dieser Arbeit das Programm für die Lösungsmittelauswahl bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion und der Absorption erweitert und um neue Entwicklungen in der Trenntechnik ergänzt werden.

8.1 Flüssig-Flüssig-Extraktion

Der grundlegende Aufbau einer Anlage für Flüssig-Flüssig-Extraktion ist in der Abbildung 8-1 dargestellt. Dabei wird der Extraktionsschritt in der Regel aus Effizienzgründen [85](S.15) im Gegenstrom durchgeführt. Aus einem Feed (F), der aus verschiedenen Komponenten besteht, werden mittels eines Lösungsmittelstroms (S) selektiv Komponenten extrahiert. Der beladene Extraktstrom (E) wird dann in einem nachfolgenden Schritt (z.B. einer Rektifikationskolonne) aufgetrennt und der aufgereinigte Lösungsmittelstrom zurück in die Extraktionskolonne geleitet. Die extrahierten Komponenten können somit rein abgetrennt werden. Der Raffinatstrom (R) enthält die nicht extrahierten Komponenten. Dieser wird, falls nötig, ebenfalls durch einen Aufbereitungsschritt von eventuellem Lösungsmittel befreit, das auch in die Extraktionskolonne zurückgeführt wird.

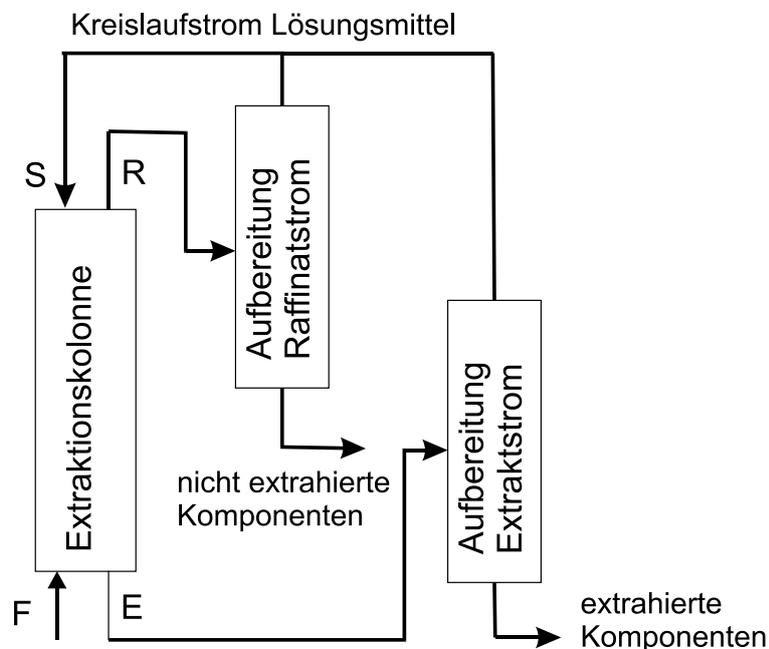


Abbildung 8-1 Schema einer Flüssig-Flüssig-Extraktion [1](S.346).

Die Flüssig-Flüssig-Extraktion kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die Rektifikation als Trennprozess ausscheidet. Ein Beispiel wäre das Auftreten eines azeotropen Verhaltens zwischen den zu trennenden Komponenten, welches eine weitere Destillation verhindert. Sie bietet sich zudem an, wenn verschiedene Stoffklassen getrennt werden sollen, da bei der Extraktion nur das Lösungsverhalten nicht aber der Dampfdruck entscheidend ist. Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Extraktion von thermolabilen Verbindungen, da die Extraktion auch bei niedrigen Temperaturen möglich ist, solange die zwei Phasen noch flüssig sind. Auch die Extraktion von verdünnten Schwersiedern ist ein Anwendungsgebiet,

da die gesamte Verdampfung des Leicht sieders zu viel Energie kosten würde [86]. Einige wichtige industrielle Beispiele für die Flüssig-Flüssig-Extraktion sind in Tabelle 8-2 aufgeführt. Die weit verbreitete Metallextraktion [85](S.455ff.) und die Extraktion mittels einer chemischen Reaktion [85](S.428ff.)[87] sind bei diesen Beispielen nicht mit enthalten, da das erstellte Programm sie nicht verarbeiten kann.

Ausgangsgemisch	Extrahierte Komponente	Lösungsmittel
Kohlenwasserstoffgemisch	BTX-Aromaten	Sulfolan/Waser NMP/Wasser
C ₄ -Fraktion	1,3-Butadien	NMP DMF Acetonitril
Wässriges Gemisch aus der Beckmannumlagerung	ε-Caprolactam	Chlorierte Kohlenwasserstoffe Benzol/Toluol n-Heptan/1-Heptanol [88]
Reaktionsgemisch der Cannizzaro-Reaktion	Trimethylolpropan	Cyclohexanol Essigsäureethylester
Fermentationsbrühe	Ethanol	1-Dodecanol
Abwasser	Phenol	Toluol 4-Methyl-2-pentanone

Tabelle 8-2 Trennprozesse mit Flüssig-Flüssig-Extraktion [89]

Wie an diesen Beispielen zu erkennen ist, wird die Extraktion sowohl in der Trennung von Vielstoffgemischen, in der Aufarbeitung von Reaktionsgemischen, bei der Abtrennung von Produkten der Fermentation als auch in der Umwelttechnik eingesetzt. Sie steht dabei oft in Konkurrenz mit anderen lösungsmittelbasierten Trenntechniken, wie der extraktiven und azeotropen Rektifikation. Welches Verfahren die optimalste Trennung liefert, ist dabei häufig von der Feed-Zusammensetzung abhängig. Exemplarisch soll dies anhand der Aliphaten/Aromaten-Trennung erläutert werden. Im Falle der Aliphaten/Aromaten-Trennung ist das genutzte Verfahren von einigen Bedingungen abhängig [1](S.544)[86]. Beträgt der Aromatenanteil mehr als 90%, so ist die azeotrope Rektifikation mit Aceton oder Methanol das Verfahren der Wahl. Enthält der Feed einen hohen Aromatenanteil (65%-90%), so wird die extraktive Rektifikation angewendet. Die Wirtschaftlichkeit dieses Prozesses erhöht sich, wenn nur eine Aromatenspezies vorliegt oder die verschiedenen Komponenten in einem engen Siedebereich liegen. Bei der Abtrennung von Aromaten aus einem Feed mit geringem Aromatengehalt (<65%) sollte die Flüssig-Flüssig-Extraktion genutzt werden. Da in diesem Fall nur die Löslichkeiten entscheidend sind, können auch Aromaten mit stark unterschiedlichen Siedepunkten abgetrennt werden [1](S.347)

8.1.1 Lösungsmittelkriterien

Um ein optimales Lösungsmittel für die Flüssig-Flüssig-Extraktion zu finden, muss im vornherein definiert werden, welche Eigenschaften ein Lösungsmittel besitzen muss. Für die Ermittlung dieser Eigenschaften sollte ein Programm zur Lösungsmittelauswahl daher einen Zugang zu den entsprechenden Daten besitzen. Für diese Arbeit wurde die „Dortmunder Datenbank“ [6] als Quelle für das erstellte Programm genutzt, um Zugriffe auf eine umfangreiche experimentelle Faktendatenbank und den verschiedenen Vorhersagemodellen zu ermöglichen.

Wauquier [90](S.355), Rydberg et al.[85](S.417), Perry et al.[91](S.15-14) und Cockrem et al. [92] geben ein Überblick über die wichtigsten Eigenschaften eines Lösungsmittels für die Flüssig-Flüssig-Extraktion. Die nachfolgenden Eigenschaften sind dabei entweder aus Faktendatenbanken oder Vorhersagemodellen erschließbar.

a) Mischungslücke/Lösungsmittelverlust

Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion ist das Auftreten zweier flüssiger Phasen essentiell. Ohne eine Mischungslücke zwischen dem Extraktionsmittel und der Komponente im Raffinatstrom ist eine Extraktion nicht möglich. Die Mischungslücke sollte möglichst groß sein, da dies zu einer erhöhten Trennleistung und weniger Lösungsmittelverlust durch den Raffinatstrom führt. Der Lösungsmittelverlust lässt sich neben einer LLE-Berechnung auch durch den inversen Aktivitätskoeffizienten des Lösungsmittels in der Raffinatkomponente berechnen [93]. Betrachtet man das ternäre LLE mit dem Solvent und zwei zu trennenden Komponenten, so führt eine größere Mischungslücke (im Falle einer geschlossenen) dazu, dass eine größere Bandbreite an Feedzusammensetzungen verarbeitet werden kann [91](S.15-14).

b) Kapazität

Die Kapazität ist eine der entscheidenden Eigenschaften. Umso größer sie für die zu extrahierenden Komponenten ist, umso weniger Lösungsmittel wird für die Extraktion benötigt und umso weniger Extraktionsschritte müssen durchgeführt werden. Dies führt dazu, dass kleinere Extraktionskolonnen mit weniger Stufen verwendet werden können und eine geringere Stoffmenge im Anschluss an die Extraktion aufbereitet werden muss [91, 94](S.15-14). Als Maß für die Kapazität kann der inverse Aktivitätskoeffizient der zu extrahierenden Komponente bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel (Siehe Gl.

8.2), die sogenannte Lösungsmittelstärke Sp_i [95], herangezogen werden [96]. Sie gibt wieder, wie gut sich eine Komponente im Solvent löst. Außerdem ist auch der Verteilungskoeffizient K_i (siehe Gl. 8.3), d.h. also der Quotient der Konzentrationen einer Komponente in beiden flüssigen Phasen, ein Maß für die Kapazität [94, 97, 98]. Die notwendige Größe einer Extraktionskolonne ist dabei proportional zum inversen Wert des Verteilungskoeffizienten der zu extrahierenden Komponente [97].

c) Selektivität

Eine weitere entscheidende Eigenschaft ist die Selektivität. Ein Lösungsmittel sollte möglichst nur die gewünschten Komponenten extrahieren. Je effizienter dieses geschieht, umso besser ist die Trennleistung der Extraktion [90](S.356). Für die Selektivität sind in der Literatur zwei Definitionen gegeben. Zum einem werden die Aktivitätskoeffizienten der zu trennenden Komponenten bei unendlicher Verdünnung im Extraktionsmittel verwendet. Der Quotient dieser Werte (siehe Gl. 8.1) gibt dabei die Selektivität S_{ij} zwischen diesen beiden Komponenten wieder [95]. Zum anderen wird das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten der verschiedenen Komponenten genutzt. Der Quotient aus den Koeffizienten ergibt den Trennfaktor α_{ij} (siehe Gl. 8.4), der ebenfalls die Selektivität wiedergibt [92, 96, 98].

d) Azeotrope Information

Ein homogenes azeotropes Verhalten zwischen den zu trennenden Komponenten und dem Lösungsmittel sollte vermieden werden [99](S.206), da unter diesen Umständen die Abtrennung des Lösungsmittels nicht durch Rektifikation möglich ist.

e) Trennfaktoren bei der Rektifikation

Um den Kosteneinsatz für die anschließende Trennung der Komponenten vom Lösungsmittel nach der Extraktion durch eine Rektifikation erfassen zu können, muss der Trennfaktor zwischen den zu trennenden Komponenten und dem Lösungsmittel bei der Rektifikation betrachtet werden. Dabei zeigen Trennfaktoren nahe eins eine schwierige Trennung auf, die nur unter Einsatz einer hohen Zahl von Böden in einer Rektifikationskolonne ermöglicht wird. Dies ist wirtschaftlich gesehen ungünstig. Daher sollten Lösungsmittel präferiert werden, die Trennfaktoren aufweisen, die sehr von eins verschieden sind.

f) Dichtedifferenz der zwei flüssigen Phasen

Eine große Dichtedifferenz zwischen den zwei flüssigen Phasen führt zu einer schnellen Phasentrennung. Ist die Dichtedifferenz zu gering, aber alle anderen hier aufgeführten Eigenschaften sehr passend, können Zentrifugalextraktoren verwendet werden [99](S.206) um die Trennung der flüssigen Phasen zu beschleunigen. Tritt der Fall ein, dass bei einem Extraktionsschritt die Dichten der Phasen identisch sind, kann die Trennung im Extraktor nicht durchgeführt werden [91](S.15-14).

Weitere Lösungsmittleigenschaften kann das Programm nur aus einer Faktendatenbank gewinnen:

g) Dampfdruck

Die Dampfdrücke P^s sollten sich möglichst stark unterscheiden, um eine nach der Extraktion angeschlossene Aufbereitung durch Rektifikation zu vereinfachen und die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten eines Azeotrops zu verringern [92]. Außerdem sollte zumindest einer der Dampfdrücke nicht zu gering sein, um bei einer angeschlossenen Rektifikation hohe Temperaturen zu vermeiden. Dies könnte sich nachteilig auf die Stabilität der Moleküle auswirken und zu größeren Heizkosten führen.

h) Schmelzpunkt

Durch die Überprüfung des Schmelzpunktes können Lösungsmittel mit zu hohem Schmelzpunkt ausgeschlossen werden, um so ein Ausfallen von Feststoffen während der Extraktion zu vermeiden. Dieses Auftreten von Feststoffen wäre für die spätere Prozessführung ein unkalkulierbares Risiko.

i) Viskosität

Eine hohe Viskosität kann sich für die Extraktion als negativ erweisen. Ein Umpumpen der Komponente kann so erschwert werden. Außerdem verlangsamt sich auch der Wärmetransport in eventuellen Wärmeaustauschern der Anlage. Gleichzeitig wird auch die Diffusion der Komponenten nach der Stokes-Einstein-Gleichung [8](S.884) verlangsamt, was Probleme beim Stoffaustausch auslöst, die die Extraktionsgeschwindigkeit verringern.

j) Oberflächenspannung

Mit den Informationen über die Oberflächenspannung σ können Rückschlüsse über die Grenzflächenspannung zwischen den zwei flüssigen Phasen gezogen werden. Geringe Grenzflächenspannungen ermöglichen durch das Rühren der zwei flüssigen Phasen größere Austauschflächen, was den Extraktionsvorgang beschleunigt. Gleichzeitig besteht aber bei zu großer Grenzfläche die Gefahr einer stabilen Emulsion. Diesem Effekt können eine große Dichtedifferenz der beiden Phasen und ein hoher Diffusionskoeffizient in den einzelnen Phasen, also eine geringe Viskosität, entgegenwirken [86]. Große Grenzflächenspannungen benötigen eine mechanische Durchmischung um eine ausreichende Grenzfläche zu erzeugen [91](S.15-14). Aus der Kenntnis dieser Parameter lässt sich dann eine optimale Rührgeschwindigkeit für die Extraktion bestimmen [100].

k) Explosionsgrenzen und Flammpunkt

Diese sicherheitstechnischen Kenngrößen können den Anlagenausleger auf mögliche Sicherheitsrisiken hinweisen. Dies ermöglicht es dem Anwender, entsprechende Vorsichtsmaßnahmen zu treffen, wie z.B. die Verringerung der Extraktionstemperatur.

Weitere Größen sind ebenfalls von Bedeutung, sind aber nicht in der DDB gespeichert. Dies wären:

l) Toxizität

Die Toxizität sollte möglichst gering sein. Dies reduziert eine mögliche Gefährdung des bedienenden Personals und verringert den Aufwand für das Erfüllen von Sicherheitsauflagen. Die entsprechenden Informationen können vom Hersteller erfragt werden. Gleichzeitig existieren auch Gruppenbeitragsmethoden für die Vorhersagen von Toxizitäten [101]. Hierbei könnte eine Ungenauigkeit in der Vorhersage aber fatale Auswirkungen haben, so dass sie nur als grobe Richtlinien dienen sollten.

m) Chemische Stabilität

Das Extraktionsmittel sollte gegen alle beteiligten Komponenten inert sein, um mögliche unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Reversible Reaktionen mit der zu extrahierenden Komponente, wie z.B. die Reaktion von NaOH mit Phenol zu Natriumphenolat, bilden eine Ausnahme, da sie Voraussetzung des Extraktionsprozess sind [85](S.113ff.).

n) Korrosivität

Die Extraktionsanlage sollte korrosionsbeständig sein, um regelmäßige und teure Instandsetzungen zu vermeiden.

o) Thermische Stabilität

Bei der gewählten Extraktionstemperatur muss das Lösungsmittel dauerhaft stabil sein. Dies vermeidet einen teuren Austausch des Lösungsmittels und das Auftreten unbekannter oder gefährlicher Zerfallsprodukte. Den Nachweis dieser Stabilität kann, wie bei der chemischen Stabilität und Korrosivität, durch experimentelle Versuche erhalten werden.

p) Preis

Die Kosten eines Lösungsmittels sind, neben dem notwendigen Energieeinsatz, eine Kenngröße für die Wirtschaftlichkeit des Extraktionsprozesses. Sie können aber je nach Weltmarktlage und Anbieter schwanken.

q) Schaumbildung

Ein weiteres Problem kann mit der Schaumbildung während der Extraktion eintreten. Diese behindert durch Gaseinschlüsse massiv die Effizienz des Extraktionsvorganges.

r) Wassergefährdung

Eine hohe Wassergefährdungsklasse macht höhere Investitionskosten in die Anlage nötig und kann bei einem Unfall zu größeren Umweltschäden führen [102]. Sie sollte daher vermieden werden. Erkenntnisse für diese Größe lassen sich aus der Literatur oder über die Abschätzung des Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten [103] gewinnen.

8.1.2 Programmaufbau

Das erstellte Programm stützt seine Auswahl falls möglich auf die aufgeführten Kriterien. Das Trennproblem kann im Eingangsmenü definiert werden. Dazu wird als Beispiel die Benzol(31)/Cyclohexan(50)-Trennung als Modellsystem für die Aromaten/Aliphaten-Trennung ausgewählt. Abbildung 8-2 zeigt dabei das Eingangsmenü der Lösungsmittelauswahl für die Flüssig-Flüssig-Extraktion.

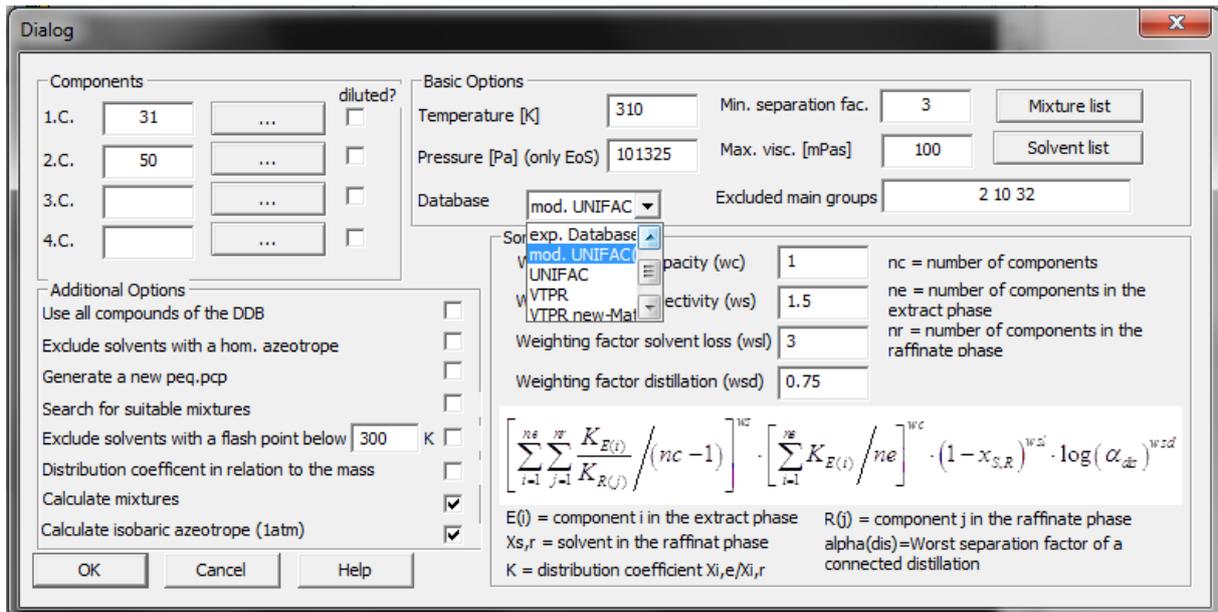


Abbildung 8-2 Eingangsmenü für die Lösungsmittelauswahl bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion

Im Hauptpunkt „Components“ können die zu trennenden Komponenten mit ihrer DDB-Nummer eingetragen werden. Falls sie nicht bekannt sind, können sie über einen Aufruf der „Component Selection“ der DDB mittels der rechtstehenden „...“-Icons ermittelt werden. Sollte eine der Komponenten nur verdünnt vorliegen, kann dies ebenfalls eingetragen werden, was den späteren Auswahlprozess deutlich erleichtert. In den „Basic Options“ werden die Extraktionstemperatur und der –druck festgelegt. Außerdem können hier Grenzwerte für den minimalen Trennfaktor und die maximale Viskosität definiert werden. Unter dem Punkt „Mixture list“ und „Solvent list“ sind Listen mit bekannten genutzten Lösungsmitteln (ca. 250) und Lösungsmittelgemischen [96, 104-106] gespeichert, die bei der Auswahl berücksichtigt werden. Hier können auch weitere Komponenten zugefügt werden, die z.B. im Rahmen der Verbundwirtschaft in der gleichen oder angeschlossenen Anlagen anfallen. Bei den Additional Options lassen sich aber auch alle Komponenten der DDB in die Auswahl einbeziehen. Unter „Database“ wird die experimentelle Datenbank oder eines der vielen Vorhersagemodelle als Grundlage der Rechnung festgelegt. Bei der Auswahl eines Modells können dessen Hauptgruppen bei voraussehbarer fehlender Eignung, z.B. aufgrund einer chemische Reaktionen mit den zu trennenden Komponenten, im vornherein ausgeschlossen werden (Hier Alkene(2), Aldehyde(10) und Iod-Verbindungen(32)). Als Modelle dienen hierbei mod. UNIFAC (Do) und UNIFAC, da sie die Modelle mit der größten Parametermatrix sind. Weiterhin kann auch das bessere ganzheitliche VTPR-Modell genutzt werden, welches auch die Druckabhängigkeit berücksichtigen kann. Bei diesem Modell ist

aber momentan die Parametermatrix für eine grundlegende Lösungsmittelauswahl noch zu klein. Deshalb wurden in dieser Arbeit Wechselwirkungsparameter angepasst (siehe Kapitel 4) um dieses vielversprechende Modell bald auch für dieses Aufgabengebiet einsetzen zu können. Sollen Komponenten getrennt werden, deren Hauptgruppen nur unzureichend mit Parametern unterlegt sind, kann auch COSMO-RS(OI) verwendet werden [107]. Dazu müssen, falls nötig, fehlende σ -Profile für die zu trennenden Komponenten über andere Programme berechnet werden. Natürlich kann auch die Dortmunder Datenbank verwendet werden. Unter „Additional Options“ können Lösungsmittel, welche ein homogenes Azeotrop mit einer der zu trennenden Komponenten besitzen oder einen zu niedrigen Flammpunkt aufweisen, schon bei der Rechnung ausgeschlossen werden. Auch die Suche nach geeigneten Lösungsmittelgemischen ist deaktivierbar. Das Programm ist aber auch dazu in der Lage, auf Grundlage der geeigneten reinen Lösungsmittel nach optimalen Lösungsmittelgemischen zu fahnden. Der Verteilungskoeffizient kann sowohl in Abhängigkeit der Konzentration als auch des Massenanteils berechnet werden [108, 109]. Die azeotropen Punkte lassen sich auch bei Raumdruck berechnen, was die gängigste Bedingung in einer Rektifikationskolonne ist. Das Eingangsmenü enthält zudem die Kriteriengleichung für die Beurteilung der Lösungsmittel, die die wichtigsten Eigenschaften mit der Kapazität, der Selektivität, dem Lösungsmittelverlust und den schlechtesten Trennfaktor bei einer möglichen Rektifikation enthält [108]. Die Gewichtungsfaktoren w_c (Kapazität), w_s (Selektivität), w_l (Lösungsmittelverlust) und w_d (Trennfaktor Rektifikation) ermöglichen dabei eine Anpassung an das Trennproblem. Bei der Extraktion von verdünnten Komponenten bietet sich z.B. die stärkere Gewichtung der Kapazität ($w_c > 1.5$) [92] an. Sollte eine Rückextraktion geplant sein, können die Trennfaktoren der Rektifikation mit einem Gewichtungsfaktor w_d von null aus der Kriteriengleichung gestrichen werden.

Für die Verarbeitung der Vorgaben können für die Lösungsmittelauswahl drei grundlegende Wege genutzt werden, um geeignete Lösungsmittel zu ermitteln [110]:

- a) Über eine Gruppenbeitragsmethode kann für ein vorgegebenes Trennproblem ein optimales Lösungsmittel entworfen [95, 98] werden (Moleküldesign).
- b) Aus einem vorgegebenen Pool an Lösungsmitteln werden geeignete Lösungsmittel mittels Vorhersagemodellen oder experimentellen Daten (DDB) ausgewählt und beurteilt [75].
- c) Die Suche nach geeigneten Lösungsmittelgemischen ausgehend von den ermittelten Reinstofflösungsmitteln [97].

Der Weg a) hat eine flexiblere Bandbreite an Lösungsmittel. Er bietet sich vor allem bei Fehlen einer Faktendatenbank an, da dessen parallele Nutzung durch mögliche erstellte „exotische“ Moleküle (z.B. seltene Derivate von Grundsubstanzen) erschwert wird. Alle Werte werden bei diesem Weg in der Regel durch Vorhersagemodelle bestimmt. Der Nachteil liegt in der begrenzten Zuverlässigkeit von Vorhersagemodellen bei komplizierten Molekülen. Außerdem sind speziell hergestellte Komponenten häufig recht kostenintensiv. Da das Programm die umfangreiche DDB nutzen kann, wurden die Wege b) und c) als Grundlage gewählt. Da sowohl die experimentelle Faktendatenbank, als auch Vorhersagemodelle verwendet werden, können sich diese beiden Datenbasen ergänzen. Das bedeutet, dass z.B. für Lösungsmittel für die keine experimentellen Daten für das Trennproblem vorhanden sind, die benötigten Daten durch Modelle berechnet werden können. Wenn es im anderen Fall nicht möglich ist, die benötigten Systeme vorherzusagen, könnten experimentelle Daten vorhanden sein. Durch die Verwendung einer festen Liste mit gebräuchlichen Lösungsmitteln wird die Wirtschaftlichkeit sichergestellt. Für eine weitere Optimierung können aber auch alle Verbindungen der DDB untersucht und nach geeigneten Extraktionsmittelgemischen gesucht werden. Das Suchen nach Lösungsmittelgemischen macht Sinn, da Selektivität und Kapazität antagonistische Eigenschaften haben [96]. Sehr selektive Lösungsmittel haben meist eine schlechte Kapazität und umgekehrt. Durch das Mischen zweier Lösungsmittel mit gegensätzlichem Verhalten kann sich ein Solvent mit besseren Eigenschaften als die der beiden Reinstoffe ergeben (siehe Kapitel 6).

Für die Auswahl ist das Programm in zwei parallele Unterroutinen gegliedert. In einer wird nur die Faktendatenbank genutzt, was eine Auswahl auf Basis von genauen experimentellen Daten ermöglicht, sofern sie für die entsprechenden Lösungsmittel vorhanden sind. In der zweiten Routine werden Vorhersagemodelle genutzt. Hiermit können alle diejenigen Komponenten berücksichtigt werden, deren Wechselwirkungsparameter oder σ -Profile bekannt sind. In der Regel sind das häufig mehr Lösungsmittel als bei den experimentellen Daten. Als Nachteil sind die Ungenauigkeiten der Modelle zu nennen. Dies sind z.B. die Nichtberücksichtigung von isomeren Effekten, eine große Anzahl von überlagerten funktionellen Gruppen oder die Vorhersage von Aliphaten/Wasser Systemen [7](S.309). Die letzte Problematik, die sich bei der Auswahl als schwerwiegendste herausstellte, kann aber mit einer Korrektur nach Banerjee [111] gelöst werden. Auch bei dieser Unterroutine werden die meisten Reinstoffeigenschaften aber aus der Faktendatenbank gewonnen, und müssen nicht vorhergesagt werden.

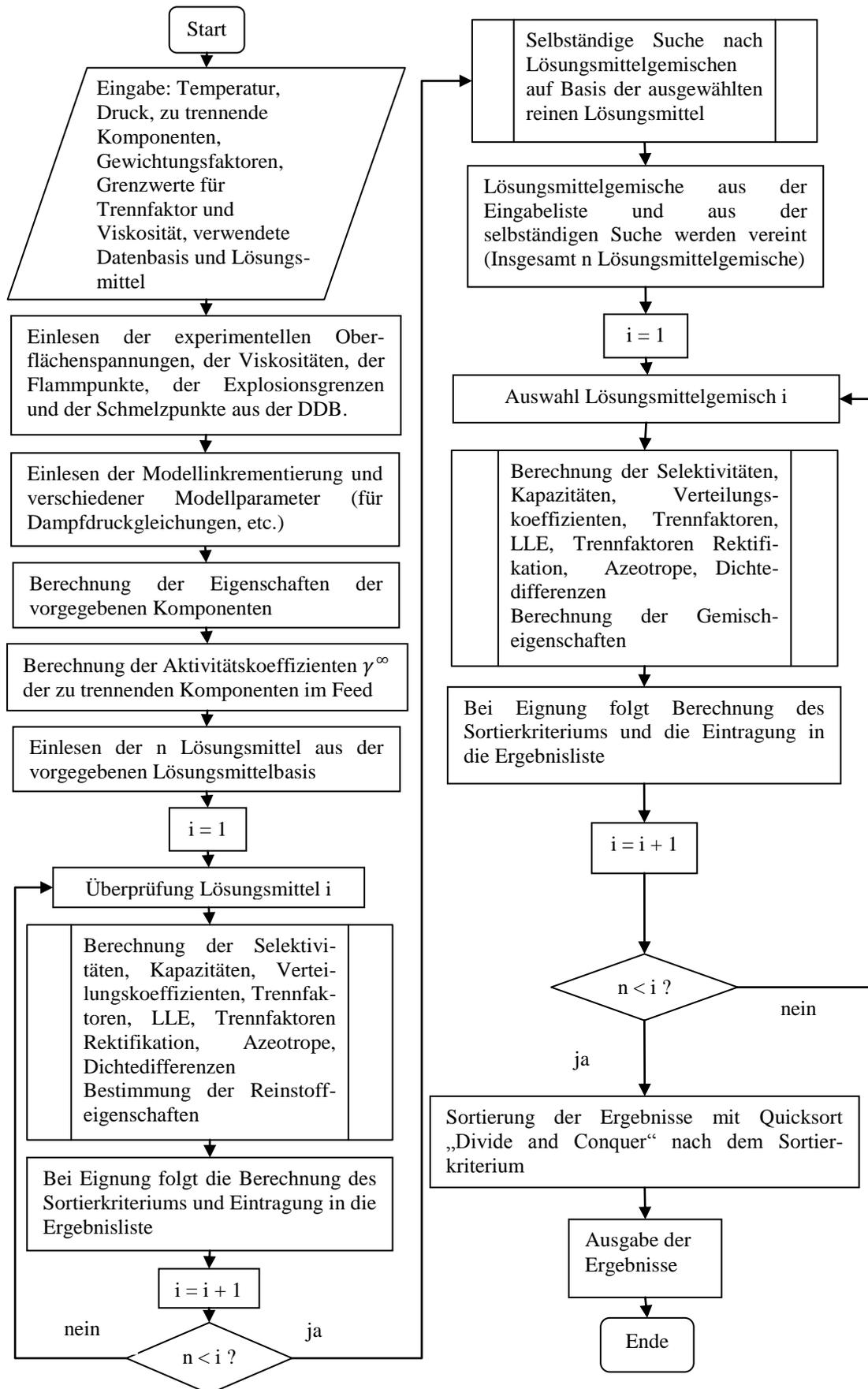


Abbildung 8-3 Allgemeiner Programmaufbau der Lösungsmittelauswahl für die Extraktion

Zunächst soll die modellgestützte Auswahl erläutert werden. Ein Flussdiagramm des Programmaufbaus ist in Abbildung 8-3 zu finden. Nach dem Speichern der Vorgaben aus dem Eingangsmenü werden alle Viskositäten, Oberflächenspannungen, Flammpunkte und Explosionsgrenzen aus der DDB in das Programm eingelesen. Weitere Reinstoffeigenschaften wie der Schmelzpunkt, die Modellinkrementierung, usw. werden ebenfalls zwischengespeichert. Nach diesen Vorbereitungsoperationen werden die notwendigen Reinstoffeigenschaften der zu trennenden Komponenten bestimmt. Anschließend wird bestimmt wie leicht die einzelnen Komponenten den Feed F verlassen möchten. Dazu wird der Aktivitätskoeffizient jeder der Komponenten bei unendlicher Verdünnung in einer gleichmäßigen Mischung der restlichen unverdünnten Komponenten bestimmt. Ist eine Komponente die einzig unverdünnte, so ist ihr Aktivitätskoeffizient gleich eins. Im verwendeten Beispiel würde der Aktivitätskoeffizient von Benzol bei unendlicher Verdünnung in Cyclohexan und der Aktivitätskoeffizient von Cyclohexan bei unendlicher Verdünnung in Benzol bestimmt werden, da beide Komponenten bei der Eingabe nicht als verdünnt definiert wurden. Enthält der Feed eine weitere Komponente, wie z.B. Toluol, die nach der Eingabe verdünnt vorliegt, so würde der Aktivitätskoeffizient von Toluol bei unendlicher Verdünnung in einem gleichmäßigen Gemisch aus Benzol und Cyclohexan bestimmt werden. Wäre dagegen nur Cyclohexan als unverdünnt definiert worden und Toluol und Benzol als verdünnt, so würden die Aktivitätskoeffizienten von Benzol und Toluol bei unendlicher Verdünnung in Cyclohexan bestimmt werden. Der Aktivitätskoeffizient wäre in diesem Fall für Cyclohexan gleich eins.

Nachdem die zu trennenden Komponenten klassifiziert wurden, wird zunächst die Lösungsmittelliste geladen. Diese wird entweder aus der eingehenden Textdatei gewonnen oder es werden alle Komponenten der DDB ausgewählt. Danach erfolgt die Berechnung für die reinen Lösungsmittel. Dabei wird jedes Lösungsmittel einzeln betrachtet. Zunächst werden auch hier die Reinstoffeigenschaften überprüft und gespeichert. Erfüllt ein Lösungsmittel die Vorgaben nicht, wenn z.B. der Schmelzpunkt höher als die Extraktionstemperatur ist, so wird es direkt ausgeschlossen und die weiteren Berechnungen dadurch vermieden. Der nächste Schritt ist die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der zu trennenden Komponenten bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel (Solvent S), wobei der kleinste Wert die Komponente auszeichnet, die sich am besten im Lösungsmittel löst. Aus den Aktivitätskoeffizienten kann dann direkt die Selektivität S_{ij} (Gleichung 8.1) und Lösungsmittelstärke Sp_i (Gleichung 8.2) bestimmt werden [95].

$$S_{ij} = \frac{\gamma_{i,S}^{\infty}}{\gamma_{j,S}^{\infty}} \quad (8.1)$$

$$Sp_i = \frac{1}{\gamma_{i,S}^{\infty}} \quad (8.2)$$

Diese Werte geben wertvolle Informationen über den reinen Lösungsmittелеffekt. Für die Gesamtbeurteilung des Extraktionsprozesses soll aber auf die aussagekräftigeren Verteilungskoeffizienten und die Trennfaktoren zurückgegriffen werden. Dabei wird zunächst ein vorläufiger Verteilungskoeffizient K_i^{vor} aus den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel und im Ausgangsgemisch (siehe vorherige Feed-Berechnungen) berechnet [112].

$$K_i^{\text{vor}} = \frac{\gamma_{i,F}^{\infty}}{\gamma_{i,S}^{\infty}} \approx \frac{X_{i,S}}{X_{i,F}} \quad (8.3)$$

Die Komponente mit dem kleinsten Wert für K_i^{vor} wird im Raffinat zurückbleiben. Aus diesen vorläufigen Verteilungskoeffizienten lassen sich dann vorläufige Trennfaktoren α_{ij}^{vor} bestimmen.

$$\alpha_{ij}^{\text{vor}} = \frac{K_i}{K_j} \quad (8.4)$$

Wenn zumindest einer der Trennfaktoren α_{ij}^{vor} größer als der vorgegebene Grenzwert ist, wird für jede Komponente ermittelt, ob ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht oder ein Azeotrop mit dem Lösungsmittel besteht. Gleichzeitig werden die Dampfdrücke und die Trennfaktoren für die angeschlossene Rektifikation ermittelt. Wenn ein LLE vorliegt, so wird eine Basiskomponente bestimmt, die den Hauptbestandteil des Raffinatstroms stellt. Es ist die Komponente mit dem niedrigsten „vorläufigen“ Verteilungskoeffizienten, die aber gleichzeitig nach den Angaben in der Eingabe nicht verdünnt vorliegt und ein LLE mit dem Lösungsmittel aufweist. Mit den Konzentrationen dieser Komponente und des Lösungsmittels in den beiden flüssigen Phasen des binären LLE werden dann die Aktivitätskoeffizienten der restlichen Komponenten bei unendlicher Verdünnung in den einzelnen Phasen bestimmt [91](S.15-14) um auch deren Verteilung auf die einzelnen Phasen ermitteln zu können. Dies

ist am Beispiel der Trennung von Benzol und Cyclohexan mit DMSO in Abbildung 8-4 grafisch dargestellt.

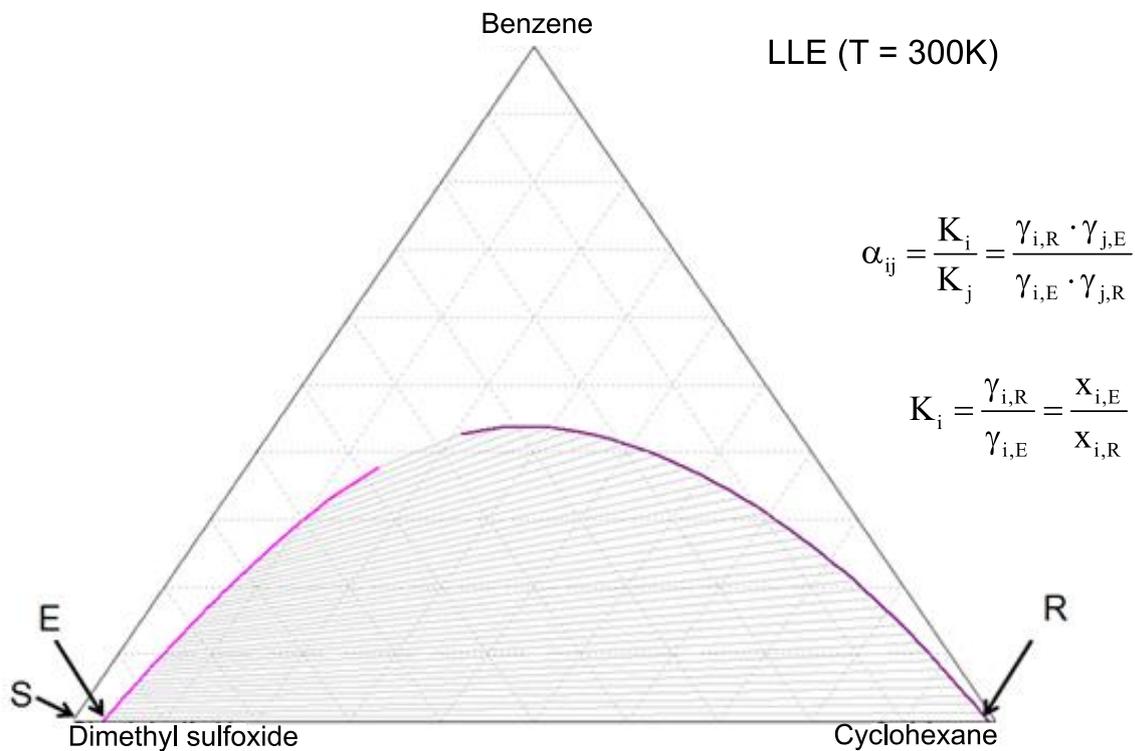


Abbildung 8-4 Berechnetes ternäres LLE Benzol/Cyclohexan/DMSO unter Verwendung von mod. UNIFAC (Do) (300 K)

Die DMSO-reiche Phase ist die Extraktphase (E). Die Raffinatphase (R) enthält fast nur das zurückbleibende Cyclohexan gesättigt mit DMSO. Der Lösungsmittelanteil in der Raffinatphase ist sogleich der Lösungsmittelverlust. Es werden nun die Aktivitätskoeffizienten aller Komponenten in diesen zwei flüssigen Phasen bestimmt. Für Benzol werden jeweils die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in den einzelnen Phasen berechnet. Das ermöglicht mit den aufgeführten Gleichungen die Bestimmung der endgültigen Verteilungskoeffizienten K_i für alle Komponenten und der Trennfaktoren α_{ij} . Die Berechnung des Trennfaktors bei unendlicher Verdünnung hat nach Hampe [96] mehrere Vorteile. In der Regel erreicht der Trennfaktor hier seinen maximalen Wert. Außerdem ist die Basislinie für alle Lösungsmittel vergleichbar und ein großer Teil der Schritte einer mehrstufigen Extraktion werden im verdünnten Bereich der zu extrahierenden Komponenten durchgeführt. Am Ende dieser Operationen wird auf der Grundlage dieser Trennfaktoren noch die schwerpunktmäßige Verteilung der Komponenten auf die Extrakt- und Raffinatphase ermittelt. Dabei wird diejenige Verteilung ausgewählt, die die größte Trennung verspricht. Die Ergebnisse der geeigneten Lösungsmittel werden nun zunächst gespeichert, und es wird ein Sortierkriterium

für die spätere Einteilung berechnet. Dies setzt sich nach Gleichung 8.5 aus den Trennfaktoren, den Verteilungskoeffizienten der extrahierten Komponenten, dem Lösungsmittelverlust und dem schlechtesten Trennfaktor der Rektifikation (der Trennfaktor der vom Wert eins am nächsten ist) zusammen. Alle Faktoren können dabei über die Parameter w_s , w_c , w_{sl} und w_{sd} unterschiedlich gewichtet werden (nc = Anzahl der Komponenten, ne und nr sind die Anzahl der nach der Verteilung bestimmten Komponenten, die sich hauptsächlich im Extrakt und Raffinatstrom befinden).

$$\left[\sum_{i=1}^{ne} \sum_{j=1}^{nr} \frac{K_{E(i)}}{K_{R(j)}} \right]^{w_s} / (nc - 1) \cdot \left[\sum_{i=1}^{ne} K_{E(i)} \right]^{w_c} / ne \cdot (1 - x_{S,R})^{w_{sl}} \cdot \log(\alpha_{dis})^{w_{sd}} = SortK \quad (8.5)$$

Als Beispiel soll das Sortierkriterium für DMSO und Ethylenglykoldiacetat (entnommen aus Tabelle 8-4) für die Benzol/Cyclohexan Trennung dienen (Gewichtungen siehe Abb. 8.2):

$$\text{DMSO:} \quad \left[14/(2-1) \right]^{1.5} \cdot [0.5372/1]^1 \cdot (1-0.009)^3 \cdot \log(1/0.68)^{0.75} = 7.1$$

$$\text{Ethylenglykol:} \quad \left[3.5/(2-1) \right]^{1.5} \cdot [1.3251/1]^1 \cdot (1-0.075)^3 \cdot \log(7.3)^{0.75} = 6.2$$

Bei der vorgegebenen Gewichtung würde sich DMSO als das bessere Lösungsmittel erweisen, was durch die Verwendung in der Industrie bestätigt wird. Würde dagegen die Kapazität statt der Selektivität stärker ($w_c=1.5; w_s=1$) gewichtet werden, was z.B. bei der Extraktion von verdünnten Schwersiedern sinnvoll wäre, so würde sich ein anderes Resultat ergeben:

$$\text{DMSO:} \quad \left[14/(2-1) \right]^1 \cdot [0.5372/1]^{1.5} \cdot (1-0.009)^3 \cdot \log(1/0.68)^{0.75} = 1.41$$

$$\text{Ethylenglykol:} \quad \left[3.5/(2-1) \right]^1 \cdot [1.3251/1]^{1.5} \cdot (1-0.075)^3 \cdot \log(7.3)^{0.75} = 3.8$$

Es zeigt sich also, dass durch eine Änderung der Gewichtungen, die Lösungsmittelauswahl an das Trennproblem angepasst werden kann.

Die ermittelte Lösungsmittelliste wird anschließend vorsortiert. Für die Suche nach geeigneten Lösungsmittelgemischen koppelt nun, im Falle einer selbstständigen Suche, das Programm die 20 besten Lösungsmittel mit den 20 selektivsten. Diese bis zu 400 Kombinationen werden dann über den gesamten Konzentrationsverlauf auf ihre Eignung getestet [97]. Um den Rechenaufwand zu begrenzen, geschieht dies aber nur über die Berechnung der vorläufigen Verteilungskoeffizienten, Trennfaktoren und Lösungsmittelverluste [93] auf Grundlage der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittelgemisch (S), im Ausgangsgemisch (F) und in der Basiskomponente (R) (siehe Gleichungen 8.3, 8.4 und 8.6).

$$\text{Lösungsmittelverlust} = \frac{1}{\gamma_{S,R}^{\infty}} \quad (8.6)$$

Die Lösungsmittelzusammensetzung, die die besten Werte nach dem Sortierkriterium zeigt und gleichzeitig die Grenzwerte erfüllt, wird in die Gemischliste eingetragen. Doppelte Kombinationen, die sich ergeben wenn zwei Substanzen in beiden Gruppen stehen, werden anschließend aus der Liste gestrichen. Danach werden die auf diese Weise ermittelten Lösungsmittelgemische mit den Gemischen aus der Eingabeliste vereint.

Die weiteren Berechnungen werden analog zu den Reinstofflösungsmitteln durchgeführt. Dabei müssen für die „Reinstoffeigenschaften“ bei den Gemischen Mischungsregeln verwendet werden. Diese lassen sich in der Literatur für die Viskositäten [7](S.119), Oberflächenspannungen [7](S.135), Flammpunkte [113] und Schmelzpunkte [7](S.405 ff.) finden. Bei Verwendung von g^E -Modellen können die Gemischdichten unter Verwendung von Mischungsregeln aus den Reinstoffdichten abgeschätzt werden [7](S.97). Alle erwähnten Mischungsregeln finden sich in Tabelle 8-3.

Viskosität	$\ln\left(\frac{\eta_{\text{mix}}}{\eta_0}\right) = \sum_i x_i \ln\left(\frac{\eta_i}{\eta_0}\right) \quad (8.7)$
Oberflächenspannung	$\frac{\sigma_{\text{mix}}}{\text{mN/m}} = \left(P_{\text{mix}}^L \frac{\rho_{\text{mix}}^L}{\text{mol/cm}^3} \right)^4 \quad (8.8) \quad P_{\text{mix}} = \sum_i \sum_j x_i x_j \frac{P_i + P_j}{2} \quad (8.9)$ $P_i = \left(\frac{\rho_i}{\text{mol/cm}^3} \right)^{-1} \left(\frac{\sigma_i}{\text{mN/m}} \right)^{1/4} \quad (8.10)$
Flammpunkt	$\frac{x_1 \gamma_1 P_{1,\text{fp}}^S}{P_{1,\text{fp}}^S} + \frac{x_2 \gamma_2 P_{2,\text{fp}}^S}{P_{2,\text{fp}}^S} = 1 \quad (8.11)$ <p>Flammpunkt ergibt sich durch die iterative Lösung dieser Gleichung</p>
Dichte	$\rho_{\text{mix}} = \left(\sum_i \frac{x_i}{\rho_i^L} \right) \quad (8.12)$

Tabelle 8-3 Mischungsregeln

Nach der Ermittlung werden dann die Aktivitätskoeffizienten der zu trennenden Komponenten bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittelgemisch berechnet. Mit ihnen können dann die Selektivitäten und Lösungsmittelstärken, als auch die vorläufigen Verteilungskoeffizienten und Trennfaktoren für das Lösungsmittelgemisch bestimmt werden (siehe Gleichung 8.1-8.4). Danach erfolgt die Bestimmung der Mischungslücke und der azeotropen Punkte für die ternären Systeme (jeweilige Komponente und die beiden Lösungsmittel). Die schlecht löslichste Verbindung mit dem kleinsten vorläufigen

Verteilungskoeffizienten ist nun wieder die Basiskomponente die im Raffinat verbleiben wird.

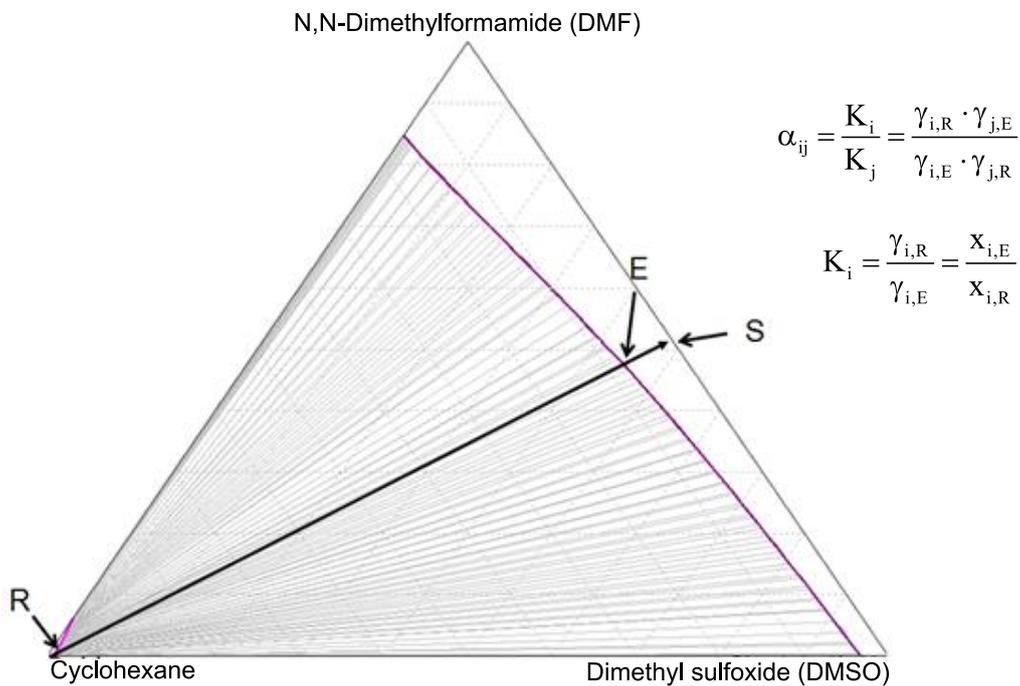


Abbildung 8-5 Mit mod. UNIFAC(Do) berechnetes ternäres LLE des Systems DMSO/DMF/ Cyclohexan (300 K)

Mit einer Vektorschnittberechnung und der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches (S) können die Zusammensetzungen der zwei flüssigen Phasen (Extrakt- und Raffinatphase) aus dem ternären LLE-Diagramm (Basiskomponente + zwei Lösungsmittel) berechnet werden (siehe Abbildung 8-5: Punkt E und R). Mit diesen Zusammensetzungen können dann die Aktivitätskoeffizienten der restlichen Komponenten bei unendlicher Verdünnung in den einzelnen Phasen bestimmt werden, um deren Verteilung auf die zwei Phasen bei unendlicher Verdünnung zu bestimmen [91](S.15-14). Mit den Aktivitätskoeffizienten der Komponenten in den beiden Phasen können dann die endgültigen Verteilungskoeffizienten K_i und Trennfaktoren α_{ij} berechnet werden. Dann folgt die Einteilung der Komponenten auf die Raffinat- und Extraktphase über die Verteilung, die die beste Trennleistung verspricht. Bei einer Eignung für das Trennproblem werden die berechneten Daten gespeichert und wiederum das Sortierkriterium bestimmt.

Am Ende der Berechnungen wird die Liste mit geeigneten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen nach dem gewählten Kriterium sortiert, und die Ergebnisse als Textdatei ausgegeben. Die gesamte Ausgabe soll anhand des Beispiels der Trennung von Cyclohexan/Benzol mit den Tabellen 8-4 bis 8-7 erläutert werden.

Lösungsmittelauswahl

Die Kopfzeilen der Ausgabe enthalten die Voreinstellungen der Eingabe und die Reinstoffeigenschaften der zu trennenden Komponenten. Danach folgt die Liste mit geeigneten Lösungsmitteln in der ersten Tabelle (8-4).

Presettings:		Model: mod. UNIFAC (Do)				
Temperature [K]:	310,00	min. Selectivity:	3,00			
max. Viscosity [mpas]:	100,00	weighting factor selectivity(ws):	1,50			
weighting factor capacity(wc):	1,00	weighting factor solvent loss(ws):	3,00			
weighting factor distillation(ws):	0,75	weighting factor distillation(ws):	0,75			
Exclude solvents with a hom. azeotrope: No						
Exclude solvents with a flash point below 300 K: No						
Distribution coefficient in relation to the mass: No						
Calculate mixtures: Yes						
Calculate isobaric azeotrope (Iatm): Yes						
Excluded mixgroups:	10	32	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0

Components to be separated		CAS-Nr.		MW[g/mol]		Ps[kPa]		d[g/cm³]		SFT[mn/m]		Fl.P[K]		Diluted	
Name	DOB-Nr.	Formula	71-43-2	84.1	21.62	0.860	0.508	25.9	262.1	22.8	255.1	25.9	262.1	22.8	255.1
BENZENE	31	C6H6	71-43-2	78.1	21.33	0.860	0.508	25.9	262.1	22.8	255.1	25.9	262.1	22.8	255.1
CYCLOHEXANE	50	C6H12	110-82-7	84.1	21.62	0.762	0.730	22.8	255.1						

Nr.	DBNf. Solvent 1 (5)	x(51)	DBNf. solvent 2	x(52)	Ext./Raftf		Classification		Distribution coefficients		Separation Factor		Problem
					(1)	(2)	(1)	(2)	K xi(E)/xi(R)	alpha(a)	K(1)/K(2)	SortK	
1	227 N,N-DIMETHYLACETAMIDE	0.55	151 DIMETHYL SULFOXIDE	0.45	31/	50	2.3860	0.1491	0.16E+02	0.53E+02			
2	542 SULFOLANE	0.90	174 WATER	0.10	31/	50	0.5941	0.0420	0.14E+02	0.51E+02			
3	542 SULFOLANE	1.00	174 WATER	0.10	31/	50	0.6951	0.0480	0.14E+02	0.42E+02			
4	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.90	174 WATER	0.10	31/	50	1.4881	0.2803	0.53E+01	0.21E+02			
5	1285 TETRAETHYLENE GLYCOL	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.8971	0.1535	0.58E+01	0.19E+02			
6	463 DIETHYLENE GLYCOL	0.60	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.4865	0.0492	0.80E+02	0.13E+02			
7	1109 PYRROLIDONE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.5793	0.0786	0.69E+01	0.11E+02			
8	131 DIMETHYL SULFOXIDE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.5372	0.0397	0.14E+02	0.71E+02			
9	563 ETHYLENE GLYCOL DIACETATE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	1.3251	0.3744	0.35E+01	0.14E+02			
10	625 GAMMA-BUTYROLACTONE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.7001	0.1000	0.70E+01	0.62E+01			
11	226 N-METHYLFORMAMIDE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.4237	0.0761	0.56E+01	0.49E+01			
12	226 N-METHYLFORMAMIDE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.2678	0.0287	0.93E+01	0.41E+01			
13	463 DIETHYLENE GLYCOL	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.4597	0.0349	0.13E+02	0.38E+01			
14	125 NITROMETHANE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.6162	0.0995	0.62E+01	0.27E+01			
15	3 ACETONITRILE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.0008	0.0000	0.19E+03	0.33E+01			
16	174 WATER	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.0008	0.0000	0.19E+03	0.27E+01			
17	115 DIACETONE ALCOHOL	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.9994	0.2559	0.39E+01	0.24E+01			
18	1764 TRIETHYLENETERAMINE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	1.0409	0.1542	0.68E+01	0.15E+01			
19	730 1,3-PROPANEDIOL	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.0612	0.0093	0.75E+01	0.14E+01			
20	8 1,2-ETHANEDIOL	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.5846	0.1217	0.48E+01	0.14E+01			
21	393 N,N-DIMETHYLETHANOLAMINE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.9001	0.2332	0.56E+01	0.12E+01			
22	233 ACETIC ANHYDRIDE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	1.6084	0.4723	0.80E+01	0.10E+01			
23	75 ETHYLENEDIAMINE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.6241	0.1723	0.50E+01	0.81E+00			
24	1143 1,3-BUTANEDIOL	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.7621	0.0565	0.46E+01	0.75E+00			
25	614 1,4-BUTANEDIOL	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.2387	0.0449	0.53E+01	0.52E+00			
26	546 MONOETHANOLAMINE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.1543	0.0218	0.71E+01	0.32E+00			
27	546 MONOETHANOLAMINE	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.1622	0.0253	0.64E+01	0.32E+00			
28	282 1,2-PROPANEDIOL	1.00	284 N-METHYL-2-PYRROLIDONE	0.40	31/	50	0.1622	0.0253	0.64E+01	0.32E+00			

Tabelle 8-4 Erster Teil der Ergebnisausgabe für die Trennung von Benzol und Cyclohexan (mod. UNIFAC (Do); T = 310 K; Kriterien siehe Abbildung 8-2)

Die erste Spalte führt die Platzierung der Lösungsmittel nach dem Sortierkriterium auf (siehe Spalte „SortK“). Das Gemisch auf der Position 1 mit dem größten Wert beim Kriterium stellt

sich z.B. nach den gewählten Gewichtungen bei den Berechnungen als das beste Lösungsmittel(-gemisch) heraus. In der nachfolgenden Spalte sind die Komponenten mit ihrer DDB-Nummer und ihren Namen aufgeführt, sowie ihr Anteil im Lösungsmittel (bei Reinstoffen ist der Anteil gleich eins). Anschließend wird aufgeführt, welche Komponenten von Lösungsmittel extrahiert werden (links vom Querstrich), und welche in der Raffinatphase verbleiben (rechts davon). Die Nummerierung aus der Überschrift dieser Spalte wird für die Zuordnung der weiteren Werte genutzt. Als Ergebnis werden die Verteilungskoeffizienten der verschiedenen Komponenten und die Trennfaktoren, bezogen auf die bestlöslichste Komponente, aufgeführt¹. Die nachfolgenden Spalten enthalten das Sortierkriterium und Warnhinweise auf Probleme bei einer angeschlossenen Rektifikation (difficult separation (dif. Sep.)) oder auf zu geringe Dichteunterschiede zwischen den zwei flüssigen Phasen (low density difference (low DenD.)), die an späterer Stelle erläutert werden sollen. Die Ergebnisliste zeigt, dass das Programm die bereits in der Industrie verwendeten Extraktionsmittel [85](S.428) wie Sulfolan, Tetraethylenglykol, DMSO und NMP/Wasser findet. N-Formylmorpholin konnte als gängiges Lösungsmittel wegen fehlender Wechselwirkungsparameter nicht gefunden werden. Es wird aber am Ende der Ausgabe in einer Liste für nicht berechenbare Komponenten mit aufgelistet.

selectivities of (5).			Azeotropic information		Separation Factor		Rektifikation			
Nr.	Tm[K]	capacity 1/gam*(1) in solvent	(2,1) gam*(x)/gam*(y) in solvent	Ps[kPa](5)	(1)-(5) y(5)	(2)-(5) y(5)	alpha (1,5) xS-->1	alpha (1,5) xS-->0	(2,5) xS-->1	(2,5) xS-->0
1	259.3	1.000	0.17E+02	0.33	none	none	0.39E+01	0.11E+02	0.43E+02	0.18E+01
2	n. a.	0.342	0.11E+02	1.66	none	none	0.80E+02	0.34E+03	0.18E+03	0.95E+02
3	301.6	0.416	0.11E+02	0.00	none	none	0.88E+02	0.37E+03	0.20E+03	0.15E+02
4	n. a.	0.824	0.31E+01	0.57	none	none	0.12E+02	0.57E+02	0.37E+02	0.91E+02
5	267.0	0.532	0.46E+01	0.00	none	none	0.55E+02	0.96E+04	0.35E+02	0.82E+03
6	239.7	0.289	0.75E+01	0.03	none	none	0.44E+02	0.38E+02	0.12E+03	0.60E+01
7	299.1	0.365	0.57E+01	0.00	none	none	0.70E+02	0.12E+03	0.14E+03	0.39E+02
8	268.8	0.298	0.49E+01	0.00	none	none	0.72E+02	0.15E+03	0.15E+03	0.20E+02
9	291.7	0.313	0.11E+02	0.18	none	0.021 het	0.21E+02	0.12E+02	0.10E+03	0.68E+00
10	242.1	0.824	0.47E+01	0.03	none	none	0.73E+01	0.87E+02	0.23E+02	0.85E+01
11	229.8	0.406	0.70E+01	0.12	none	none	0.35E+02	0.22E+02	0.33E+02	0.27E+01
12	270.6	0.224	0.43E+01	0.09	none	0.011 het	0.47E+02	0.69E+01	0.98E+02	0.11E+00
13	262.6	0.159	0.65E+01	0.00	none	none	0.56E+02	0.23E+02	0.13E+03	0.27E+01
14	244.6	0.284	0.11E+02	8.61	0.142	0.330 het	0.44E+01	0.77E+00	0.32E+02	0.12E+00 Nitromethan/Benzol
15	229.3	0.355	0.74E+01	20.26	0.467	0.495 het	0.27E+01	0.41E+00	0.13E+02	0.11E+00 Acetonitril/Benzol
16	273.1	0.001	0.12E+03	6.21	0.300 het	0.297 het	0.11E+04	0.55E-01	0.28E+03	0.12E-02
17	228.9	0.550	0.38E+01	0.38	none	0.020	0.12E+02	0.44E+01	0.26E+02	0.60E+00 Diacetonalkohol/Cyclohexan
18	285.1	0.596	0.53E+01	0.00	none	0.394	0.13E+03	0.37E+03	0.32E+03	0.15E+02 Triethylentetramin/Cyclohexan
19	246.0	0.086	0.38E+01	0.03	none	0.004 het	0.42E+02	0.23E+01	0.16E+03	0.24E+00
20	261.6	0.038	0.90E+01	0.03	none	0.007 het	0.14E+03	0.10E+02	0.53E+03	0.46E+00
21	214.1	0.316	0.40E+01	1.73	0.026	0.108 het	0.70E+01	0.76E+00	0.15E+02	0.16E+00 N,N-Dimethylethanolamin/Benzol
22	199.0	0.542	0.60E+01	1.43	none	0.042	0.72E+01	0.36E+01	0.22E+02	0.69E+00 Essigsäureanhydrid/Cyclohexan
23	212.1	0.590	0.62E+01	1.03	none	none	0.10E+02	0.63E+01	0.18E+02	0.11E+01 DMF/Cyclohexan
24	284.6	0.314	0.44E+01	3.31	none	0.178 het	0.75E+01	0.12E+01	0.19E+02	0.13E+00 Ethylendiamin/Cyclohexan
25	196.1	0.146	0.34E+01	0.01	none	0.003 het	0.35E+02	0.57E+01	0.93E+02	0.65E+00
26	293.4	0.136	0.38E+01	0.01	none	none	0.42E+02	0.12E+02	0.11E+03	0.13E+01
27	283.5	0.090	0.48E+01	0.11	none	0.021 het	0.32E+02	0.11E+01	0.90E+02	0.12E+00 Monoethanolamin/Cyclohexan
28	213.0	0.094	0.44E+01	0.07	none	0.011 het	0.37E+02	0.11E+01	0.13E+03	0.13E+00 1,2-Propanediol

Tabelle 8-5 Zweiter Teil der Ergebnisausgabe für die Trennung von Benzol und Cyclohexan (mod. UNIFAC (Do); T = 310 K; Kriterien siehe Abbildung 8-2)

Der zweite Teil der Ergebnisausgabe (Tabelle 8-5) führt in der ersten Spalte zur Orientierung die Platzierung des Lösungsmittels aus der ersten Tabelle auf. Die zweite Spalte enthält die

¹ Eine Besonderheit findet sich beim Wasser, dem Lösungsmittel Nummer 16. Mod. UNIFAC (Do) ermittelt normalerweise sehr schlechte Werte bei der Betrachtung von Wasser als Lösungsmittel für die Aliphaten/Aromaten-Trennung. Das Programm führt aber die Autokorrektur nach Banerjee [111] für die Löslichkeiten im System Wasser/Aliphaten durch.

Schmelzpunkte der Extraktionsmittel. Mittels der Lösungsmittelstärke der bestlöslichsten Komponente lässt sich der Gehalt der extrahierten Komponente im Lösungsmittelstrom ermitteln. Lösungsmittel die hier einen Wert von eins haben, weisen für die bestlöslichste Komponente einen Aktivitätskoeffizient kleiner eins auf. Die Selektivität bei unendlicher Verdünnung gibt die reine Trennleistung durch das Lösungsmittel wieder. Anschließend wird der Dampfdruck des Lösungsmittels bei der gewählten Extraktionstemperatur ausgegeben. In Verbund mit den azeotropen Punkten und den Trennfaktoren lässt sich somit der angeschlossene Aufbereitungsaufwand durch eine einfache Rektifikation abschätzen. Systeme die ein homogenes Azeotrop besitzen, wie z.B. Acetonitril/Benzol oder Nitromethan/Benzol, lassen sich nicht durch einfache Rektifikation trennen. Diese Lösungsmittel würden daher bei Ausschluss von homogenen Azeotropen in der Vorauswahl nicht mit aufgeführt. Die Rektifikation wird weiterhin bei einem von eins nur gering abweichenden Trennfaktor stark erschwert, wie er bei den Systemen DMF/Cyclohexan und Ethylendiamin/Cyclohexan auftritt. Diese Systeme lassen sich nur durch Kolonnen mit einer Vielzahl an Böden trennen, was aber kostenintensiv ist. Auf alle Systeme mit solchen Problemen bei der Rektifikation wird im ersten Teil der Ergebnisausgabe hingewiesen. Der Trennfaktor in den Rektifikationskolonnen kann direkt im Sortierkriterium berücksichtigt werden.

2. Component				
NR.	x ²	x ¹²	den. ¹	den. ¹²
1	0.143	0.980	0.947	0.766
2	0.042	0.999	1.223	0.763
3	0.047	0.987	1.227	0.768
4	0.250	0.998	0.942	0.763
5	0.153	0.999	1.079	0.763
6	0.048	0.999	1.053	0.763
7	0.103	0.949	1.051	0.775
8	0.077	0.999	1.089	0.763
9	0.038	0.991	1.066	0.764
10	0.346	0.925	0.990	0.792
11	0.097	0.969	1.068	0.770
12	0.076	0.999	0.959	0.763
13	0.029	1.000	1.094	0.762
14	0.033	0.958	1.090	0.770
15	0.089	0.891	0.764	0.762
16	0.002	1.000	0.989	0.762
17	0.254	0.992	0.887	0.764
18	0.154	0.998	0.945	0.763
19	0.019	1.000	1.034	0.762
20	0.004	0.999	1.099	0.763
21	0.121	0.994	0.856	0.763
22	0.220	0.871	0.988	0.797
23	0.185	0.918	0.892	0.773
24	0.121	0.984	0.861	0.764
25	0.057	1.000	0.978	0.762
26	0.045	1.000	0.994	0.762
27	0.022	1.000	0.994	0.762
28	0.025	1.000	1.014	0.762

Ethylenglykoldiacetat
Acetonitril
Essigsäureanhydrid
DMF

Tabelle 8-6 Dritter Teil der Ergebnisausgabe für die Trennung von Benzol und Cyclohexan (mod. UNIFAC (Do); T = 310 K; Kriterien siehe Abbildung 8-2)

Der dritte Teil der Ergebnisausgabe (Tabelle 8-6) enthält die Zusammensetzungen der zwei flüssigen Phasen bei einem Gemisch aus dem Solvent und den jeweiligen zu trennenden Komponenten. Außerdem werden die Dichten der zwei flüssigen Phasen aufgeführt. Bei dem

Lösungsmittel Acetonitril ist die Dichtedifferenz zwischen den zwei flüssigen Phasen nur minimal, so dass hier Probleme bei der Trennung der beiden flüssigen Phasen auftreten. Auf dieses Problem wurde auch schon im ersten Teil der Ausgabe hingewiesen. Bei Ethylenglykoldiacetat, Essigsäureanhydrid und DMF schleppt der Raffinatstrom aufgrund der nicht allzu breiten Mischungslücke eine große Menge Extraktionsmittel mit sich, die dann aufwendig zurückgewonnen werden muss. Dies kann aber ebenfalls beim Sortierkriterium berücksichtigt werden.

NR.	Dynamic viscosity		Surface tension		Flash point	Explosion limit		solvent
	T[K]	vis[mPas]	T[K]	SFT[mN/m]	Fl.P[K]	V[%]		
1	308.15	1.1	310.65	34.3	345.53	n.a.	n.a.	
2	309.15	6.4	309.25	49.5	n.a.	n.a.	n.a.	
3	308.15	8.3	308.15	49.1	n.a.	n.a.	n.a.	
4	309.15	1.3	309.10	39.6	n.a.	n.a.	n.a.	
5	308.15	21.0	308.15	26.9	447.15	n.a.	n.a.	
6	308.15	6.2	310.50	41.6	385.14	n.a.	n.a.	
7	308.15	8.8	313.15	44.1	416.15	n.a.	n.a.	
8	308.15	21.3	308.15	22.9	450.15	0.90	9.20	
9	308.15	1.5	308.15	40.3	361.15	1.80	n.a.	
10	n.a.	n.a.	303.15	33.8	377.15	n.a.	n.a.	
11	308.15	1.5	313.15	41.9	367.15	n.a.	n.a.	
12	308.15	1.4	308.15	36.9	n.a.	n.a.	n.a.	
13	308.15	17.0	313.15	43.4	413.15	1.70	37.00	
14	308.15	0.5	308.15	34.0	309.15	7.10	63.00	Nitromethan
15	308.00	0.0	308.15	26.2	275.15	3.00	n.a.	Acetonitril
16	310.15	0.7	310.35	69.7	n.a.	n.a.	n.a.	
17	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	331.15	1.30	6.90	
18	n.a.	n.a.	299.15	43.5	408.15	n.a.	n.a.	
19	308.15	27.2	303.15	47.0	383.15	2.50	n.a.	
20	310.17	10.6	308.35	47.1	384.15	3.20	43.00	
21	313.20	2.2	313.20	2.2	304.15	n.a.	n.a.	N,N-Diethanolamin
22	308.55	0.7	308.15	30.8	322.15	2.00	10.20	
23	308.15	0.7	308.15	35.6	331.15	2.20	16.00	
24	308.15	1.2	313.85	39.1	307.15	n.a.	n.a.	Ethylendiamin
25	308.15	52.5	303.15	37.0	382.15	1.80	15.70	1,3-Butandiol
26	308.15	44.9	303.15	43.8	403.15	1.80	15.70	1,4-Butandiol
27	308.00	7.2	308.15	47.3	358.15	n.a.	n.a.	
28	309.50	19.7	313.15	35.0	374.15	2.60	12.60	

Tabelle 8-7 Vierter Teil der Ergebnisausgabe für die Trennung von Benzol und Cyclohexan (mod. UNIFAC (Do); T = 310 K; Kriterien siehe Abbildung 8-2)

Der letzte Teil der Ergebnisausgabe (Tabelle 8-7) enthält experimentelle Lösungsmittel-eigenschaften wie die Viskosität und die Oberflächenspannung. Hier sticht z.B. 1,3-Butandiol und 1,4-Butandiol als ungünstiges hochviskoses Lösungsmittel heraus. Außerdem werden die Temperaturen mit aufgeführt, bei denen diese Daten gefunden wurden. Im rechten Bereich sind die Flammpunkte und Explosionsgrenzen aufgeführt. Auch hier tritt eine weitere Problematik bei der Verwendung des Lösungsmittels Acetonitril auf. Die Extraktions-temperatur ist deutlich höher als der Flammpunkt, was zusätzliche Sicherheitskonzepte nötig macht. Lösungsmittel die diese Nachteile aufweisen, können mit geeigneten Grenzwerten bei der Eingabe aus dieser Ergebnisliste vermieden werden.

Als graphische Zusammenfassung erstellt das Programm am Ende ein Diagramm, bei dem die Positionsnummer des Lösungsmittels in Abhängigkeit von Trennfaktor und Verteilungs-

koeffizient aufgetragen wird (siehe Abbildung 8-6). Optimale Lösungsmittel sollten eine hohe Kapazität und Selektivität aufweisen und sich somit im oberen rechten Sektor befinden (siehe Sulfolan). Extraktionsmittel mit einer hohen Selektivität bei geringer Kapazität, wie z.B. Wasser, finden sich im oberen linken Sektor. Im unteren rechten Sektor finden sich Lösungsmittel mit geringer Selektivität bei großer Kapazität, wie z.B. Ethylenglykoldiacetat, wieder. Lösungsmittel, die die zwar grundsätzlich geeignet sind, aber sehr schlechte Eigenschaften für die Extraktion besitzen, sind im unteren linken Sektor aufgetragen.

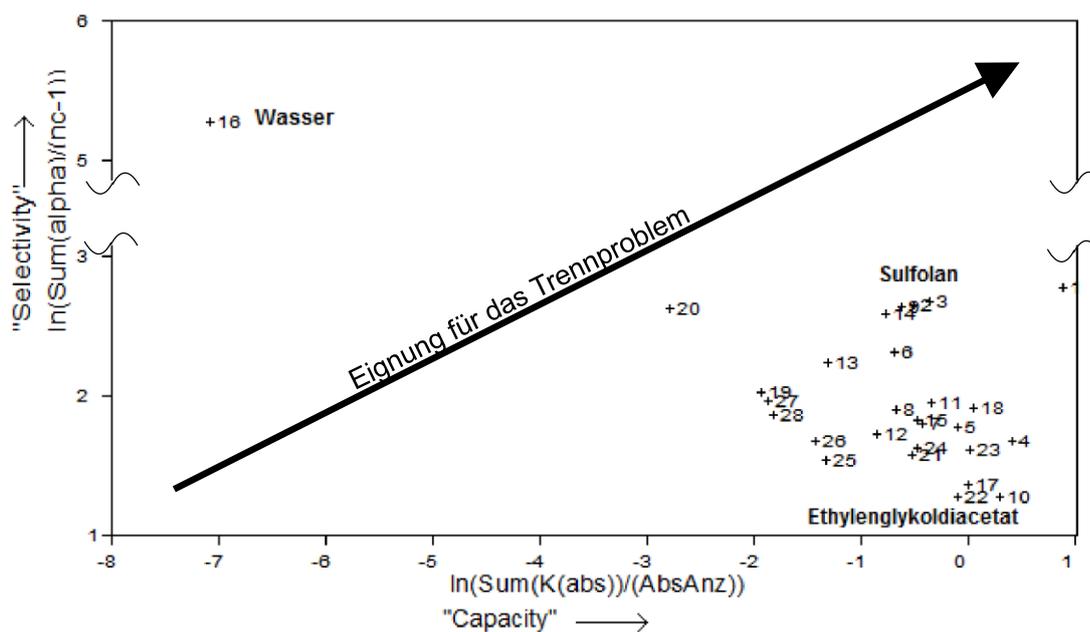


Abbildung 8-6 Graphische Auftragung der Selektivität gegen die Kapazität der ausgewählten Lösungsmittel (Positionsnummer) (mod. UNIFAC (Do); T = 310 K; Kriterien siehe Abbildung 8-2)

Neben der Betrachtung von binären Trennproblemen kann das entwickelte Programm auch ternäre und quaternäre Fälle betrachten. Dies soll am Beispiel der Acrylsäureherstellung illustriert werden. Propen wird dabei zusammen mit Dampf und Luft in einen Röhrenreaktor geleitet, wo es bei 330°C zu Acrolein oxidiert wird. Im zweiten angeschlossenen Reaktor wird es dann weiter zu Acrylsäure oxidiert [89]. Durch die Zugabe von Dampf liegt am Ende dann eine 20-25% wässrige Acrylsäure-Lösung (DDB-Nr.:298) vor, aus der nun die Acrylsäure zusammen mit den entstandenen Nebenprodukten wie kurzkettigen organischen Säuren, Acetaldehyd (DDB-Nr.:1) und Aceton (DDB-Nr.:4) aus dem Wasser (DDB-Nr.:174) extrahiert werden soll. Das Programm hat nun die Aufgabe, ein optimales Solvent für diese Trennaufgabe zu ermitteln.

Lösungsmittelauswahl

Nr.	DDBNr.	Solvent 1(S)	x(S1)	Classification				Distribution coefficients				Separation factor				Problem
				Ext	/	Raff		K xi (E)/xi(R)				alpha(a)				
			(1)	(2)	(3)	(4)	(1)	(2)	(3)	(4)	K(1)/K(2)	K(1)/K(3)	K(1)/K(4)	Sortk	dif. low. Sep. DenD	
1	1426	DIBENZYL ETHER	1.00	4	1	298/	174	5.7894	4.5931	0.7058	0.0157	0.13E+01	0.82E+01	0.37E+03	0.22E+04	[X]
2	516	HEXADECANE	1.00	4	1	298/	174	1.9863	1.6288	0.1708	0.0012	0.12E+01	0.12E+02	0.16E+04	0.15E+04	[X]
3	156	1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALENE	1.00	4	1	298/	174	2.9193	2.8247	0.2608	0.0033	0.10E+01	0.11E+02	0.88E+03	0.84E+03	[X]
4	697	DIETHYL ADIPATE	1.00	4	1	298/	174	8.2879	5.5971	1.3582	0.0758	0.15E+01	0.61E+01	0.11E+03	0.84E+03	[X]
5	1249	DIMETHYL ADIPATE	1.00	4	1	298/	174	8.3938	5.7249	1.4985	0.0963	0.15E+01	0.56E+01	0.87E+02	0.62E+03	[X]
6	24	BENZYL ALCOHOL	1.00	1	4	298/	174	11.3017	8.6000	1.5204	0.1463	0.13E+01	0.74E+01	0.77E+02	0.61E+03	[X]
7	56	BIS(2-CHLOROETHYL) ETHER	1.00	4	1	298/	174	10.1866	5.5358	0.7453	0.0508	0.18E+01	0.14E+02	0.20E+03	0.58E+03	[X]
8	68	1,2-DICHLOROETHANE	1.00	4	1	298/	174	9.6449	5.4249	0.3580	0.0410	0.18E+01	0.27E+02	0.24E+03	0.55E+03	[X]
9	628	TRIETHYLENE GLYCOL DIMETHYL ET	1.00	4	1	298/	174	8.9098	5.2497	2.6516	0.1181	0.17E+01	0.34E+01	0.75E+02	0.54E+03	[X]
10	127	1-NONANOL	1.00	1	4	298/	174	11.5784	4.2829	1.0072	0.1288	0.27E+01	0.11E+02	0.90E+02	0.49E+03	[X]
11	612	OCTYL ACETATE	1.00	4	1	298/	174	5.8652	3.9363	0.8081	0.0388	0.15E+01	0.15E+03	0.47E+03	0.47E+03	[X]
12	31	BENZENE	1.00	4	1	298/	174	4.6521	3.6911	0.4089	0.0102	0.13E+01	0.11E+02	0.46E+03	0.46E+03	[X]
13	54	2-METHYLCYCLOHEXANONE	1.00	4	1	298/	174	6.3474	4.2553	1.1215	0.0353	0.15E+01	0.57E+01	0.18E+03	0.43E+03	[X]
14	81	ACETIC ACID CYCLOHEXYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.2106	3.7535	0.8720	0.0307	0.17E+01	0.71E+01	0.20E+03	0.38E+03	[X]
15	1325	2-NONANONE	1.00	4	1	298/	174	6.4261	4.3381	1.0979	0.0710	0.15E+01	0.59E+01	0.91E+02	0.35E+03	[X]
16	344	1-OCTANOL	1.00	1	4	298/	174	11.3175	4.3236	1.0403	0.1444	0.26E+01	0.11E+02	0.78E+02	0.31E+03	[X]
17	250	CYCLOHEXANONE	1.00	4	1	298/	174	5.8071	3.7905	1.1729	0.0274	0.15E+01	0.50E+01	0.21E+03	0.28E+03	[X]
18	18	METHOXYBENZENE	1.00	4	1	298/	174	6.4472	4.4453	1.1509	0.0327	0.15E+01	0.56E+01	0.20E+03	0.28E+03	[X]
19	318	2-PROPENOIC ACID ETHYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.6378	4.1273	1.1344	0.0665	0.16E+01	0.59E+01	0.10E+03	0.27E+03	[X]
20	379	2-ETHYL-1-HEXANOL	1.00	1	4	298/	174	11.3175	4.3236	1.0403	0.1444	0.26E+01	0.11E+02	0.78E+02	0.25E+03	[X]
21	238	ACETIC ACID PROPYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.7665	4.4645	1.1981	0.0802	0.15E+01	0.56E+01	0.84E+02	0.25E+03	[X]
22	976	2-OCTANONE	1.00	4	1	298/	174	6.5820	4.4160	1.1979	0.0796	0.15E+01	0.55E+01	0.83E+02	0.24E+03	[X]
23	380	ACETIC ACID ISOPROPYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.7665	4.4645	1.1981	0.0802	0.15E+01	0.56E+01	0.84E+02	0.25E+03	[X]
24	46	BUTYL CHLORIDE	1.00	4	1	298/	174	5.2691	3.6288	0.2497	0.0180	0.15E+01	0.21E+02	0.29E+03	0.22E+03	[X]
25	936	2-OCTANOL	1.00	1	4	298/	174	11.3678	4.3702	1.0416	0.1467	0.26E+01	0.11E+02	0.77E+02	0.22E+03	[X]
26	205	PROPANOIC ACID ETHYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.0106	4.1234	0.9881	0.0648	0.15E+01	0.61E+01	0.93E+02	0.22E+03	[X]
27	1367	SEC-BUTYL ACETATE	1.00	4	1	298/	174	6.7174	4.3824	1.0913	0.0634	0.15E+01	0.62E+01	0.11E+03	0.20E+03	[X]
28	720	METHYL BUTANOATE	1.00	4	1	298/	174	6.0106	4.1234	0.9881	0.0648	0.15E+01	0.61E+01	0.93E+02	0.20E+03	[X]
29	288	FORMIC ACID BUTYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	7.1223	4.6999	0.5912	0.0710	0.15E+01	0.12E+02	0.10E+03	0.20E+03	[X]
30	563	ETHYLENE GLYCOL DIACETATE	1.00	4	1	298/	174	8.0229	5.6552	1.8519	0.1717	0.14E+01	0.43E+01	0.47E+02	0.19E+03	[X]
31	373	ACETIC ACID ISOBUTYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.7174	4.3824	1.0913	0.0634	0.15E+01	0.62E+01	0.11E+03	0.15E+03	[X]
32	343	1-HEPTANOL	1.00	1	4	298/	174	10.9309	4.3913	1.0849	0.1664	0.25E+01	0.10E+02	0.66E+02	0.15E+03	[X]
33	92	2-HEPTANONE	1.00	4	1	298/	174	6.6941	4.4896	1.3263	0.0924	0.15E+01	0.50E+01	0.72E+02	0.14E+03	[X]
34	465	2-PROPENOIC ACID METHYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.3860	4.0688	1.2688	0.0953	0.16E+01	0.50E+01	0.67E+02	0.13E+03	[X]
35	4122	1-METHYLCYCLOHEXANOL	1.00	1	4/	298/	174	8.9584	4.1252	1.0410	0.2486	0.22E+01	0.86E+01	0.36E+02	0.12E+03	[X]
36	1394	ETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHE	1.00	4	1	298/	174	11.4168	4.7143	2.2045	0.1471	0.24E+01	0.52E+01	0.78E+02	0.12E+03	[X]
37	430	METHYL ISOPROPYL KETONE	1.00	4	1	298/	174	5.8056	4.4732	1.3294	0.1316	0.13E+01	0.44E+01	0.44E+02	0.12E+03	[X]
38	266	3-METHYL-1-BUTANOL	1.00	1	4/	298/	174	9.0833	4.4667	1.2211	0.2550	0.20E+01	0.74E+01	0.36E+02	0.10E+03	[X]
39	21	ETHYL ACETATE	1.00	4	1	298/	174	6.2820	4.3250	1.2900	0.1129	0.15E+01	0.49E+01	0.56E+02	0.97E+02	[X]
40	285	3-PENTANONE	1.00	4	1	298/	174	6.1203	4.3934	1.5050	0.1372	0.14E+01	0.41E+01	0.45E+02	0.94E+02	[X]
41	400	METHYL PROPANOATE	1.00	4	1	298/	174	5.7129	4.0881	1.0959	0.0861	0.14E+01	0.54E+01	0.66E+02	0.92E+02	[X]
42	326	PROPIONITRILE	1.00	4	1	298/	174	6.1026	3.7239	0.7503	0.0902	0.16E+01	0.81E+01	0.68E+02	0.91E+02	[X]
43	287	4-HEPTANONE	1.00	4	1	298/	174	6.4240	4.4033	1.1937	0.0857	0.15E+01	0.54E+01	0.75E+02	0.88E+02	[X]
44	876	METHYL TERT-AMYL ETHER (TAME)	1.00	4	1	298/	174	3.9972	2.9840	0.7771	0.0373	0.13E+01	0.51E+01	0.11E+03	0.77E+02	[X]
45	80	ACETIC ACID BUTYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.7174	4.3824	1.0913	0.0634	0.15E+01	0.62E+01	0.11E+03	0.77E+02	[X]
46	321	CHLOROETHANE	1.00	4	1	298/	174	5.5632	3.8384	0.2451	0.0255	0.14E+01	0.23E+02	0.22E+03	0.70E+02	[X]
47	137	2-PENTANONE	1.00	4	1	298/	174	5.9766	4.2837	1.6640	0.1566	0.14E+01	0.36E+01	0.38E+02	0.69E+02	[X]
48	117	4-METHYL-2-PENTANONE	1.00	4	1	298/	174	6.6249	4.5073	1.4877	0.1136	0.15E+01	0.45E+01	0.58E+02	0.65E+02	[X]
49	332	1-CHLOROPROPANE	1.00	4	1	298/	174	5.6171	3.7840	0.2542	0.0207	0.15E+01	0.22E+02	0.27E+03	0.62E+02	[X]
50	136	1-PENTANOL	1.00	1	4/	298/	174	9.0833	4.4667	1.2211	0.2550	0.20E+01	0.74E+01	0.36E+02	0.61E+02	[X]
51	338	DI-N-PROPYL ETHER	1.00	4	1	298/	174	3.3089	2.5984	0.5650	0.0279	0.13E+01	0.59E+01	0.12E+03	0.58E+02	[X]
52	432	PROPANOIC ACID PROPYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	5.9403	4.0229	0.9087	0.0529	0.15E+01	0.65E+01	0.11E+03	0.55E+02	[X]
53	294	2-METHYLTETRAHYDROFURAN	1.00	4	1	298/	174	4.1461	3.3407	1.5934	0.0726	0.12E+01	0.26E+01	0.57E+02	0.33E+02	[X]
54	58	FORMIC ACID ISOPENTYL ESTER	1.00	4	1	298/	174	6.8833	4.6250	0.5537	0.0592	0.15E+01	0.12E+02	0.12E+03	0.33E+02	[X]
55	341	2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	1.00	1	4/	298/	174	8.2472	4.0095	1.0384	0.2512	0.21E+01	0.79E+01	0.33E+02	0.16E+02	[X]
56	296	1-HEXANOL	1.00	1	4	298/	174	10.2879	4.4707	1.1447	0.1996	0.23E+01	0.90E+01	0.52E+02	0.11E+02	[X]
57	1312	2-ETHYL-1-BUTANOL	1.00	1	4	298/	174	10.2879	4.4707	1.1447	0.1996	0.23E+01	0.90E+01	0.52E+02	0.94E+01	[X]
58	292	METHYL FORMATE	1.00	4	1	298/	174	3.8488	2.9250	0.7263	0.2508	0.13E+01	0.53E+01	0.15E+02	0.71E+01	[X]
59	616	2-HEXANONE	1.00	4	1	298/	174	6.6249	4.5073	1.4877	0.1136	0.15E+01	0.45E+01	0.58E+02	0.33E+01	[X]

Tabelle 8-8 Lösungsmittelauswahl mit mod. UNIFAC (Do) für die extractive Trennung von Acetaldehyd, Aceton, Acrylsäure und Wasser bei 300 K (Gewichtung: ws=1; wc=1.5; wsl=3; wsd=0.75)

Tabelle 8-8 zeigt die Ergebnisse für die vier zu trennenden Komponenten. Fast alle Lösungsmittel extrahieren effizient die organischen Komponenten aus der wässrigen Lösung. Die Liste wird aber von den Ergebnissen für Aceton und Acetaldehyd dominiert. Anhand der Verteilungskoeffizienten für Acrylsäure lässt sich zeigen, welche Lösungsmittel am besten für die Extraktion dieses Stoffes geeignet sind (rote Kästen). Dies sind vornehmlich Ester und Ketone (andere geeignete Lösungsmittel weisen hier ein Problem bei der Dichtedifferenz auf), was sich mit den Angaben aus der Literatur [89][S.324][114] deckt. Die Aktivitätskoeffizienten von Wasser/n-Hexadecan wurden auch hier nach Banerjee [111] korrigiert. Ein weiteres Beispiel für die Anwendung der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist die Gewinnung von ε-Caprolactam (DDB-Nr.: 251) aus einer wässrigen Lösung als angeschlossener Aufbereitungsschritt für die Beckmannumlagerung im Rahmen der Perlonherstellung (Polyamid 6) [89]. An diesem Beispiel lässt sich gut die erfolgreiche Suche nach geeigneten

Lösungsmittelauswahl

Mischungen für die Extraktion illustrieren. Die mit orig. UNIFAC ermittelten Ergebnisse finden sich in Tabelle 8-9 wieder.

Nr.		Classification		Distribution		Separation		Problem								
		Ext/Raff		K xi(E)/xi(R)		alpha(a)		dif. Sep.								
DBNr.	Solvent 1 (S)	x(S1)	DBNr. Solvent 2	x(S2)	(1)	(2)	(1)	(2)	K(1)/K(2)	SortK	F	T	L	B	W	D
1	296 1-HEXANOL	0.95	50 CYCLOHEXANE	0.05	251/	174	708.5201	0.3271	0.22E+04	0.20E+07	[]	[]	[]	[]	[]	[]
3	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.87	111 2-METHYLPENTANE	0.13	251/	174	539.0695	0.2503	0.22E+04	0.16E+07	[]	[]	[]	[]	[]	[]
4	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	1.00			251/	174	666.7684	0.2382	0.22E+04	0.15E+07	[]	[]	[]	[]	[]	[]
5	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.79	134 PENTANE	0.21	251/	174	474.9838	0.2273	0.21E+04	0.13E+07	[]	[]	[]	[]	[]	[]
6	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.75	111 2-METHYLPENTANE	0.25	251/	174	416.9528	0.2118	0.20E+04	0.12E+07	[]	[]	[]	[]	[]	[]
7	343 1-HEPTANOL	1.00			251/	174	577.1512	0.3045	0.19E+04	0.12E+07	[]	[]	[]	[]	[]	[]
8	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.66	134 PENTANE	0.34	251/	174	351.6313	0.1864	0.19E+04	0.86E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
9	936 2-OCTANOL	1.00			251/	174	425.0855	0.2705	0.16E+04	0.69E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
10	379 2-ETHYL-1-HEXANOL	1.00			251/	174	425.0855	0.2705	0.16E+04	0.68E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
11	24 BENZYL ALCOHOL	0.75	134 PENTANE	0.25	251/	174	244.0695	0.1845	0.13E+04	0.44E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
12	24 BENZYL ALCOHOL	0.82	111 2-METHYLPENTANE	0.18	251/	174	269.6722	0.1986	0.14E+04	0.44E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
13	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.55	53 METHYLCYCLOHEXANE	0.45	251/	174	158.7483	0.1199	0.13E+04	0.30E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
14	343 1-HEPTANOL	0.56	111 2-METHYLPENTANE	0.44	251/	174	166.0286	0.1360	0.12E+04	0.27E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
15	379 2-ETHYL-1-HEXANOL	0.62	111 2-METHYLPENTANE	0.38	251/	174	159.8474	0.1448	0.11E+04	0.25E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
16	936 2-OCTANOL	0.62	111 2-METHYLPENTANE	0.38	251/	174	159.8474	0.1448	0.11E+04	0.24E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
17	24 BENZYL ALCOHOL	0.66	53 METHYLCYCLOHEXANE	0.34	251/	174	155.1970	0.1393	0.11E+04	0.22E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
18	24 BENZYL ALCOHOL	0.57	50 CYCLOHEXANE	0.43	251/	174	131.0866	0.1185	0.11E+04	0.21E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
19	24 BENZYL ALCOHOL	1.00			251/	174	326.1859	0.2485	0.13E+04	0.21E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
20	343 1-HEPTANOL	0.48	134 PENTANE	0.52	251/	174	141.8656	0.1169	0.12E+04	0.20E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
21	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.49	53 METHYLCYCLOHEXANE	0.51	251/	174	114.1174	0.1013	0.11E+04	0.19E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
22	379 2-ETHYL-1-HEXANOL	0.53	134 PENTANE	0.47	251/	174	136.0327	0.1237	0.11E+04	0.19E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
23	936 2-OCTANOL	0.53	134 PENTANE	0.47	251/	174	136.0327	0.1237	0.11E+04	0.18E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
24	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.44	50 CYCLOHEXANE	0.56	251/	174	108.9315	0.0903	0.12E+04	0.18E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
25	137 2-PENTANONE	1.00			251/	174	235.2325	0.3269	0.72E+03	0.17E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
26	24 BENZYL ALCOHOL	0.44	51 CYCLOPENTANE	0.56	251/	174	94.6810	0.0882	0.11E+04	0.14E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
27	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.58	155 TRANS-DECAHYDRONAPHTHALENE	0.42	251/	174	106.6613	0.1086	0.98E+03	0.12E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
28	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.39	50 CYCLOHEXANE	0.61	251/	174	78.1620	0.0756	0.10E+04	0.11E+06	[]	[]	[]	[]	[]	[]
29	24 BENZYL ALCOHOL	0.69	155 TRANS-DECAHYDRONAPHTHALENE	0.31	251/	174	114.3414	0.1292	0.89E+03	0.95E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
30	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.31	51 CYCLOPENTANE	0.69	251/	174	60.3073	0.0574	0.11E+04	0.72E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
31	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.53	155 TRANS-DECAHYDRONAPHTHALENE	0.47	251/	174	78.0545	0.0937	0.83E+03	0.62E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
32	616 2-HEXANONE	1.00			251/	174	97.4020	0.2027	0.48E+03	0.60E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
33	117 4-METHYL-2-PENTANONE	1.00			251/	174	97.0134	0.2022	0.48E+03	0.55E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
34	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.58	389 4-ISOPROPYL TOLUENE	0.42	251/	174	69.2376	0.0975	0.71E+03	0.52E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
35	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.28	51 CYCLOPENTANE	0.72	251/	174	45.9245	0.0494	0.93E+03	0.51E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
36	343 1-HEPTANOL	0.38	53 METHYLCYCLOHEXANE	0.62	251/	174	44.2949	0.0651	0.68E+03	0.46E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
37	24 BENZYL ALCOHOL	0.68	389 4-ISOPROPYL TOLUENE	0.32	251/	174	77.9412	0.1161	0.67E+03	0.44E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
38	285 3-PENTANONE	1.00			251/	174	74.4747	0.1646	0.45E+03	0.38E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
39	936 2-OCTANOL	0.39	53 METHYLCYCLOHEXANE	0.61	251/	174	39.0189	0.0642	0.61E+03	0.36E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
40	379 2-ETHYL-1-HEXANOL	0.39	53 METHYLCYCLOHEXANE	0.61	251/	174	39.0189	0.0642	0.61E+03	0.36E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
41	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.48	25 ETHYLBENZENE	0.52	251/	174	48.1231	0.0783	0.61E+03	0.34E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
42	343 1-HEPTANOL	0.31	50 CYCLOHEXANE	0.69	251/	174	34.2790	0.0510	0.67E+03	0.33E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
43	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.54	389 4-ISOPROPYL TOLUENE	0.46	251/	174	51.5755	0.0860	0.60E+03	0.32E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
44	24 BENZYL ALCOHOL	0.56	25 ETHYLBENZENE	0.44	251/	174	51.9468	0.0905	0.57E+03	0.31E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
45	379 2-ETHYL-1-HEXANOL	0.31	50 CYCLOHEXANE	0.69	251/	174	28.1729	0.0483	0.58E+03	0.24E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
46	936 2-OCTANOL	0.31	50 CYCLOHEXANE	0.69	251/	174	28.1729	0.0483	0.58E+03	0.24E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
47	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.44	25 ETHYLBENZENE	0.56	251/	174	35.0125	0.0679	0.52E+03	0.21E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
48	24 BENZYL ALCOHOL	0.08	47 CHLOROFORM	0.92	251/	174	16.4844	0.0166	0.10E+04	0.20E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
49	343 1-HEPTANOL	0.44	155 TRANS-DECAHYDRONAPHTHALENE	0.56	251/	174	35.3512	0.0658	0.54E+03	0.17E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
50	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.07	47 CHLOROFORM	0.93	251/	174	14.3227	0.0150	0.96E+03	0.16E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
51	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.07	47 CHLOROFORM	0.93	251/	174	14.2809	0.0151	0.95E+03	0.16E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
52	24 BENZYL ALCOHOL	0.51	175 M-XYLENE	0.49	251/	174	32.5246	0.0688	0.47E+03	0.16E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
53	24 BENZYL ALCOHOL	0.51	176 P-XYLENE	0.49	251/	174	32.5246	0.0688	0.47E+03	0.15E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
54	24 BENZYL ALCOHOL	0.45	161 TOLUENE	0.55	251/	174	28.7884	0.0630	0.46E+03	0.15E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
55	343 1-HEPTANOL	0.22	51 CYCLOPENTANE	0.78	251/	174	20.2829	0.0327	0.62E+03	0.15E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
56	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.10	167 1,1,1-TRICHLOROETHANE [R140A]	0.90	251/	174	14.2797	0.0180	0.79E+03	0.15E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
57	4122 1-METHYLCYCLOHEXANOL	0.10	167 1,1,1-TRICHLOROETHANE [R140A]	0.90	251/	174	14.2141	0.0181	0.79E+03	0.15E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
58	24 BENZYL ALCOHOL	0.51	322 O-XYLENE	0.49	251/	174	32.5246	0.0688	0.47E+03	0.14E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
59	24 BENZYL ALCOHOL	0.55	487 1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	0.45	251/	174	33.4940	0.0711	0.47E+03	0.14E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
60	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.43	175 M-XYLENE	0.57	251/	174	25.9475	0.0550	0.47E+03	0.14E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
61	24 BENZYL ALCOHOL	0.10	167 1,1,1-TRICHLOROETHANE [R140A]	0.90	251/	174	13.5673	0.0177	0.77E+03	0.14E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
62	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.48	156 1,2,3,4-TETRAHYDRONAPHTHALENE	0.52	251/	174	30.4802	0.0628	0.49E+03	0.14E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
63	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.43	176 P-XYLENE	0.57	251/	174	25.9475	0.0550	0.47E+03	0.14E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
64	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.38	161 TOLUENE	0.62	251/	174	23.7405	0.0520	0.46E+03	0.13E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
65	341 2-METHYLCYCLOHEXANOL <ISOMER N	0.43	322 O-XYLENE	0.57	251/	174	25.9475	0.0550	0.47E+03	0.13E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
66	936 2-OCTANOL	0.44	155 TRANS-DECAHYDRONAPHTHALENE	0.56	251/	174	29.5750	0.0627	0.47E+03	0.12E+05	[]	[]	[]	[]	[]	[]
67	379 2-ETHYL-1-HEXANOL	0.44	155 TRANS-DECAHYDRONAPHTHALENE													

unendlicher Verdünnung in Gemischen angewendet werden kann, enthalten die Verteilungskoeffizienten für Wasser eine Ungenauigkeit, die sich aus dem Vorhersagemodell ergibt.

Anhand der vorgestellten Ergebnisse ist zu erkennen, dass der modellbasierte Ansatz mit der Auswertung der berechneten und ermittelten thermodynamischen Größen und Phasengleichgewichte zuverlässig Reinstofflösungsmittel und Gemische sowohl für binäre als auch höhere Trennprobleme ermitteln kann. Dabei lässt sich die für die Auswertung verwendete Krieteringleichung an das Trennproblem anpassen und berücksichtigt neben dem eigentlichen Extraktionsvorgang auch die angeschlossene Aufbereitung. Die ermittelten reinen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische finden sich zum Teil zudem schon in der industriellen Anwendung für die vorgegebenen Trennprobleme.

Beim Nutzen der experimentellen Datenbasis wird die DDB nach experimentellen Werten für alle in der Datenbank gespeicherten Komponenten und den zwei zu trennenden Komponenten durchsucht. Dabei werden nach Abbildung 8-7 zwei grundlegende Datenbasen genutzt.

Fall A:

Datenbank:
Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung
Binäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte



Selektivität $S_{ij} = \frac{\gamma_{is}^{\infty}}{\gamma_{js}^{\infty}}$
Kapazität $Sp_i = \frac{1}{\gamma_{is}^{\infty}}$

Fall B:

Datenbank: Ternäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte
Quaternäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte



Trennfaktor $\alpha_{ij} = \frac{X_{i,E} \cdot X_{j,R}}{X_{i,R} \cdot X_{j,E}}$
Verteilungskoeffizient $K_i = \frac{X_{i,E}}{X_{i,R}}$

Abbildung 8-7 Zwei Möglichkeiten für die Auswahl eines Lösungsmittels auf Basis von experimentellen Daten

Beim Fall A durchsucht das Programmpaket die DDB nach Lösungsmitteln, für die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für die zu trennenden Komponenten vorliegen. Für die Komponente mit dem größeren Wert, die sich somit schlechter löst, wird danach geprüft, ob experimentelle Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte zwischen dieser Komponente und dem Lösungsmittel in der DDB zu finden sind. Sollte dieser LLE-Datensatz existieren, so kann die Selektivität und Kapazität über die aufgeführten Gleichungen bestimmt werden (siehe Abbildung 8-7) [75]. Beim Fall B sucht das Programm bei reinen

Lösungsmitteln nach Komponenten, die ein ternäres Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht mit beiden zu trennenden Komponenten besitzen [96]. Im Fall von Lösungsmittelgemischen muss ein quaternäres Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht zwischen den zu trennenden Komponenten und den beiden Lösungsmitteln vorliegen. Die beiden Fälle stimmen in ihrer qualitativen Aussage in der Regel überein, sind aber quantitativ nicht vergleichbar und werden daher am Ende getrennt betrachtet.

Die Auswertung des ternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes beim Fall B soll anhand der Extraktion von Phenol aus Wasser mit Hilfe des Lösungsmittels Essigsäurebutylester veranschaulicht werden. Dies ist ein umweltrelevanter Prozess bei der Aufbereitung von Kokereiabwässern [116]. In Abbildung 8-8 ist für das ternäre Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht dieser drei Komponenten zu erkennen, dass die Mischungslücke über den gesamten Konzentrationsbereich vermessen wurde.

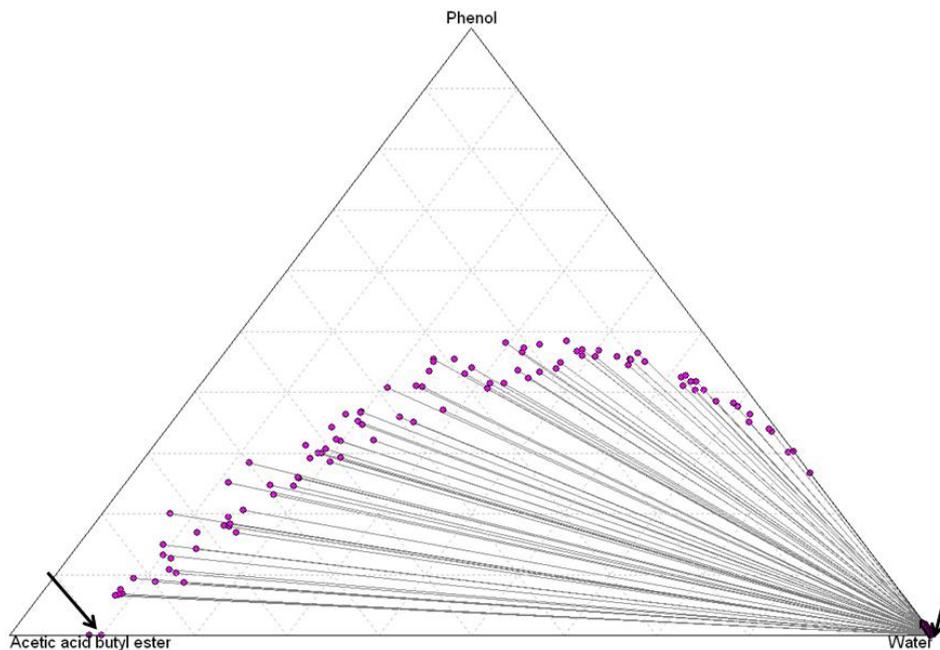


Abbildung 8-8 Ternäres LLE des Systems Phenol/Wasser/ Essigsäurebutylester mit experimentellen Daten [117-120] (298-313 K)

Um den Trennfaktor bei unendlicher Verdünnung ermitteln zu können, werden zunächst die Verteilungskoeffizienten der beiden zu trennenden Komponenten aus allen Konoden bestimmt. Trägt man diese Verteilungskoeffizienten jeweils gegen die Konzentration der zu extrahierenden Komponente in der Raffinatphase auf, so kann für jede der zu trennenden Komponenten eine Exponentialfunktion ermittelt werden (siehe Abbildung 8-9). Auf der y-Achse findet sich dann der Verteilungskoeffizient bei unendlicher Verdünnung der zu extrahierenden Komponente.

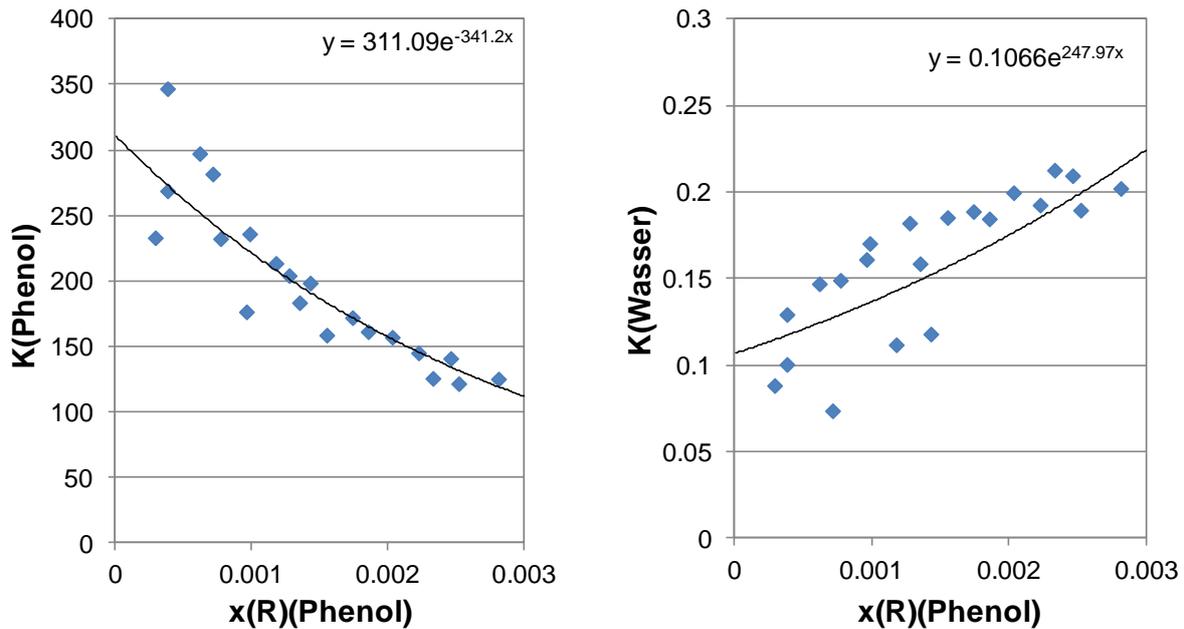


Abbildung 8-9 Experimentelle Verteilungskoeffizienten [117-120] aufgetragen gegen die Konzentration der zu extrahierenden Komponente im Raffinatstrom (298-313 K)

Mit diesen Verteilungskoeffizienten lässt sich dann der Trennfaktor bestimmen. Aus Abbildung 8-10 ist zu erkennen, dass sich der maximale Trennfaktor dabei im verdünnten Bereich der zu extrahierenden Komponente befindet.

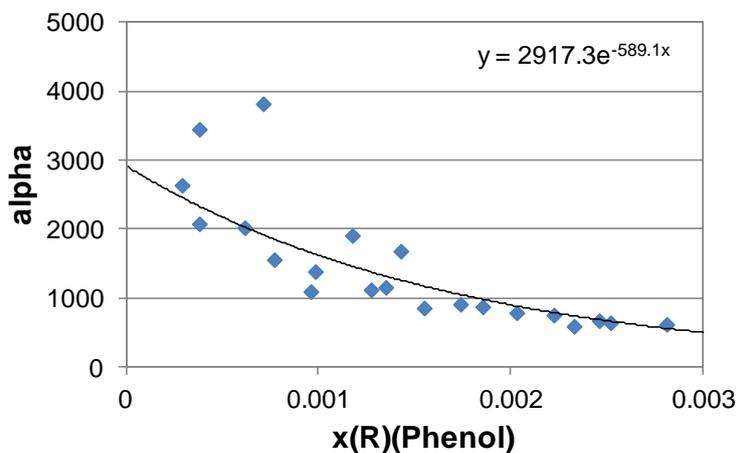


Abbildung 8-10 Experimentelle Trennfaktoren [117-120] aufgetragen gegen die Raffinatkonzentration der zu extrahierenden Komponente (298-313 K)

Für den Fall eines Lösungsmittelgemisches muss ein quaternäres LLE ausgewertet werden. Dabei wird das LLE in zehn Schichten geteilt (Abbildung 8-11), die alle eine gewisse Bandbreite an Lösungsmittelzusammensetzungen repräsentieren (z.B. Lösungsmittel(1): 0.3-0.4 und Lösungsmittel(2): 0.7-0.6). Die Konoden in den einzelnen Schichten werden dann zusammengefasst und wie beim ternären LLE ausgewertet.

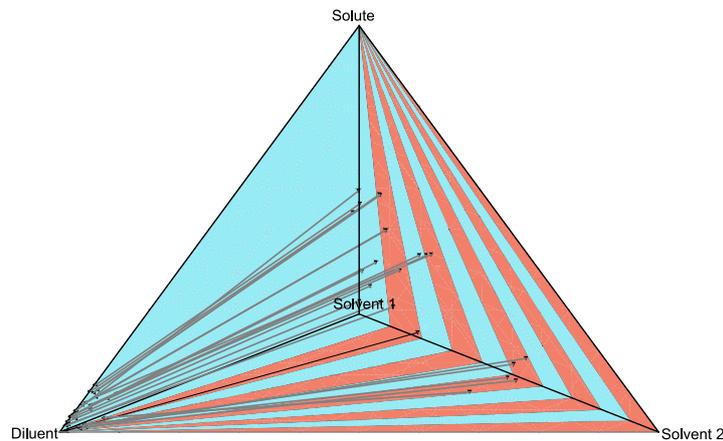


Abbildung 8-11 Einteilung eines quaternären LLE für die Auswahl von Lösungsmittelgemischen

Nach der Auswertung der experimentellen Werte der Datenbank werden die Ergebnisse in zwei getrennten Ausgaben gespeichert. Tabelle 8-10 zeigt die Auswertung der ternären und quaternären Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (Fall B).

Nr.	DDBNr. solvent 1 (5)	x(s1)	DDBNr. solvent 2	x(s2)	Classification		Distribution coefficients		Separation Factor	Problem	
					Ext/Raff	(1)	(2)	K			$\alpha_i(E)/\alpha_i(R)$
1	117 4-METHYL-2-PENTANONE	0.97	1642 1,4-DIHYDROXYBENZENE	0.03	138/	174	696.4934	0.1177	0.59E+04	0.11E+09	[] [] []
2	96 DIISOPROPYL ETHER	0.86	1642 1,4-DIHYDROXYBENZENE	0.14	138/	174	395.1438	0.0531	0.74E+04	0.56E+08	[] [] []
3	117 4-METHYL-2-PENTANONE	1.00			138/	174	440.9757	0.1419	0.31E+04	0.29E+08	[] [] []
4	285 3-PENTANONE	1.00			138/	174	368.8818	0.1733	0.21E+04	0.15E+08	[] [] []
5	80 ACETIC ACID BUTYL ESTER	1.00			138/	174	269.3753	0.1091	0.25E+04	0.11E+08	[] [] []
6	380 ACETIC ACID ISOPROPYL ESTER	1.00			138/	174	289.7592	0.1527	0.19E+04	0.93E+07	[] [] []
7	206 ACETIC ACID 3-METHYLBUTYL ESTE	1.00			138/	174	236.3445	0.0995	0.24E+04	0.86E+07	[] [] []
8	96 DIISOPROPYL ETHER	0.97	1642 1,4-DIHYDROXYBENZENE	0.03	138/	174	124.0485	0.0342	0.36E+04	0.50E+07	[] [] []
9	21 ETHYL ACETATE	1.00			138/	174	221.0255	0.2016	0.11E+04	0.35E+07	[] [] []
10	81 ACETIC ACID CYCLOHEXYL ESTER	1.00			138/	174	181.3597	0.1536	0.12E+04	0.29E+07	[] [] []
11	17 ANILINE	1.00			138/	174	145.9460	0.2672	0.55E+03	0.94E+06	[] [] []
12	451 CARBONIC ACID DIMETHYL ESTER	0.84	89 HEXANE	0.16	138/	174	90.4248	0.0891	0.10E+04	0.81E+06	[] [] []
13	136 1-PENTANOL	1.00			138/	174	151.6294	0.3483	0.44E+03	0.80E+06	[] [] []
14	30 NITROBENZENE	1.00			138/	174	46.5890	0.0189	0.25E+04	0.79E+06	[] [] []
15	451 CARBONIC ACID DIMETHYL ESTER	0.56	89 HEXANE	0.44	138/	174	54.0212	0.0284	0.19E+04	0.71E+06	[] [] []
16	451 CARBONIC ACID DIMETHYL ESTER	1.00			138/	174	95.1730	0.1285	0.74E+03	0.63E+06	[] [] []
17	161 TOLUENE	0.76	4 ACETONE	0.24	138/	174	45.1178	0.0226	0.20E+04	0.58E+06	[] [] []
18	161 TOLUENE	0.91	4 ACETONE	0.09	138/	174	33.4091	0.0132	0.25E+04	0.46E+06	[] [] []
19	161 TOLUENE	0.85	4 ACETONE	0.15	138/	174	36.3125	0.0199	0.18E+04	0.39E+06	[] [] []
20	451 CARBONIC ACID DIMETHYL ESTER	0.32	89 HEXANE	0.68	138/	174	21.3488	0.0058	0.37E+04	0.34E+06	[] [] []
21	25 ETHYLBENZENE	1.00			138/	174	13.6496	0.0023	0.59E+04	0.30E+06	[] [] []
22	161 TOLUENE	0.64	4 ACETONE	0.36	138/	174	45.5121	0.0484	0.94E+03	0.28E+06	[] [] []
23	121 ALPHA-METHYL STYRENE	1.00			138/	174	26.2615	0.0210	0.13E+04	0.17E+06	[] [] []
24	39 1-BUTANOL	1.00			138/	174	86.1273	0.4659	0.18E+03	0.14E+06	[] [] []
25	96 DIISOPROPYL ETHER	1.00			138/	174	48.8811	0.1320	0.37E+03	0.13E+06	[] [] []
26	351 ISOPROPYLBENZENE	1.00			138/	174	6.8936	0.0010	0.69E+04	0.13E+06	[] [] []
27	161 TOLUENE	0.55	4 ACETONE	0.45	138/	174	54.9451	0.1609	0.34E+03	0.12E+06	[] [] []
28	159 TETRAHYDROFURAN	1.00			138/	174	62.7932	0.4179	0.15E+03	0.71E+05	[] [] []
29	801 NONANOIC ACID	1.00			138/	174	49.0607	0.2689	0.18E+03	0.63E+05	[] [] []
30	31 BENZENE	1.00			138/	174	9.1890	0.0046	0.20E+04	0.56E+05	[] [] []
31	120 2-METHYL-1-PROPANOL	1.00			138/	174	53.5947	0.3823	0.14E+03	0.52E+05	[] [] []
32	175 M-XYLENE	0.43			138/	174	31.7733	0.1224	0.26E+03	0.45E+05	[] [] []
33	162 TRIETHYLAMINE	1.00	161 TOLUENE	0.57	138/	174	40.4561	0.2976	0.14E+03	0.34E+05	[] [] []
34	175 M-XYLENE	1.00			138/	174	36.1124	0.3145	0.11E+03	0.25E+05	[] [] []
35	4 ACETONE	1.00			138/	174	4.0139	0.4701	0.85E+01	0.31E+02	[] [] []
36	128 OCTANE	1.00			174/	138	0.6449	0.0077	0.84E+02	0.25E+02	[] [] []

Tabelle 8-10 Erste Ergebnisliste mit den Ergebnissen aus der Mehrkomponenten LLE-Auswertung auf Grundlage der DDB für die Trennung von Phenol/Wasser (300 K; ws=1;wc=1.5;wsl=3)

Wie an der Ergebnisliste zu sehen ist, lösen alle angegebenen Lösungsmittel das Phenol (DDB-Nr.:138) aus dem Wasser (DDB-Nr.:174). Die Lösungsmittel auf den Positionen 3-7 sind dabei die in der Industrie gebräuchlichen Lösungsmittel [89, 116]. Phenol löst sich dabei

deutlich besser im Lösungsmittel als im Wasser, wie sich leicht an den großen Verteilungskoeffizienten erkennen lässt. Das Wasser dagegen wird kaum aufgenommen, was zu einem sehr hohen Trennfaktor führt. Die Auswertung, die aus den Aktivitätskoeffizienten (Fall A) folgt, ist in Tabelle 8-11 dargestellt.

			Classification		Distribution coefficients		Separation factor	Problem			
			Ext/Raff		K xi(E)/xi(R)		alpha(a)	dif. low. Sep. DenD			
Nr.	DDBNr.	Solvent 1 (5)	x(s1)	(1)	(2)	(1)	(2)	K(1)/K(2)	SortK		
1	31	BENZENE	1.00	138/	174	9.1890	0.0046	0.20E+04	0.86E+00	[]	[]
2	157	TETRACHLOROMETHANE	1.00	138/	174	n.a.	n.a.	n.a.	0.49E+00	[]	[]
3	50	CYCLOHEXANE	1.00	138/	174	n.a.	n.a.	n.a.	0.18E+00	[]	[]
4	516	HEXADECANE	1.00	138/	174	n.a.	n.a.	n.a.	0.17E+00	[]	[]
5	89	HEXANE	1.00	138/	174	n.a.	n.a.	n.a.	0.12E+00	[]	[]

			Selectivities of(5).		Azeotropic information		Separation Factor		Rektifikation	
Nr.	Tm[K]	Capacity 1/gam*(1) in Solvent	(2,1) gam*(x)/gam*(y) in Solvent	Ps[kPa](5)	(1)-(5) y(5)	(2)-(5) y(5)	(1,5) xS-->1	alpha (1,5) xS-->0	(2,5) xS-->1	(2,5) xS-->0
1	278.7	0.111	0.23E+02	13.77	none	0.326	het	n.a.	n.a.	n.a.
2	250.8	0.045	0.51E+02	16.40	none	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
3	279.8	0.023	0.50E+02	14.10	n.a.	0.230	het	n.a.	n.a.	n.a.
4	291.4	0.028	0.36E+02	0.00	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
5	177.8	0.022	0.37E+02	21.77	n.a.	0.720	het	n.a.	n.a.	n.a.

Tabelle 8-11 Zweite Ergebnisliste mit den Ergebnissen der γ^∞ -Auswertung auf Grundlage der DDB für die Trennung von Phenol und Wasser (300 K; Gewichtung: ws=1; wc=1.5; wsl=3)

Es ist zu erkennen, dass nur das Benzol gleichzeitig einen experimentellen ternären LLE-Datensatz mit den zu trennenden Komponenten aufweist. Daran lässt sich zeigen, dass man mit der Betrachtung beider Datenbasen die Anzahl der geeigneten Lösungsmittel deutlich erweitern kann. Bei den azeotropen Punkten wird ebenfalls auf die Datenbank zurückgegriffen, so dass hier auch das Fehlen von Informationen durch n.a. deutlich gemacht werden muss. Sollte nur bekannt sein, dass ein Azeotrop vorhanden ist, wird statt des Molenbruchs die Abkürzung „AZD“ eingefügt. Die restlichen Teile der Ergebnisausgabe sind analog zu der Ausgabe der Vorhersagemodelle.

Es zeigt sich somit, dass der Ansatz über experimentellen Daten geeignete Lösungsmittel liefern kann, die durch belastbare experimentelle Daten gestützt werden. Für eine effiziente Auswahl ist aber das Nutzen einer sehr umfangreichen Datenbank wie der „Dortmunder Datenbank“ notwendig.

8.2 Absorption

Neben der Flüssig-Flüssig-Extraktion soll auch für die Absorption ein Programm zur Lösungsmittelauswahl erstellt werden. Physikalische Absorptionsverfahren gliedern sich dabei in zwei Schritte. Im ersten Schritt werden aus einem Gasstrom selektiv einige Gase bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken in Absorptionskolonnen vom Lösungsmittel absorbiert. Im zweiten Schritt werden diese Gase in der angeschlossenen Desorptionskolonne bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken aus dem Lösungsmittel ausgetrieben (siehe Abbildung 8-12).

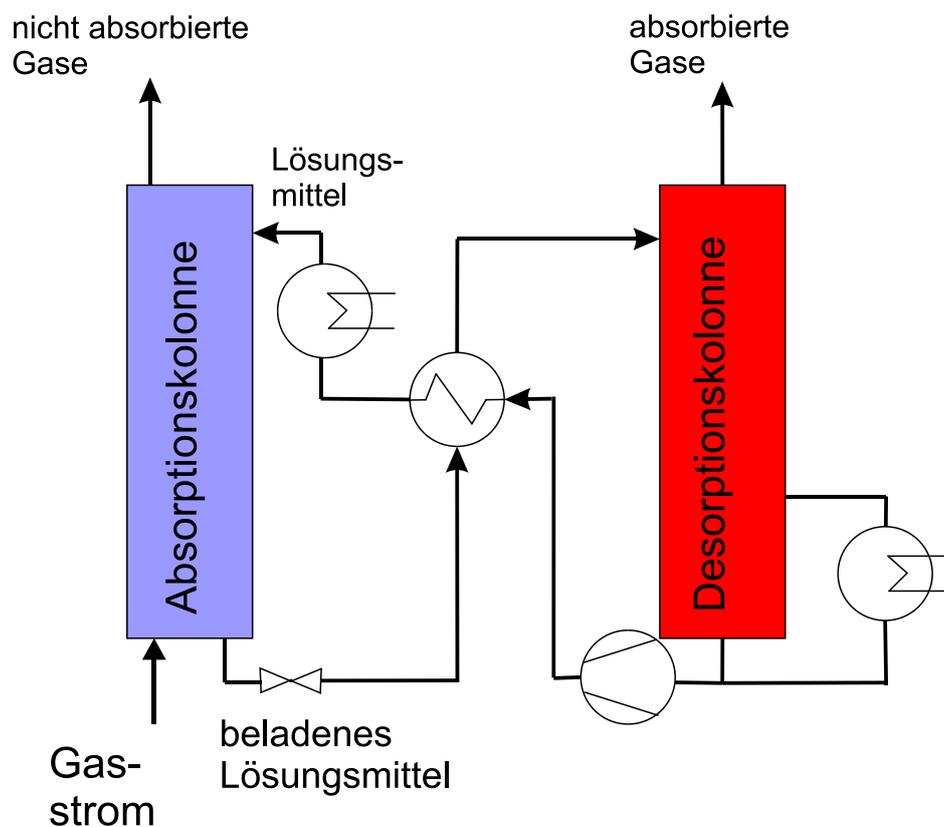


Abbildung 8-12 Schema eines Absorptionsschrittes [1](S.339)

Absorptionen können dabei nach Rousseau [121](S.340f.) generell auf drei verschiedenen Effekten basieren. Zum einen kann die Komponente nur physikalisch gelöst sein. In diesem Fall ist die Menge der gelösten Komponente proportional zum Partialdruck der Komponente in der Gasphase. Eine andere Möglichkeit ist die Bindung über eine reversible Reaktion, wie sie z.B. bei der CO_2 -Absorption mit Aminen ausgenutzt wird. Dies ermöglicht große Löslichkeiten auch bei geringem Partialdruck und das Absorptionsmittel lässt sich bei höheren Temperaturen mit einer Desorption regenerieren. Der letzte Fall ist die irreversible Reaktion, bei der die absorbierte Komponente komplett umgeformt wird. Der Vorteil besteht

darin, dass mit der Reaktion, z.B. mit der Bildung von Salzen (Absorption von CO₂ in Natronlauge), der Dampfdruck der absorbierten Komponente komplett vernachlässigt und damit das Gas zu 100% absorbiert werden kann. Der Nachteil besteht in großen Abfallmengen, falls das Absorptionsprodukt nicht weiterverwendet werden kann. Das erstellte Programm kann nur die physikalische Absorption erfassen, da es die eventuell auftretenden Reaktionen nicht vorhersagen kann. Eine Übersicht über verschiedene industriell verwendete Beispiele für die verschiedenen Absorptionsarten gibt die Tabelle 8-12, die sowohl Prozesse für die Gasreinigung als auch für die Produktgewinnung enthält.

Prozess oder Feed	Absorbierte Komponente	Lösungsmittel
Erdgase	CO ₂ , H ₂ S	Methanol (Rectisol) NMP (Purisol) Glykolether (Selexol) Sulfolan (Sulfinol)
Trocknung ASARCO-Prozess	Wasser SO ₂ CO ₂ , H ₂ S	Triethylenglykol Dimethylanilin Wasser-Diethanolamin-Lösung
Pottasche-Wäsche	CO ₂ CO ₂ , H ₂ S HCl Ammonium	K ₂ CO ₃ + Wasser NaOH Wasser Wasser
Cracken von Kohlenwasserstoffen	Ethin	DMF NMP
Prozessgemisch	Acrylnitril	Wasser
Hydrierung von Ethen	Ethanol	Wasser
Oxidation von Ethen	Ethylenoxid	Wasser

Tabelle 8-12 Absorptionsprozesse in der Industrie [89, 121, 122]

Wird also die Absorption von CO₂ aus einem Erdgasstrom betrachtet, so können nur die physikalischen Lösungsmittel aus der ersten Zeile vom Programm ermittelt werden, nicht aber die chemischen Wäschen (Amine, NaOH, ...).

8.2.1 Lösungsmittelkriterien

Für die Auswahl des am besten geeignetsten Lösungsmittels kann, ähnlich wie bei der Extraktion, ein rein auf einer Faktendatenbank basierender Ansatz, oder ein auf einem Vorhersagemodell basierender Ansatz gewählt werden. Die für die Auswahl betrachteten Größen [99](S.203)[1](S.340) sind dabei ähnlich zu denen der Extraktion (siehe Kapitel 8.1.1):

a) Kapazität

Die wichtigste Größe ist der Henrykoeffizient $H_{i,S}$, der mit beiden Ansätzen ermittelt werden kann. Er leitet sich, wie in Kapitel 2.3.6 dargestellt, aus dem Henrygesetz ab. Je größer dieser Wert ist, umso weniger Gas löst sich im Lösungsmittel. Der inverse Henrykoeffizient (Gl. 8.13) der absorbierten Komponenten liefert Informationen über die Gaslöslichkeit bzw. Kapazität C_i [121](S.344)[74].

$$C_i = \frac{1}{H_{i,S}} \quad (8.13)$$

$$S_{ij} = \frac{H_{i,S}}{H_{j,S}} \quad (8.14)$$

b) Selektivität

Die Selektivität S_{ij} lässt sich aus dem Quotient der Henrykoeffizienten der zu trennenden Komponenten im verwendeten Lösungsmittel bestimmen (Gl. 8.14) [74]. Je größer dieser Wert ist, umso besser ist die Trennleistung.

Für andere Kriterien, wie z.B. das Fluidverhalten, lässt sich wiederum die DDB heranziehen:

c) Viskosität

Eine hohe Viskosität reduziert den flüssigkeitsseitigen Stoffübergangskoeffizienten, was zu einer Verschlechterung des Stoffaustausches und damit zu einer Verlangsamung der Absorption führt [7]. Außerdem verlängert sich die Verweilzeit der Gasblasen in der Absorptionskolonne. Dies verringert den Gasdurchsatz pro Zeiteinheit, verlängert aber auch die Zeit für die Einstellung des Gleichgewichts. Bei dem Einsatz von Strahlwäschern reduziert eine hohe Viskosität zudem die Ansaugleistung des eingesetzten Ejektors [123].

d) Oberflächenspannung

Über die Größe der Oberflächenspannung lässt sich mit Hilfe der Weber-Zahl eine ungefähre Größe der Tröpfchen oder Bläschen vorhersagen [1](S.378)[11](S.12). Damit kann wiederum die Grenzfläche pro Volumeneinheit Gas berechnet werden. Eine größere Grenzfläche beschleunigt den Absorptionsprozess.

$$We = \frac{\rho v^2 L}{\sigma} \quad (8.15)$$

e) Dichte

Die Flüssigkeitsdichte ist eine wichtige Größe für die Abschätzung des Fluidverhaltens, sie geht ebenfalls in die Weber-Zahl ein.

f) Schmelzpunkt

Da in der Absorptionskolonne niedrige Temperaturen verwendet werden, sollte dieser Punkt berücksichtigt werden. Durch die Überprüfung des Schmelzpunktes lassen sich ungeeignete Lösungsmittel aussortieren und somit ein Auskristallisieren von Feststoffen an neuralgischen Punkten der Anlage verhindern.

g) Dampfdruck

Der Dampfdruck ist ein Maß für den Lösungsmittelverlust, denn je höher er ist, umso mehr wird aus der Absorptionskolonne ausgetragen. Daher sollte ein Lösungsmittel mit geringem Dampfdruck gewählt werden, oder die Absorption bei entsprechend niedrigen Temperaturen durchgeführt werden, was gleichzeitig zu einer Erhöhung der Gaslöslichkeit führt (wie z.B. beim Rectisol-Prozess (MeOH)). Da Kühlen ein sehr energieintensiver Prozess ist, muss hier in puncto Wirtschaftlichkeit eine optimale Temperatur gefunden werden.

Weitere Punkte wie die thermische und chemische Stabilität, ein geringer Preis und eine geringe Korrosivität wurden bereits bei den Lösungsmittelkriterien der Extraktion erläutert (siehe Kapitel 8.1.1). Auch die Schaumbildung kann ein Problem bei der Absorption sein.

8.2.2 Programmaufbau

Damit der Anwender das Trennproblem klassifizieren kann, wurde ein ähnliches Eingangsменю wie bei der Extraktion erstellt. Dies ist in Abbildung 8-13 aufgeführt.

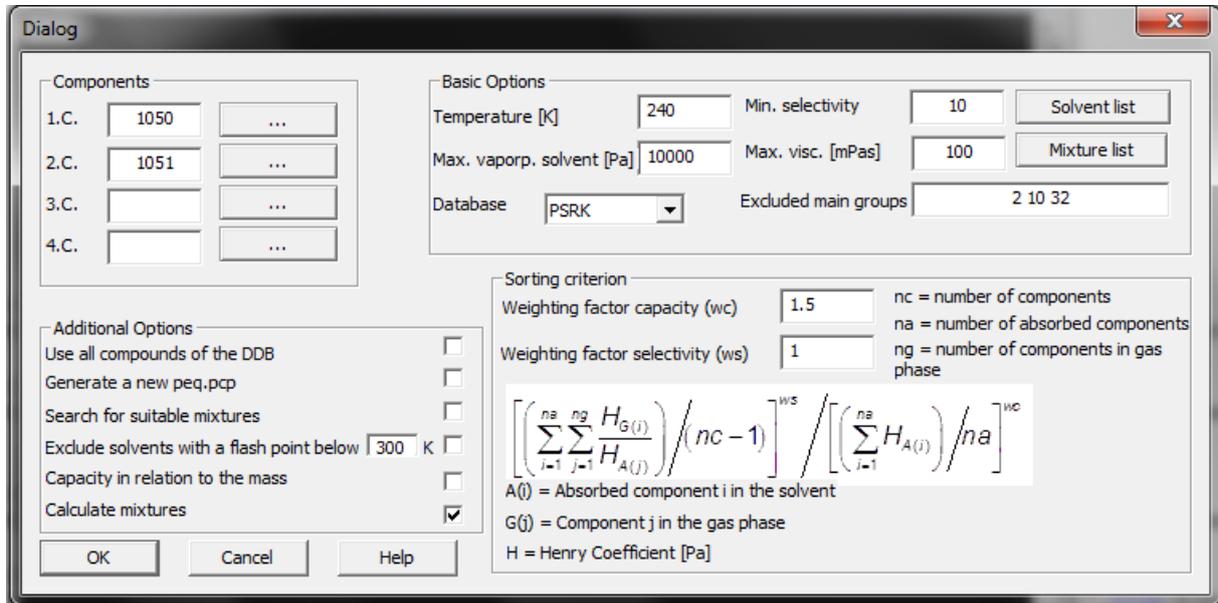


Abbildung 8-13 Eingangsменю für die Lösungsmittelauswahl bei der Absorption

Unter den „Components“ lassen sich die DDB-Nummern der Gase eintragen (hier Kohlendioxid (1050) und Methan (1051)). Sofern die DDB-Nummern nicht bekannt sind, kann über die rechtstehenden „...“-Buttons das Programm „Compound Selection“ aufgerufen werden. In den „Basic Options“ wird die Absorptionstemperatur vorgegeben. Außerdem können Grenzwerte für den Dampfdruck des Lösungsmittels, für die minimale Selektivität und die maximale Viskosität festgelegt werden. Ähnlich wie bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion sind die Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische in zwei Listen hinterlegt, die über das Menü abrufbar sind. Als Vorhersagemodell lassen sich wegen der Beteiligung von Gasen nur die Gruppenbeitragszustandsgleichungen PSRK und VTPR auswählen. Lösungsmittel mit nicht geeigneten Hauptgruppen können ausgeschlossen werden (hier Alkene(2), Aldehyde(10) und Iodverbindungen(32)). Eine weitere wählbare Datenquelle ist die experimentelle Datenbasis (GLE- und VLE-Datenbank für niedrig siedende Komponenten(HPV)). Die „Additional Options“ entsprechen dem der Flüssig-Flüssig-Extraktion, mit der Ausnahme, dass nicht auf Azeotrope geprüft werden kann. Im rechten unteren Bereich findet sich das Sortierkriterium, das sich aus dem Quotienten der Summe der Selektivitäten und der Summe der Henrykoeffizienten der absorbierten Komponenten zusammensetzt. Die Selektivität und die Kapazität lassen sich dabei über die Parameter w_s

und w_c gewichten (n_c = Anzahl der Komponenten; n_a = Anzahl der absorbierten Komponenten; n_g = Anzahl der zurückbleibenden Komponenten im Gasstrom).

$$\left[\sum_{i=1}^{n_a} \sum_{j=1}^{n_g} \frac{H_{G(i)}}{H_{A(j)}} / (n_c - 1) \right]^{w_s} / \left[\sum_{j=1}^{n_a} H_{A(j)} / n_a \right]^{w_c} = \text{SortK} \quad (8.16)$$

Der allgemeine Aufbau des auf Vorhersagemodellen basierenden Ansatzes findet sich in Abbildung 8-14. Im Anschluss an die Speicherung der Vorgaben aus der Eingabe erfolgt das Einlesen der Reinstoffeigenschaften wie Oberflächenspannungen, Viskositäten, Dichten, die Schmelzpunkte und die Inkrementierung. Nachdem die Reinstoffeigenschaften der zu trennenden Komponenten bestimmt wurden wird die Lösungsmittelliste eingelesen. Danach folgen die eigentlichen Berechnungen. Diese werden für jedes Reinstofflösungsmittel zunächst einzeln durchgeführt. Als erstes erfolgt die Bestimmung und Überprüfung der Reinstoffeigenschaften des Lösungsmittels. Sollte hier z.B. der Dampfdruck des Absorptionsmittels zu hoch sein, so wird jede weitere Berechnung eingestellt und das Lösungsmittel ausgeschlossen. Dann wird für jedes zu trennende Gas der Henrykoeffizient im entsprechenden Lösungsmittel bestimmt. Mit diesen lassen sich die Selektivitäten berechnen. Dabei muss zumindest eine der Selektivitäten den vorgegebenen Grenzwert erfüllen. Mit den Selektivitäten lässt sich bestimmen welche Gase im Vergleich zu den anderen am besten absorbiert werden. Abschließend wird das Sortierkriterium bestimmt und die Ergebnisse der geeigneten Lösungsmittel zwischengespeichert. Aus den ermittelten Reinstoffen lassen sich im Anschluss verschiedene Lösungsmittelgemische bestimmen, indem die vorläufig besten mit den selektivsten kombiniert werden. Für jede Kombination wird nun der gesamte Konzentrationsbereich getestet. Nachdem mit Hilfe der Kapazitäten und Selektivitäten die Konzentration ermittelt wurde, die sich nach dem Sortierkriterium am besten für das Trennproblem eignet, erfolgt die Bestimmung und Überprüfung der Eigenschaften des Lösungsmittelgemisches. Die Mischungsregeln lassen sich dabei aus Tabelle 8-3 entnehmen.

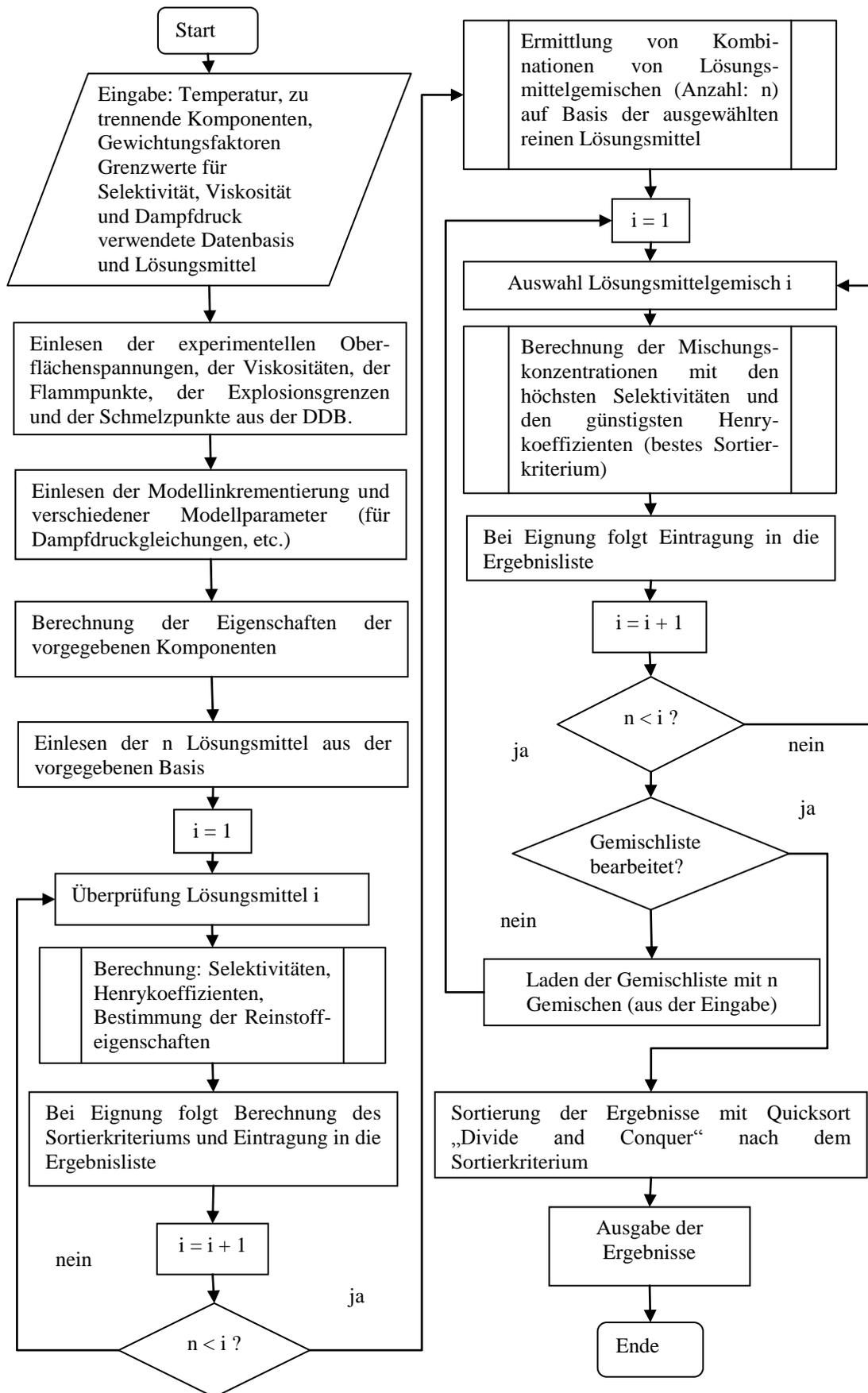


Abbildung 8-14 Flussdiagramm für den allgemeinen Aufbau der Absorption bei der Nutzung von Modellen

Lösungsmittelauswahl

Danach erfolgt die Zwischenspeicherung der Ergebnisse der geeigneten Lösungsmittel. Die gleichen Berechnungen lassen sich im Anschluss mit den Lösungsmittelgemischen aus der Eingabeliste durchführen. Am Ende werden die gesamten Ergebnisse dann nach dem Sortierkriterium sortiert und in einer Textdatei ausgegeben. Diese ist in Tabelle 8-13 wiedergegeben.

Nr.	DDBNr.Solvent 1 (5)	x	DDBNr.Solvent 2	x	Absorbed/					Henry[MPa]			Selekt
					(1)	(2)	Tm[K]	Ps[kPa]	d[g/cm³]	(1)	(2)	(2)/(1)	
1	3 ACETONITRILE	0.67	4 ACETONE	0.33	1050/	1051	90.6	0.6	0.842	0.42	62.92	148.65	0.54E+03
2	292 METHYL FORMATE	1.00			1050/	1051	174.1	4.0	1.047	0.39	46.78	119.68	0.49E+03
3	16 FORMIC ACID ETHYL ESTER	1.00			1050/	1051	194.0	1.3	0.986	0.40	32.81	81.87	0.32E+03
4	21 ETHYL ACETATE	0.61	3 ACETONITRILE	0.39	1050/	1051	90.6	0.4	0.928	0.43	28.53	66.94	0.24E+03
5	448 DIETHYLENE GLYCOL MONOMETHYL E	1.00			1050/	1051	197.1	0.0	1.073	0.54	42.81	79.87	0.20E+03
6	288 FORMIC ACID BUTYL ESTER	1.00			1050/	1051	181.2	0.1	0.943	0.45	24.26	53.93	0.18E+03
7	58 FORMIC ACID ISOPENTYL ESTER	1.00			1050/	1051	179.6	0.0	n.a	0.47	21.91	46.58	0.14E+03
8	524 DIETHYLENE GLYCOL MONOPROPYL E	1.00			1050/	1051	0.0	0.0	n.a	0.62	27.64	44.92	0.93E+02
9	404 DIETHYLENE GLYCOL MONOBUTYL ET	1.00			1050/	1051	205.1	0.0	1.002	0.63	25.14	39.81	0.79E+02
10	144 PYRIDINE	1.00			1050/	1051	231.4	0.0	1.035	1.02	78.30	76.57	0.74E+02
11	68 1,2-DICHLOROETHANE	0.83	159 TETRAHYDROFURAN	0.17	1050/	1051	90.6	0.8	1.261	0.93	48.49	52.27	0.58E+02
12	159 TETRAHYDROFURAN	1.00			1050/	1051	164.8	0.8	0.939	0.65	18.16	27.83	0.53E+02
13	956 BUTANENITRILE	1.00			1050/	1051	161.0	0.0	0.837	0.77	26.87	35.03	0.52E+02
14	326 PROPIONITRILE	1.00			1050/	1051	180.3	0.1	0.831	0.88	35.44	40.38	0.49E+02
15	294 2-METHYLTETRAHYDROFURAN	1.00			1050/	1051	136.0	0.4	n.a	0.65	15.63	23.93	0.45E+02
16	3 ACETONITRILE	1.00			1050/	1051	229.3	0.4	0.836	1.29	83.31	64.65	0.44E+02
17	822 METHYL TERT-BUTYL ETHER (MTBE)	1.00			1050/	1051	164.1	1.6	0.793	0.61	12.36	20.29	0.43E+02
18	876 METHYL TERT-AMYL ETHER (TAME)	1.00			1050/	1051	0.0	0.3	0.821	0.67	12.55	18.67	0.34E+02
19	1394 ETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHE	1.00			1050/	1051	211.4	0.0	1.032	0.99	29.28	29.51	0.30E+02
20	12 DIETHYL ETHER	1.00			1050/	1051	156.8	4.0	0.771	0.74	12.64	17.17	0.27E+02
21	82 METHYL ACETATE	1.00			1050/	1051	175.0	1.0	1.000	1.13	33.43	29.50	0.24E+02
22	68 1,2-DICHLOROETHANE	1.00			1050/	1051	237.6	0.3	1.329	1.62	75.56	46.77	0.23E+02
23	21 ETHYL ACETATE	1.00			1050/	1051	189.6	0.3	0.959	1.15	26.66	23.22	0.19E+02
24	18 METHOXYBENZENE	1.00			1050/	1051	235.6	0.0	1.042	1.25	31.26	24.97	0.18E+02
25	338 DI-N-PROPYL ETHER	1.00			1050/	1051	147.1	0.2	0.793	0.90	12.67	14.11	0.17E+02
26	380 ACETIC ACID ISOPROPYL ESTER	1.00			1050/	1051	199.7	0.2	0.931	1.13	21.81	19.26	0.16E+02
27	238 ACETIC ACID PROPYL ESTER	1.00			1050/	1051	178.0	0.1	0.942	1.20	23.52	19.60	0.15E+02
28	4 ACETONE	1.00			1050/	1051	178.3	1.2	0.850	1.47	38.74	26.29	0.15E+02
29	625 GAMMA-BUTYROLACTONE	1.00			1050/	1051	229.8	0.0	1.172	1.70	51.78	30.53	0.14E+02
30	38 2-BUTOXYETHANOL	1.00			1050/	1051	203.1	0.0	0.943	1.35	27.77	20.62	0.13E+02
31	373 ACETIC ACID ISOBUTYL ESTER	1.00			1050/	1051	174.3	0.0	0.922	1.21	20.66	17.02	0.13E+02
32	1367 SEC-BUTYL ACETATE	1.00			1050/	1051	174.1	0.0	0.925	1.24	21.34	17.15	0.12E+02
33	80 ACETIC ACID BUTYL ESTER	1.00			1050/	1051	199.7	0.0	0.934	1.26	21.56	17.15	0.12E+02
34	115 DIACETONE ALCOHOL	1.00			1050/	1051	228.9	0.0	0.983	1.48	32.16	21.69	0.12E+02
35	400 METHYL PROPANOATE	1.00			1050/	1051	185.7	0.3	0.973	1.31	23.53	17.96	0.12E+02
36	399 PROPANAL	1.00			1050/	1051	193.0	1.9	0.855	1.50	32.67	21.72	0.12E+02
37	2255 1-METHOXY-2-PROPANOL	1.00			1050/	1051	176.5	0.0	0.986	1.50	31.94	21.26	0.12E+02
38	273 2-ETHOXYETHANOL	1.00			1050/	1051	203.1	0.0	0.984	1.72	44.34	25.84	0.11E+02
39	416 ACETIC ACID PENTYL ESTER	1.00			1050/	1051	202.3	0.0	0.924	1.30	19.92	15.34	0.10E+02
40	113 2-METHOXYETHANOL	1.00			1050/	1051	188.1	0.0	1.023	2.07	63.67	30.74	0.10E+02
41	40 2-BUTANONE	1.00			1050/	1051	186.5	0.4	0.861	1.46	26.26	18.05	0.10E+02
42	205 PROPANOIC ACID ETHYL ESTER	1.00			1050/	1051	199.2	0.1	0.944	1.36	21.00	15.48	0.98E+01
43	720 METHYL BUTANOATE	1.00			1050/	1051	188.4	0.1	0.950	1.37	21.27	15.53	0.97E+01
44	72 N,N-DIMETHYLFORMAMIDE (DMF)	1.00			1050/	1051	212.1	0.0	0.996	2.28	73.91	32.39	0.94E+01
45	557 4-METHYL-3-PENTEN-2-ONE	1.00			1050/	1051	226.7	0.0	0.903	1.40	20.88	14.97	0.91E+01
46	313 BUTYRALDEHYDE	1.00			1050/	1051	176.8	0.3	0.852	1.61	28.29	17.61	0.87E+01
47	430 METHYL ISOPROPYL KETONE	1.00			1050/	1051	181.0	0.2	0.859	1.43	20.17	14.08	0.82E+01
48	432 PROPANOIC ACID PROPYL ESTER	1.00			1050/	1051	197.3	0.0	0.933	1.42	19.58	13.81	0.82E+01
49	137 2-PENTANONE	1.00			1050/	1051	196.2	0.1	0.857	1.47	20.82	14.15	0.79E+01
50	612 OCTYL ACETATE	1.00			1050/	1051	180.1	0.0	0.912	1.46	17.66	12.13	0.69E+01
51	207 PROPANOIC ACID BUTYL ESTER	1.00			1050/	1051	183.6	0.0	0.924	1.51	19.12	12.65	0.68E+01
52	117 4-METHYL-2-PENTANONE	1.00			1050/	1051	189.1	0.0	0.846	1.49	17.79	11.91	0.65E+01
53	616 2-HEXANONE	1.00			1050/	1051	216.2	0.0	0.858	1.51	18.03	11.92	0.64E+01
54	92 2-HEPTANONE	1.00			1050/	1051	237.6	0.0	0.860	1.56	16.34	10.47	0.54E+01
55	285 3-PENTANONE	1.00			1050/	1051	234.1	0.1	0.865	1.62	16.83	10.39	0.50E+01
56	332 1-CHLOROPROPANE	1.00			1050/	1051	150.8	2.3	0.953	1.95	22.03	11.30	0.41E+01
57	110 METHANOL	1.00			1050/	1051	175.2	0.4	0.842	3.65	64.93	17.80	0.26E+01
58	14 2-PROPEN-1-OL	1.00			1050/	1051	144.0	0.0	0.901	3.67	40.14	10.94	0.16E+01

Tabelle 8-13 Mit PSRK ausgewählte Lösungsmittel für die Trennung von Kohlendioxid und Methan (Selektivität >10; T=240 K; Kriterien siehe Abbildung 8-13)

Als Beispiel für die Ausgabe wurde die Abtrennung von Kohlendioxid aus Methan gewählt. Alle Lösungsmittel würden dabei das Kohlendioxid absorbieren. Die Ergebnisliste ist zunächst nach der Eignung der Lösungsmittel für das vorgegebene Trennproblem sortiert. In der ersten Spalte befinden sich die DDB-Nummer und die Namen der Lösungsmittel sowie ihr Anteil im Lösungsmittelgemisch. Danach werden die absorbierten Komponenten genannt (links des Querstriches). Die Nummerierung aus der Tabellenüberschrift dieser Spalte wird für die Zuordnung der anderen Werte genutzt. Anschließend werden der Schmelzpunkt, der Dampfdruck und die Dichte des Lösungsmittels ausgegeben. Die Ergebnisliste schließt mit der Angabe der Henrykoeffizienten, den Selektivitäten und dem Sortierkriterium. Im zweiten nicht aufgeführten Teil werden wie bei der Extraktion die Oberflächenspannungen, Viskositäten, Flammpunkte und Explosionsgrenzen ausgegeben.

Lösungsmittelauswahl

Ein weiteres Beispiel für eine Trennung durch Absorption ist die Aufbereitung der C₂-Fraktion. Darin sind in der Regel Ethan, Ethen und Ethin enthalten. Bei der Trennung soll das Ethin durch Absorption von den beiden anderen Komponenten abgetrennt werden. Dies geschieht in der Regel bei Temperaturen von bis zu -74°C [124]. Für die Lösungsmittelauswahl wurde eine Temperatur von 250 K gewählt. Die dabei ausgewählten Lösungsmittel finden sich in Tabelle 8-14.

Name	DDB-Nr.	Formula	CAS-Nr.	Mw[g/mo]	Ps[kPa]	d[g/cm ³]	vis[mPas]	SFT[mN/m]	F1.P[K]
ETHYNE	1064	C2H2	74-86-2	26.0	4929.	0.366	1.020	1.020	
ETHANE	1054	C2H6	74-84-0	30.0	4077.	0.304	9.279	0.280	
ETHYLENE	1053	C2H4	74-85-1	28.0	6891.	NaN	1.027	1.027	

Nr.	DDBNr.	solvent	1 (5)	Absorbed/			Henry[MPa]			selek		sortK			
				x	(1)	(2)	(3)	Tm[K]	Ps[kPa]	d[g/cm ³]	(1)		(2)	(3)	(2)/(1)
1	75	1,4-DIOXANE	1.00	1064/	1054	1053	284.8	5.7	1.026	1.69	9.50	9.65	5.62	5.71	0.26E+01
2	1394	ETHYLENE GLYCOL MONOETHYL ETHE	1.00	1064/	1053	1054	211.4	0.3	0.967	1.56	6.90	7.45	4.42	4.78	0.24E+01
3	18	METHOXYBENZENE	1.00	1064/	1054	1053	235.6	0.6	0.989	2.32	9.58	10.41	4.14	4.50	0.12E+01
4	284	N-METHYL-2-PYRROLIDONE	1.00	1064/	1053	1054	249.7	0.1	1.025	2.72	11.40	16.38	4.19	6.02	0.11E+01
5	115	DIACETONE ALCOHOL	1.00	1064/	1054	1053	228.9	0.3	0.933	2.41	9.52	10.35	3.95	4.29	0.11E+01
6	372	ACETOPHENONE	1.00	1064/	1053	1054	292.9	0.1	1.022	2.67	10.95	11.04	4.10	4.14	0.95E+00
7	72	N,N-DIMETHYLFORMAMIDE (DMF)	1.00	1064/	1053	1054	212.1	0.6	0.943	3.77	17.01	18.07	4.52	4.80	0.64E+00
8	151	DIMETHYL SULFOXIDE	1.00	1064/	1053	1054	291.7	0.1	1.094	4.72	23.35	35.81	4.95	7.60	0.61E+00

Dynamic Viscosity, Surface tension and Flash points of the pure compounds

NR.	Dynamic Viscosity		Surface tension		Flash point		Explosion range	
	T[K]	Vis[mPas]	T[K]	SFT[mN/m]	F1.P[K]	V[%]	solvent	
1	298.15	1.1	298.15	32.9	284.15	1.90	22.50	
2	293.15	1.4	298.15	28.7	324.15	1.20	10.70	
3	299.25	1.2	298.15	34.6	314.15	1.20	n.a.	
4	298.15	1.7	298.15	40.8	359.15	1.30	9.50	
5	298.15	2.9	293.15	31.0	331.15	1.30	6.90	
6	298.15	1.6	298.15	38.8	350.15	1.10	n.a.	
7	298.15	0.8	298.15	34.0	331.15	2.20	16.00	
8	298.15	1.8	298.15	42.5	361.15	1.80	n.a.	

Tabelle 8-14 Mit PSRK ausgewählte Lösungsmittel für die Absorption von Ethin (250 K)

Die Liste zeigt, dass alle ausgewählten Lösungsmittel das Ethin absorbieren und somit das Ethin selektiv vom Ethen und Ethan abtrennen. Unter den Lösungsmitteln finden sich unter anderem auch DMF (Position 7) und NMP (Position 4), welche nach Haehn [122] die gängigen Lösungsmittel sind. Das Beispiel zeigt, dass auch ternäre Systeme betrachtet werden können.

Im Falle des rein auf der Faktendatenbank basierenden Ansatzes geht das Programm deutlich anders vor. In diesem Fall können nur binäre Trennprobleme betrachtet werden. Abbildung 8-15 zeigt das Flussdiagramm. Zunächst werden nach der Eingabe alle experimentellen Gaslöslichkeitsdaten herangezogen, die die zu trennenden Komponenten enthalten. Da für die Gaslöslichkeiten sehr viele unterschiedliche Einheiten existieren, muss jeder Datenpunkt in Henrykoeffizienten umgewandelt werden. Gleichzeitig wird überprüft, bei welchem Lösungsmittel Daten für beide Komponenten existieren, denn nur in diesem Fall kann die Selektivität berechnet werden. Nach dem Sammeln der Gaslöslichkeiten werden fehlende Werte, falls möglich, mit Henrykoeffizienten aus der VLE-Datenbank für niedrig siedende Verbindungen ergänzt. Aus den gesammelten Daten lässt sich bei Vorhandensein von genügend Datenpunkten über eine lineare Regression der Henrykoeffizient bei der

entsprechenden Temperatur ermitteln. Danach erfolgt die Berechnung analog zu der Berechnung des vorherigen Ansatzes für alle Substanzen, bei denen für beide zu trennenden Komponenten Informationen vorhanden sind. Im Anschluss werden die Reinstoffeigenschaften ermittelt und die Ergebnisse der geeigneten Lösungsmittel abgespeichert. Am Ende werden sie wie bei den anderen Ansätzen nach dem Sortierkriterium geordnet und ausgegeben.

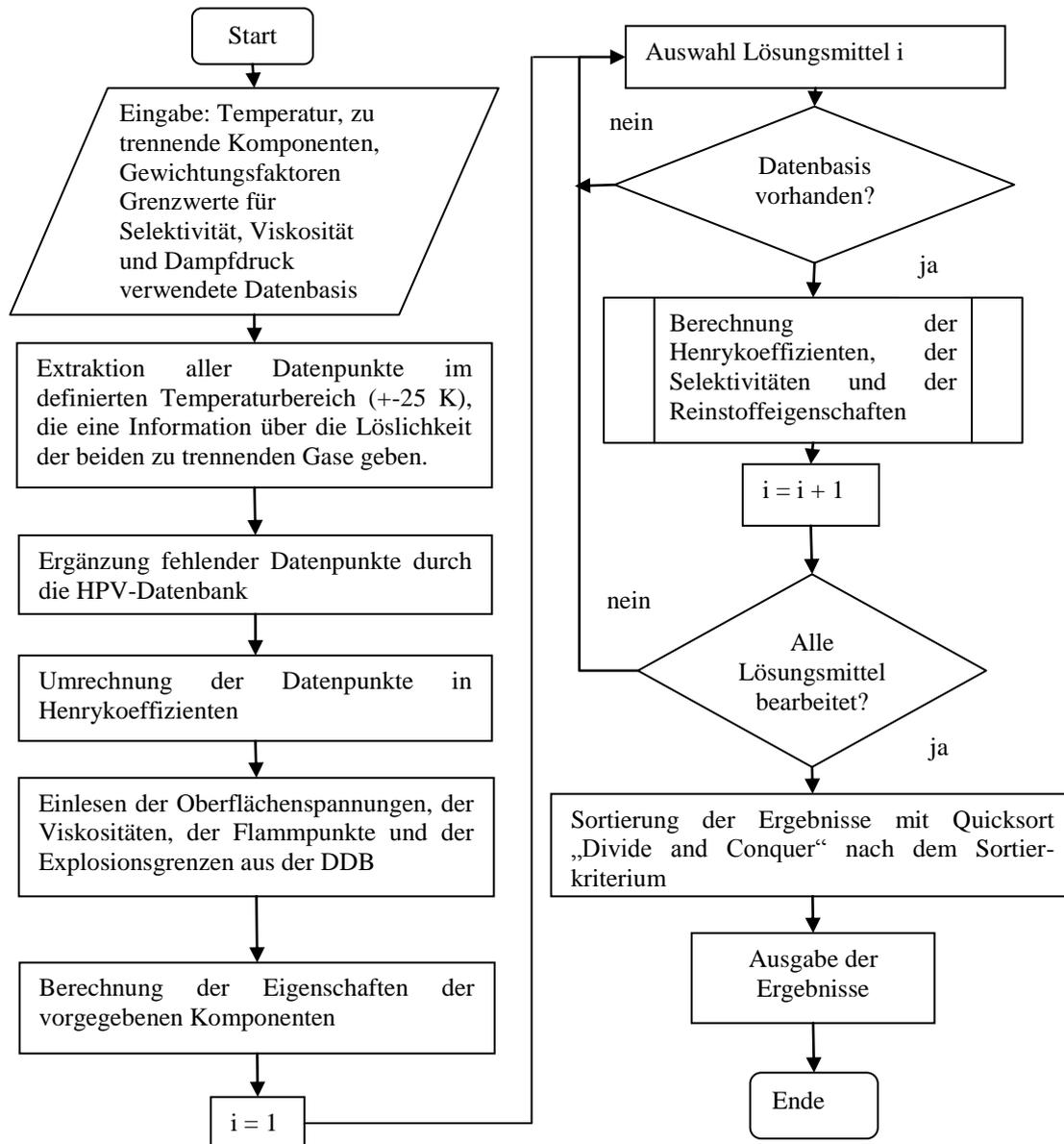


Abbildung 8-15 Flussdiagramm für die Suche nach Lösungsmitteln für die Absorption mit Hilfe von experimentellen Daten

Tabelle 8-15 zeigt, dass für die Abtrennung von CO₂ aus Methan über diesen Ansatz alle relevanten physikalischen Absorptionsmittel, wie z.B. NMP oder Methanol [1] erhalten werden.

Lösungsmittelauswahl

Name	DDB-Nr.	Formula	CAS-Nr.	MW[g/mol]	Ps[kPa]	d[g/cm ³]	Vis[mPas]	SFT[mN/m]	F1.P[K]
CARBON DIOXIDE	1050	CO2	124-38-9	44.0	1772.	1.04	1.256	9.26	
METHANE	1051	CH4	74-82-8	16.0	10517	NaN	9.530	9.670	

Nr.	DDBNr.	Solvent 1 (5)	x	Absorbed/				Henry[MPa]		Selek		
				(1)	(2)	Tm[K]	Ps[kPa]	d[g/cm ³]	(1)	(2)	(2)/(1)	SortK
1	284	N-METHYL-2-PYRROLIDONE	1.00	1050/	1051	249.7	0.0	1.064	1.95	96.68	49.60	0.18E+02
2	137	2-PENTANONE	1.00	1050/	1051	196.2	0.2	0.848	1.45	35.98	24.88	0.14E+02
3	72	N,N-DIMETHYLFORMAMIDE (DMF)	1.00	1050/	1051	212.1	0.0	0.988	2.20	92.11	41.85	0.13E+02
4	40	2-BUTANONE	1.00	1050/	1051	186.5	0.7	0.850	1.59	38.60	24.34	0.12E+02
5	285	3-PENTANONE	1.00	1050/	1051	234.1	0.2	0.856	1.69	33.55	19.80	0.90E+01
6	287	4-HEPTANONE	1.00	1050/	1051	240.1	0.0	0.845	1.88	26.12	13.91	0.54E+01
7	161	TOLUENE	1.00	1050/	1051	178.2	0.2	0.907	3.13	47.19	15.10	0.27E+01
8	241	CYCLOPENTANONE	1.00	1050/	1051	221.2	0.1	0.990	3.68	64.54	17.52	0.25E+01
9	110	METHANOL	1.00	1050/	1051	175.2	0.8	0.833	4.88	83.63	17.12	0.16E+01
10	1039	DIETHOXYMETHANE	1.00	1050/	1051	206.6	0.5	n.a	2.78	19.73	7.11	0.15E+01
11	1086	2,2,2-TRIFLUOROETHANOL	1.00	1050/	1051	229.6	0.3	n.a	4.83	76.77	15.89	0.15E+01
12	120	2-METHYL-1-PROPANOL	1.00	1050/	1051	165.2	0.0	0.836	5.52	42.72	7.74	0.60E+00
13	447	CHLOROCYCLOHEXANE	1.00	1050/	1051	230.1	0.0	n.a	5.68	35.27	6.21	0.46E+00
14	2898	2,6-DIMETHYLCYCLOHEXANONE	1.00	1050/	1051	n.a	0.0	n.a	7.59	68.47	9.02	0.43E+00
15	1144	BROMOCYCLOHEXANE	1.00	1050/	1051	n.a	0.0	n.a	6.87	41.30	6.02	0.33E+00
16	39	1-BUTANOL	1.00	1050/	1051	183.3	0.0	0.844	8.25	46.86	5.68	0.24E+00

Dynamic viscosity, Surface tension and Flash points of the pure compounds

NR.	Dynamic viscosity		Surface tension		Flash point	Explosion range	
	T[K]	Vis[mPas]	T[K]	SFT[mN/m]	F1.P[K]	V[%]	solvent
1	248.65	7.5	277.84	42.6	359.15	1.30	9.50
2	n.a.	n.a.	252.65	28.3	280.15	1.50	8.20
3	238.15	2.4	277.85	38.2	331.15	2.20	16.00
4	248.45	0.7	273.15	26.0	263.15	1.50	12.60
5	n.a.	n.a.	273.15	26.0	285.15	n.a.	n.a.
6	n.a.	n.a.	289.35	25.8	307.15	1.00	n.a.
7	250.00	1.1	247.42	34.2	279.15	1.10	7.80
8	n.a.	n.a.	288.15	34.4	299.15	n.a.	n.a.
9	248.15	1.2	250.60	26.3	282.15	6.00	50.00
10	n.a.	n.a.	288.15	21.7	268.15	1.50	n.a.
11	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	302.15	8.40	28.80
12	245.62	26.7	261.15	25.5	300.15	1.70	11.00
13	n.a.	n.a.	289.05	32.2	305.15	n.a.	n.a.
14	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
15	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
16	243.00	14.1	248.15	28.1	308.15	1.70	n.a.

Tabelle 8-15 Lösungsmittelauswahl mit Hilfe von experimentellen Daten für die Trennung von Kohlendioxid und Methan durch Absorption bei 250 K

Abschließend ist festzustellen, dass das Programm für die gewählten Trennprobleme sowohl über die Vorhersagemodelle als auch über die experimentelle Datenbasis geeignete Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische für die physikalische Absorption ermitteln kann. Dabei zeigen die Beispiele, dass für bereits industriell eingesetzte Trennprozesse die verwendeten Lösungsmittel ermittelt werden können.

9 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines hochentwickelten Softwarepakets für die Lösungsmittelauswahl bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion und der Absorption. Dabei sollte die Software sowohl die Informationen aus der Faktendatenbank DDB als auch die berechneten Werte von Vorhersagemodellen nutzen. Als besonders vielversprechendes Vorhersagemodell stellte sich dabei VTPR heraus, da diese Gruppenbeitragszustandsgleichung im Gegensatz zu g^E -Modellen wie mod. UNIFAC (Do) auch das Verhalten von Systemen mit überkritischen Komponenten und auch weitere wichtige thermodynamische Eigenschaften (Enthalpie, Entropie,...) vorhersagen kann. Das VTPR-Modell besitzt für eine umfangreiche Lösungsmittelsuche aber bisher nur eine sehr begrenzte Parametermatrix. Daher war ein weiterer Aspekt dieser Arbeit, die Parametermatrix des VTPR-Modells zu erweitern.

Die Verwendung der umfangreichen mod. UNIFAC (Do)-Matrix für das VTPR-Modell über den VGTPR-Ansatz führte aber nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Es konnten zwar ternäre und quaternäre Systeme zuverlässig vorhergesagt werden, doch die Vorhersage von Systemen mit überkritischen Komponenten lieferte schlechte Resultate. Asymmetrische Systeme waren kaum vorhersagbar. Dies gilt auch für Systeme, die keine Gruppenwechselwirkungsparameter benötigen wie z.B. Alkan-Alkan-Systeme.

Deshalb wurde die Parameter-Matrix des VTPR-Modells systematisch erweitert. Die Parameter für 53 Gruppenkombinationen bauen dabei auf den schon erstellten Parametern vorangegangener Arbeiten auf. Für die Anpassungen wurden, ergänzend zu den Daten aus der DDB, 22 h^E Datensätze mit einem isothermen Durchflusskalorimeter und 72 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit einem Dilutor vermessen. Im Vergleich mit den anderen Modellen zeigte sich, dass alle angepassten VTPR-Parameter Ergebnisse auf dem Niveau von mod. UNIFAC (Do) und bessere Ergebnisse als PSRK und VTPR mit alten Parametern liefern.

Für die Evaluation der Fähigkeit von VTPR Dichten und Gemischdichten vorherzusagen, die z.B. für die Bestimmung der Dichtedifferenz bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion benötigt werden, wurden ca. 22000 temperatur- und druckabhängige Dichten mit einem Biegeschwinger in einem Temperaturbereich von 278 bis 443 K und bis zu Drücken von 130 MPa vermessen. Der in der vorangegangenen Diplomarbeit erstellte Messaufbau für die Dichte-

messung wurde für diesen Zweck umfangreich modifiziert, um noch zuverlässigere Messungen zu ermöglichen. Neben einer verbesserten Abschirmung gegen Sonnenlicht und Wärmeverlust wurde die Anlage mit Bauteilen ergänzt, die eine federnde Wirkung besitzen und so die auftretenden thermischen Spannungen ausgleichen können. Es wurde eine hochgenaue Kalibrierung durchgeführt. Die hohe Qualität der Dichtemessung konnte durch die Messung von Testsystemen sichergestellt werden. Für die anschließenden Messungen wurden als Beispiele verschiedene Lösungsmittel mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen ausgewählt. Dabei zeigte sich in einem Vergleich mit den von VTPR vorhergesagten Dichten, dass die Vorhersage gerade im Temperaturbereich der Stützstelle des Peneloux-Parameters ($T_r = 0.7$) mit einer Abweichung von ca. 1% zufriedenstellend ist. Größere Abweichungen zeigten sich im Bereich des kritischen Punktes, was aber durch den hohen Dichtegradienten in diesem Bereich akzeptabel ist. Auch die Ermittlung der Gemischdichten war zuverlässig. Die Vorhersage der Exzessvolumina besaß zwar bei einigen Systemen eine sichtbare Abweichung. Dies ist aber normal, da das Exzessvolumen nur ca. 1-2% des Gemischvolumens ausmacht, der Dichtefehler aber bei der Berechnung komplett übernommen wird. Das Vorzeichen und die Größenordnung der Exzessvolumina wurden aber genauso wie die Lage ihrer Extrema gut wiedergegeben.

Das Programmpaket für die Lösungsmittelauswahl nutzt als Grundlage für die Auswahl sowohl die in der Faktendatenbank DDB gespeicherten experimentellen Daten als auch verschiedene Vorhersagemodelle, da sich beide Ansätze mit ihren jeweiligen Stärken ergänzen. Die dabei erhaltenen Werte gehen für die Auswahl entweder in das spezifische Auswahlkriterium des Trennprozesses ein oder sie dienen der Überprüfung von Grenzwerten, wie Schmelzpunkte, Viskosität,... Sollten die Grenzwerte nicht eingehalten werden, führt dies zu einem Ausschluss des betrachteten Lösungsmittels. Bei der Extraktion sind die Modelle UNIFAC und mod. UNIFAC (Do) mit ihrer großen Parametermatrix die Modelle der Wahl. Fehlen die benötigten Parameter, kann auch COSMO-RS(Ol.) verwendet werden. Weiterhin wurde das in dieser Arbeit weiterentwickelte VTPR-Modell verwendet, das neben der sehr guten Vorhersagequalität auch die Druckberücksichtigung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte ermöglicht. Bei der Absorption können wegen der Beteiligung von Gasen nur die Gruppenbeitragszustandsgleichungen VTPR und PSRK genutzt werden. Für beide Trennverfahren kann das Programm nicht nur nach reinen Lösungsmitteln sondern auch nach geeigneten Lösungsmittelgemischen suchen. Diese kann das Programm entweder auf Basis

der Ergebnisse der reinen Lösungsmittel oder durch die Vorgabe einer Liste mit Lösungsmittelgemischen durch den Anwender erhalten.

Bei der Extraktion wurden geeignete Lösungsmittel bei den modellbasierten Ansätzen über die Verteilungskoeffizienten und die Trennfaktoren der Komponenten ermittelt. Auch der Lösungsmittelverlust kann dabei berücksichtigt werden. Gleichzeitig können Werte wie Dampfdruck, Trennfaktoren und eventuelles azeotropes Verhalten für die angeschlossene Rektifikation bei der Lösungsmittelauswahl berücksichtigt werden. Für die Beurteilung des Fluidverhaltens im Extraktor können mit dem Programm auch Dichteunterschiede der zwei flüssigen Phasen, die Oberflächenspannung und die Viskosität erhalten werden. Außerdem werden für sicherheitstechnische Überlegungen der Flammpunkt und die Explosionsgrenzen mit ausgegeben. Bei der Lösungsmittelauswahl mit der Hilfe von experimentellen Datensätzen wurden zwei unterschiedliche Vorgehensweisen für die Suche nach Lösungsmitteln genutzt. Der eine Ansatz läuft über die Bestimmung der Trennfaktoren und Verteilungskoeffizienten mittels ternärer und quaternärer Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte, wobei die quaternären Gleichgewichte dabei die Suche nach Lösungsmittelgemischen ermöglichen. Der alternative Ansatz läuft über die Bestimmung der Lösungsmittelstärke und Selektivität mit Hilfe der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung. In diesem Fall wird für die schlecht lösliche Komponente zunächst nach einem binären LLE mit dem Lösungsmittel gesucht. Dies führte zu zwei verschiedenen Ausgaben, die zwar qualitativ, nicht aber quantitativ vergleichbar sind, aber die Lösungsmittelauswahl stark erweitern.

Bei der Absorption wurden geeignete Lösungsmittel mit Hilfe der Henry-Koeffizienten ermittelt, die entweder mit Vorhersagemodellen oder aus der Faktendatenbank der DDB ermittelt werden. Diese Lösungsmittel müssen eine hohe Kapazität aufweisen, welches dem inversen Henry-Koeffizient der zu lösenden Komponente entspricht. Außerdem sollte auch eine hohe Selektivität vorliegen, welche über den Quotienten der Henry-Koeffizienten bestimmt werden kann. Zudem werden andere wichtige Werte wie die Oberflächenspannung, die Viskosität, der Schmelzpunkt und die Dichte bestimmt. Für die Beurteilung des Lösungsmittelverlustes diente der Dampfdruck des Lösungsmittels.

Die berechneten Ergebnisse zeigten für ausgewählte Testbeispiele, dass das Programm eine zuverlässige Auswahl der Lösungsmittel für die Extraktion und Absorption gestattet. Für Trennprozesse die in der Industrie eingesetzt werden, lieferte die Auswahl in allen Fällen auch die bereits in der Praxis verwendeten Lösungsmittel.

10 Summary

The objective of this work was the development of a sophisticated software package for the selection of solvents for liquid-liquid extraction and absorption. For the selection of suitable solvents the developed software package can either use the information stored in the factual database DDB or the results of predictive models. In this case VTPR seems to be a promising model, because it shows various advantages compared to group contribution models e.g. mod. UNIFAC (Do), since it can also predict the behavior of supercritical systems and at the time allows the calculation of other important thermodynamic properties (enthalpy, entropy,...). But for a comprehensive solvent selection the matrix of the VTPR-model is too small. In this context a further objective of this work was the extension of the VTPR-model.

The integration of the mod. UNIFAC (Do) matrix into the VTPR model with the VGTPR approach led not to satisfying results. VGTPR was able to calculate ternary and quaternary systems at subcritical conditions. But poor results were obtained for asymmetric supercritical systems, even for systems where no interaction parameters are required, like for alkane-alkane systems.

For this reason additional parameters were fitted for the VTPR model. The new parameters for 53 group combinations are based on existing parameters from different authors. 22 h^E systems and 72 activity coefficients at infinite dilution were measured with an isothermal flow calorimeter and a dilutor to close gaps in the experimental database of the DDB. The results using the new VTPR interaction parameters show that the parameters provide similar reliable results as mod. UNIFAC (Do) and better results than PSRK and VTPR with the old parameters.

22000 temperature and pressure dependent densities were measured in a temperature range from 278 to 443 K up to pressures of 130 MPa for the verification of the ability of VTPR to predict the PvT behavior. For this reason the apparatus for density measurements, which was build up for the previous master thesis, was modified to still allow more reliable measurements. Beside the improvement of the protection against sunlight and heat loss, flexible components were built into the apparatus to avoid occurring thermal tensions. After a comprehensive calibration, the results for test systems showed the high accuracy of the measurement. For the following measurements solvents were chosen, which contain different

functional groups. A deviation of 1% was obtained between the measured densities to the predicted densities using VTPR in the temperature range of the Peneloux parameter ($T_r = 0.7$). Greater deviations were observed in the range of the critical point, caused by the higher density gradient. The prediction of the mixture densities was reliable. The resultant excess volumes show larger deviations, but this is not unusual, because the excess volume amounts to only 1-2% of the whole volume and the full failure of the density calculation is transferred to these values. But the description of sign and dimension of the excess volume and of the position of the extremes was very satisfying.

The software package for the solvent selection can either use the experimental information stored in the factual database DDB or the results of predictive models for the selection of suitable solvents, where the advantages of both approaches complement each other. The obtained values are used for solvent selection, either they are a part of the specific objective function of the separation process or they are used for checking the limiting values, e.g. melting points, viscosities, When a limiting value is not fulfilled, the solvent is excluded. For the selection of extractants the models UNIFAC and mod. UNIFAC (Do) with their large parameter matrices are used. If parameters are missing, COSMO-RS(OI) can be applied to predict the required data. The VTPR-model can also be applied. It can also be used to predict the LLE behavior at high pressures. For the selection of solvents for absorption processes the group contribution equation of states PSRK and VTPR are used, since supercritical compounds are involved. In both cases also solvent mixtures can be selected on basis of the results for the pure solvents or a list of solvent mixtures provided by the user.

The solvents for extraction processes are identified with the help of the distribution coefficients and the separation factors of the different components, when prediction models are used. The solvent loss can also be considered. Other important values for the connected distillation processes, for example the vapor pressures, the separation factors and the occurrence of azeotropic behavior can also be taken into account. The densities of the two liquid phases, the surface tensions and the viscosities are determined to judge the fluid behavior in the extractor. The flashpoints and the limits of the explosion allow the assessment of security issues. Two data sources are used, when the experimental database is used. In the first case the separation factors and distribution coefficients for pure solvents are determined with the help of ternary liquid-liquid equilibria. For solvent mixtures these values are calculated with the help of data points of quaternary liquid-liquid equilibria. For the second case the selectivity and the solvent power are determined on the basis of activity coefficients

at infinite dilution of the components in the solvent. When the selectivity is sufficient, the program searches for a miscibility gap between the solvent and the less soluble component. Both cases are qualitatively but not quantitatively comparable. But the use of both procedures expands the list of suitable solvents considered.

Solvents for absorption processes are chosen on the basis of Henry coefficients, which can be determined with the help of the equations of state PSRK or VTPR and DDB. Suitable solvents should show a high capacity calculated with the help of the inverse Henry coefficient of the absorbed component. A high selectivity is of special importance which is calculated by the ratio of the Henry coefficients. In the software package also other important values are determined like surface tension, viscosity, melting point and density. The solvent loss is connected to the given vapor pressure.

The results for a few test examples show that the software package can reliably select suitable solvents for a given separation problem. In all cases the program was able to find the solvents used in practice for the separation problems considered.

11 Literaturverzeichnis

1. M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken und A. Renken, *Technische Chemie*. 1. Auflage. 2006, Weinheim: WILEY-VCH.
2. J.D. van der Waals, *Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistofoestand*. 1873: Leiden.
3. J. Ahlers, *Entwicklung einer universellen Gruppenbeitragszustandsgleichung*. 2003: Oldenburg, Doktorarbeit.
4. U. Weidlich und J. Gmehling, *A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and gamma infinity*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987, **26**(7), 1372-1381.
5. D.Y. Peng und D.B. Robinson, *A new two-constant equation of state*. Industrial and Engineering Chemistry, Fundamentals, 1976, **15**(1), 59-64.
6. DDBST GmbH, www.ddbst.com. (30.10.2012).
7. J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber und J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*. 2012, Weinheim: WILEY-VCH.
8. P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3.Auflage. 2001, Weinheim: WILEY-VCH.
9. M. Benedict, G.B. Webb und L.C. Rubin, *Empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures. I*. Journal of Chemical Physics, 1940, **8**, 334-345.
10. E. Bender, *Equations of state for ethylene and propylene*. Cryogenics, 1975, **15**(11), 667-673.
11. C. Ihmels, *Experimentelle Bestimmung, Korrelation und Vorhersage von Dichten und Dampfdrücken*. 2002: Oldenburg, Doktorarbeit.
12. W. Wagner und A. Pruss, *The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2002, **31**(2), 387-535.
13. E.W. Lemmon und R. Span, *Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2006, **51**(3), 785-850.
14. R. Span und W. Wagner, *Equations of state for technical applications. II. Results for nonpolar fluids*. International Journal of Thermophysics, 2003, **24**(1), 41-109.
15. G. Soave, *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science, 1972, **27**(6), 1197-1203.
16. G.M. Wilson, *Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing*. Journal of the American Chemical Society, 1964, **86**(2), 127-130.
17. H. Renon und J.M. Prausnitz, *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*. AIChE Journal, 1968, **14**(1), 135-144.
18. D.S. Abrams und J.M. Prausnitz, *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. AIChE Journal, 1975, **21**(1), 116-128.
19. A. Fredenslund, J. Gmehling und P. Rasmussen, *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*. 1977, Amsterdam: Elsevier.
20. A. Klamt, *Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena*. Journal of Physical Chemistry, 1995, **99**, 2224-2235.
21. A. Klamt und G. Schüürmann, *COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1993, **2**, 799.
22. A. Diedrichs, *Evaluation und Erweiterung thermodynamischer Modelle zur Vorhersage von Wirkstofflöslichkeiten*. 2010: Oldenburg, Doktorarbeit.

23. H. Grensemann und J. Gmehling, *Performance of a conductor-like screening model for real solvents model in comparison to classical group contribution methods*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, **44**(5), 1610-1624.
24. M.J. Huron und J. Vidal, *New mixing rules in simple equations of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly non-ideal mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 1979, **3**(4), 255-271.
25. T. Holderbaum und J. Gmehling, *PSRK - A group contribution equation of state based on UNIFAC*. Fluid Phase Equilibria, 1991, **70**(2-3), 251-265.
26. P.M. Mathias und T.W. Copeman, *Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept*. Fluid Phase Equilibria, 1983, **13**(OCT), 91-108.
27. B. Schmid, *Einsatz einer modernen Gruppenbeitragszustandsgleichung für die Synthese thermischer Trennprozesse*. 2011: Oldenburg, Doktorarbeit.
28. C.H. Twu, J.E. Coon und J.R. Cunningham, *A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part I Peng-Robinson equation*. Fluid Phase Equilibria, 1995, **105**(1), 49-59.
29. A. Peneloux, E. Rauzy und R. Freze, *A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes*. Fluid Phase Equilibria, 1982, **8**(1), 7-23.
30. J.A. Nelder und R. Mead, *A Simplex Method for Function Minimization*. Computer Journal, 1965, **7**(4), 308-313.
31. J. Gmehling und A. Brehm, *Grundoperationen*. Vol. 1. Auflage. 1996, Weinheim: Wiley-VCH.
32. unifac.ddbst.de/tl_files/unifac/pdf/BrosCons.pdf. (22.08.2012).
33. L.S. Kudryavtseva und M.P. Susarev, *J.Appl.Chem.USSR*, 1963, **36**(7), 1419-1424.
34. E. Collinet, J. Rarey und J. Gmehling. *VGTPR - Kombination des VTPR-Modells und des mod. UNIFAC (Do)-Modells mit Hilfe einer exakten g^E -Mischungsregel*. Ingenieurdaten 2006; Abrufbar unter: www.ddbst.com/files/meetings/Ingenieurdaten-2006-VGTPR.pdf(28.02.2013).
35. E. Collinet, *Private Mitteilung*.
36. G. Kortum und H.-J. Freier, *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1954, **85**, 693-702.
37. S.J. Park und S.K. Paik, *Kongop-Hwahak*, 1998, **9**(6), 864-869.
38. M. Goral, G. Kolasinska, P. Oracz und S. Warycha, *Vapor-liquid equilibria. II. The ternary system methanol-chloroform-acetone at 313.15 and 323.15 K*. Fluid Phase Equilibria, 1985, **23**(1), 89-116.
39. R. Joh, J. Kreutz und J. Gmehling, *Measurement and prediction of ternary solid-liquid equilibria*. Journal of Chemical and Engineering Data, 1997, **42**(5), 886-889.
40. Y. Akamatsu, H. Ogawa und S. Murakami, *Molar Excess-Enthalpies, Molar Excess Volumes and Molar Isentropic Compressions of Mixtures of 2-Propanone with Heptane, Benzene and Trichloromethane at 298.15K*. Thermochemica Acta, 1987, **113**, 141-150.
41. D.E. Matschke und G. Thodos, *Vapor-Liquid Equilibria for the Ethane-Propane System*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1962, **7**(2), 232-234.
42. M. du Rand und I. Nieuwoudt, *Measurement of phase equilibria of supercritical ethane and paraffins*. Journal of Supercritical Fluids, 2001, **21**(3), 181-193.
43. V.S. Mehra und G. Thodos, *Vapor-Liquid Equilibrium in the Ethane-n-Heptane System*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1965, **10**(3), 211-214.
44. A. Jabloniec, *Private Mitteilung*: Oldenburg.
45. A. Bondi, *van der Waals Volumes and Radii*. Journal of Physical Chemistry, 1964, **68**(3), 441-451.

46. B. Schmid und J. Gmehling, *Revised parameters and typical results of the VTPR group contribution equation of state*. Fluid Phase Equilibria, 2012, **317**, 110-126.
47. J. Ortega, F. Espiau und M. Postigo, *Vapor-Liquid Equilibria at 101.32 kPa and Excess Properties of Binary Mixtures of Butyl Esters + tert-Butyl Alcohol*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2005, **50**(2), 444-454.
48. D. Richon, S. Laugier und H. Renon, *High-pressure vapor-liquid equilibria for binary mixtures containing a light paraffin and an aromatic compound or a naphthene in the range 313-473 K*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1991, **36**(1), 104-111.
49. R. Guieu, L. Faradjzadeh und L. Carbonnel, International DATA Series, Selected Data on Mixtures, Series A:, 1980, **1980**(1), 50-59.
50. F.Y. Jou und A.E. Mather, *Liquid-liquid equilibria for binary mixtures of water plus benzene, water plus toluene, and water plus p-xylene from 273 K to 458 K*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2003, **48**(3), 750-752.
51. G. Figurski und U. Vonweber, *Azeotropic Data of some Systems Acetic-Acid Ester Alcohol - Measurement and Correlation*. Chemische Technik, 1991, **43**(1), 18-21.
52. Y. Yang, H. Wu und S. Xie, Chengdu-Keji-Daxue-Xuebao, 1983, 27-32.
53. K. Tochigi, S. Minami und K. Kojima, *Prediction of vapor-liquid equilibria with chemical reaction by analytical solution of groups*. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1977, **10**(5), 349-354.
54. W. Grafahrend. 1988, TU Berlin: Berlin, Doktorarbeit.
55. J. Gmehling, *Private Mitteilung*: Oldenburg.
56. Y. Miyano, A. Kimura, M. Kuroda, A. Matsushita, A. Yamasaki, Y. Yamaguchi, A. Yoshizawa und Y. Tateishi, *Henry's law constants and infinite dilution activity coefficients of propane, propene, butane, 2-methylpropane, 1-butene, 2-methylpropene, trans-2-butene, cis-2-butene, 1,3-butadiene, dimethyl ether, chloroethane, and 1,1-difluoroethane in benzene, toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, and styrene*. Journal of Chemical and Engineering Data, 2007, **52**(1), 291-297.
57. H. Stroppe, *Physik für Studenten der Natur- und Ingenieurwissenschaften*. 2005, München Wien: Carl Hanser Verlag GmbH & CO. KG.
58. R. Kleinrahm und W. Wagner, *Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapor pressure along the coexistence curve of methane*. Journal of Chemical Thermodynamics 1986, **18**, 739-760.
59. W. Wagner, K. Brachthäuser, R. Kleinrahm und H.W. Lösch, *A new, accurate single-sinker densitometer for temperatures from 233 K to 523 K at pressures up to 30 MPa*. International Journal of Thermophysics, 1995, **16**(2), 399-411.
60. Rubotherm Präzisionsmesstechnik GMBH. Abrufbar unter: <http://www.rubotherm.de/en/magnetic-suspension-balances.html> (28.02.2013).
61. O. Kratky, H. Leopold und H. Stabinger, *Dichtemessung an Flüssigkeiten und Gasen auf 10⁻⁶ g/cm³ bei 0.6 cm³ Präparatvolumen*. Zeitschrift für Angewandte Physik, 1969, **27**(4), 273-277.
62. A. Schedemann, C.E. Ihmels und J. Gmehling, *Liquid Densities of THF and excess volumes for the mixture with water in a wide temperature and pressure range*. Fluid Phase Equilibria, 2010, **295**(2), 201-207.
63. A. Schedemann. 2009: Oldenburg, Diplomarbeit.
64. E.C. Ihmels, C. Aufderhaar, J. Rarey und J. Gmehling, *Computer-controlled vibrating tube densimeter for liquid density measurement in a wide temperature and pressure range*. Chemical Engineering & Technology, 2000, **23**(5), 409-412.
65. Anton Paar GmbH, *Betriebsanleitung*. 2005.
66. G. Schilling, R. Kleinrahm und W. Wagner, *Measurement and correlation of the (p, rho, T) relation of liquid n-heptane, n-nonane, 2,4-dichlorotoluene, and*

- bromobenzene in the temperature range from (233.15 to 473.15) K at pressures up to 30 MPa for use as density reference liquids.* Journal of Chemical Thermodynamics, 2008, **40**(7), 1095-1105.
67. R. Abbas, A. Schedemann, C. Ihmels, S. Enders und J. Gmehling, *Measurement of Thermophysical Pure Component Properties for a Few Siloxanes Used as Working Fluids for Organic Rankine Cycles.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, **50**(16), 9748-9757.
68. J. Berje, A. Schedemann und J. Gmehling, *Liquid densities of acetone and n-heptane and excess volumes of the binary system in a wide temperature and pressure range.* Fluid Phase Equilibria, 2011, **300**(1-2), 110-115.
69. A. Schedemann, T. Wallek, M. Zeymer, M. Maly und J. Gmehling, *Measurement and correlation of biodiesel densities at pressures up to 130 MPa.* Fuel, 2012. : 10.1016/j.fuel.2012.11.084.
70. E.C. Ihmels und J. Gmehling, *Compressed liquid densities of methyl tert-butyl ether (MTBE), ethyl tert-butyl ether (ETBE), and diisopropyl ether (DIPE).* Journal of Chemical and Engineering Data, 2002, **47**(5), 1307-1313.
71. J.H. Dymond und R. Malhotra, *The Tait Equation.* International Journal of Thermophysics, 1988, **9**(6), 941-951.
72. C.F. Spencer und R.P. Danner, *Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density.* Journal of Chemical&Engineering Data, 1972, **17**(2), 236-241.
73. D. Ambrose, *The correlation and estimation of vapour pressures IV. Observations on Wagner's method of fitting equations to vapour pressures.* Journal of Chemical Thermodynamics, 1986, **18**, 45-51.
74. Krummen, *Experimentelle Untersuchung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in ausgewählten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen als Grundlage für die Synthese thermischer Trennprozesse.* 2002: Oldenburg, Doktorarbeit.
75. D. Gruber, *Experimentelle Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung als Grundlage für die Entwicklung eines Programmpaketes zur Auswahl selektiver Lösungsmittel für thermische Trennprozesse* 2000: Oldenburg, Doktorarbeit.
76. J.C. Leroi, J.C. Masson, H. Renon, J.F. Fabries und H. Sannier, *Accurate Measurement of Activity Coefficient at Infinite Dilution by Inert Gas Stripping and Gas Chromatography.* Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1977, **16**(1), 139-144.
77. P. Duhem und J. Vidal, *Extension of the dilutor method to measurement of high activity coefficients at infinte dilution.* Fluid Phase Equilibria, 1978, **2**(3), 231-235.
78. G.M. Janini und L.A. Qaddora, *Determination of Activity-coefficients of oxygenated Hydrocarbons by Liquid-Liquid Chromatography.* Journal of Liquid Chromatography, 1986, **9**(1), 39-53.
79. Z. Atik, D. Gruber, M. Krummen und J. Gmehling, *Measurement of activity coefficients at infinite dilution of benzene, toluene, ethanol, esters, ketones, and ethers at various temperatures in water using the dilutor technique.* Journal of Chemical and Engineering Data, 2004, **49**(5), 1429-1432.
80. K.A. Pividal, A. Birtigh und S.I. Sandler, *Infinite dilution activity coefficients for oxygenate systems determined using a differential static cell.* Journal of Chemical and Engineering Data, 1992, **37**(4), 484-487.
81. F. Sorrentino, A. Voilley und D. Richon, *Activity coefficients of aroma compounds in model food systems.* AIChE Journal, 1986, **32**(12), 1988-1993.

82. E.-E. Vollmer, *Systematische experimentelle Untersuchung zur Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethoden mod. UNIFAC (Dortmund) und VTPR*. 2004: Oldenburg, Diplomarbeit.
83. W. Arlt und K. Kleinhenz, *Extraktionsgleichgewicht: Vorausberechnung in der industriellen Praxis*. Chemie Ingenieur Technik, 1983, **55**(6), 481-481.
84. C. Möllmann, *Synthese thermischer Trennprozesse am Beispiel der Rektifikation mit Zusatzstoffen*. 1996: Oldenburg, Doktorarbeit.
85. J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas und G.R. Choppin, *Solvent Extraction Principles and Practice*. 2. Auflage. 2004, New York Basel: Marcel Dekker.
86. M. Hampe, *Flüssig/Flüssig-Extraktion: Einsatzgebiete und Lösungsmittel-Auswahl*. Chemie Ingenieur Technik, 1978, **50**(9), 647-655.
87. K. Schügerl, R. Hänsel, E. Schlichting und W. Halwachs, *Reaktivextraktion*. Chemie Ingenieur Technik, 1986, **58**(4), 308-317.
88. M.L. van Delden, N.J.M. Kuipers und A.B. de Haan, *Selection and evaluation of alternative solvents for caprolactam extraction*. Separation and Purification Technology, 2006, **51**(2), 219-231.
89. H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*. 6. Auflage. 2007, Weinheim: Wiley-VCH.
90. J.P. Wauquier, *Separation Processes*. 2000, Paris: Editions TECHNIP.
91. R.H. Perry und C.h. Chilton, *Chemical Engineer's Handbook*. 5. Auflage. 1973, New York: McGraw-Hill Book Company.
92. M.C.M. Cockrem, J.H. Flatt und E.N. Lightfoot, *Solvent Selection for Extraction from Dilute Solution*. Separation Science and Technology, 1989, **24**(11), 769-807.
93. E.A. Brignole, S. Bottini und R. Gani, *A strategy for the design and selection of solvents for separation processes*. Fluid Phase Equilibria, 1986, **29**, 125-132.
94. J. Song und H.H. Song, *Computer-aided molecular design of environmentally friendly solvents for separation processes*. Chemical Engineering & Technology, 2008, **31**(2), 177-187.
95. R. Gani und E.A. Brignole, *Molecular design of solvents for liquid extraction based on UNIFAC*. Fluid Phase Equilibria, 1983, **13**(OCT), 331-340.
96. M.J. Hampe, *Lösungsmittel-Auswahl bei der Flüssig/Flüssig-Extraktion unter physikalischchemischen Aspekten*. Chemie Ingenieur Technik, 1985, **57**(8), 669-681.
97. A.T. Karunanithi, L.E.K. Achenie und R. Gani, *A New Decomposition-Based Computer-Aided Molecular/Mixture Design Methodology for the Design of Optimal Solvents and Solvent Mixtures*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, **44**, 4785-4797.
98. O. Odele und S. Macchietto, *Computer Aided Molecular Design: A Novel Method for Optimal Solvent Selection*. Fluid Phase Equilibria, 1993, **82**, 47-54.
99. K. Winnacker und L. Küchler, *Chemische Technologie*. 4. Auflage. 1984, München Wien: Car Hansen Verlag.
100. A. Kumar und S. Hartland, *Computational Strategies for Sizing Liquid-Liquid Extractors*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1999, **38**(3), 1040-1056.
101. T.M. Martin und D.M. Young, *Prediction of the acute toxicity (96-h LC50) of organic compounds to the fathead minnow (Pimephales promelas) using a group contribution method*. Chemical Research in Toxicology, 2001, **14**(10), 1378-1385.
102. Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, *Muster-Anlagenverordnung (Muster-VAwS) vom 8./9.11.1990 unter Einschluß der Fortschreibung gemäß Beschluß der 116. LAWA-Sitzung am 22./23. März 2001 in Güstrow*. 22./23.3.2001.
103. G. Wienke, *Messung und Vorausberechnung von n-Octanol/Wasser Verteilungskoeffizienten*. 1993: Oldenburg, Doktorarbeit.

104. G.R. Somerville und J.A. Lopez, *Technique for Reformulating Solvent Mixtures in Epoxy Resin Coatings*, in *Solvents Theory and Practice*. 1973, Advances in Chemistry, 124, American Chemical Society. Chapter 12, 175-185.
105. V.J. Barwick, *Strategies for solvent selection — a literature review*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 1997, **16**(6), 293-309.
106. E.W. Flick, *Industrial Solvents Handbook*. 1998, New Jersey: Noyes Data Corporation.
107. F. Eckert und A. Klamt, *Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach*. AIChE Journal, 2002, **48**(2), 369-385.
108. W. Xu und U.M. Diwekar, *Improved genetic algorithms for deterministic optimization and optimization under uncertainty. Part II. Solvent selection under uncertainty*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, **44**(18), 7138-7146.
109. E.J. Pretel, P. Araya López, S.B. Bottini und E.A. Brignole, *Computer-Aided Molecular Design of Solvents for Separation Processes*. AIChE Journal, 1994, **40**(8), 1349-1360.
110. M.R. Li, P.F. Harten und H. Cabezas, *Experiences in designing solvents for the environment*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, **41**(23), 5867-5877.
111. S. Banerjee, *Calculation of water solubility of organic compounds with UNIFAC-derived parameters*. Environmental Science & Technology, 1985, **19**(4), 369-370.
112. A.-H. Meniai und D.M.T. Newsham, *Molecular solvent design for liquid-liquid extraction using the UNIQUAC model*. Fluid Phase Equilibria, 1999, **158-160**, 327-335.
113. H.J. Liaw, Y.H. Lee, C.L. Tang, H.H. Hsu und J.H. Liu, *A mathematical model for predicting the flash point of binary solutions*. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2002, **15**(6), 429-438.
114. M.E.T. Alvarez, E.B. Moraes, A.B. Machado, R. Maciel und M.R. Wolf-Maciel, *Evaluation of liquid-liquid extraction process for separating acrylic acid produced from renewable sugars*. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2007, **137**, 451-461.
115. M.L. van Delden, J.M. Kulpers, A.B. de Haan und L. O. *Evaluation of improved solvents for caprolactam extraction*. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC 2002 South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 2002.
116. M.S.A. Palma, C. Shibata, J.L. Paiva, M. Zilli und A. Converti, *Batch Liquid-Liquid Extraction of Phenol from Aqueous Solutions*. Chemical Engineering & Technology, 2010, **33**(1), 39-43.
117. K.S. Narasimhan, C.C. Reddy und K.S. Chari, *Solubility and Equilibrium Data of Phenol-Water-n-Butyl Acetate System at 30° C*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1962, **7**(3), 340-343.
118. S. Takahashi, K. Otake, T. Takahashi und A. Iguchi, *Liquid-Liquid Equilibria of Phenol-Water-Solvent Systems*. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1988, **14**(4), 531-535.
119. H. Schuberth und E. Leibnitz, *Phasengleichgewichtsmessung. I. Die Phasengleichgewichte flüssig/flüssig des Systems Phenol/n-Butylacetat/Wasser bei 44,4°C*. Journal für Praktische Chemie, 1958, **6**(1), 31-45.
120. J.R.A. Gonzalez, E.A. Macedo, M.E. Soares und A.G. Medina, *Liquid-Liquid equilibria for ternary systems of water-phenol and solvents: data and representation with models*. Fluid Phase Equilibria, 1986, **26**(3), 289-302.
121. R.W. Rousseau, *Handbook of Separation Process Technology*. 1987, John Wiley & Sons.

122. P.C. Haehn, *Verfahren und Absorptionskolonne zur Absorption von Acetylen aus einem Rohgasgemisch*, in www.patent-de.com/19930225/DE4127987A1.html, (28.02.2013) Linde AG, 1991: Deutschland, Nr: DE4127987A1.
123. A. Elgozali, V. Linek, M. Fialová, O. Wein und J. Zahradník, *Influence of viscosity and surface tension on performance of gas-liquid contactors with ejector type gas distributor*. Chemical Engineering Science, 2002, **57**(15), 2987-2994.
124. K.H. Hagen, K.-P. Hambrock und S. Ruch, *Verfahren zur Entfernung von Acetylen aus einem C₂-Strom*, in www.google.com/patents/EP0158280A1?cl=de (14.09.2012), Ec Erdölchemie GmbH, 1985 Nr.: EP0158280 A1.

12 Anhang

12.1 Anhang A: VTPR-Parameter

MG		Parameter												
1	2	a1.2	a2.1	b1.2	b2.1	c1.2	c2.1	q1	q2	q3				
1	4	17.268	-12.567	-0.0069834	0.023735	0	0	-	-	-				
1	8	2115.5	53.666	-2.2215	1.4484	0	0	-	-	-				
1	10	757.96	169.86	-0.033366	0.037722	0	0	-	-	-				
1	12	830.11	703.36	-1.2681	-3.0856	0.0015816	0.0033991	-	-	-				
1	14	730.43	-28.837	-0.69546	-0.27837	0	0	1.2260(28)	1.1868(30)	1.1527(85)				
1	15	922.80	-74.365	-2.9738	0.28919	0.0040485	-0.0013346	-	-	-				
1	17	1952.3	2240.9	-2.5406	-5.0029	0.00025749	0.0045038	-	-	-				
1	19	542.26	118.90	0.76643	-0.79479	0	0	1.5302(40)	1.4492(41)	-				
1	24	87.491	-38.631	0.016612	-0.083109	0	0	-	-	-				
1	35	671.80	156.50	-0.08303	-0.81239	0	0	-	-	-				
1	46	207.04	422.13	0.06213	-0.7394	0	0	-	-	-				
2	4	295.33	-590.18	-1.6878	3.1509	0	0	-	-	-				
2	8	1058.4	528.72	-0.18141	-0.91608	0	0	-	-	-				
2	10	725.18	-109.36	0	0	0	0	-	-	-				
2	11	-85.302	262.55	0.53118	-0.59657	0	0	-	-	-				
3	4	85.631	-37.825	-0.86350	1.10964	0	0	1.4843(11)	1.1356(12)	0.4514(13)				
3	7	902.70	-515.45	0.49866	5.2073	-0.0024275	-0.0053002	-	-	-				
3	8	1274.0	1302.8	-1.5913	3.2141	0	0	0.9013(17)	-	-				
3	10	238.95	238.13	0.54556	0.78061	0	0	-	-	-				
3	11	25.693	538.60	-0.44574	-2.1287	0.0016479	0.0018735	-	-	-				
3	12	393.61	193.39	-0.63481	-0.91408	0.00057257	0.0015422	-	-	-				
3	15	3.7079	186.46	0.52177	-0.88999	0	0	-	-	-				
3	17	1043.1	1473.4	-1.43012	1.6098	0	0	-	-	-				
3	19	-41.082	67.917	1.12050	-0.50566	0	0	-	-	-				
3	35	8.2098	71.799	0.71376	-0.42947	0	0	-	-	-				
3	46	-193.65	318.39	0.80677	-0.67524	0	0	-	-	-				

Tabelle 12-1 VTPR-Parameter

Parameter		a 1 1	b 1 2	b 2 1	c 1 2	c 2 1	q 1	q 2	q 3
MG	MG								
1	2								
4	5	5960.3	11.940	-4.2970	-0.019532	0.0093865	-	-	-
4	6	-4.458	11.387	-0.38803	-0.015980	0.00030633	-	-	-
4	7	4184.0	-5.7863	3.8076	0.061302	-0.0046341	-	-	-
4	8	820.75	0.13616	-2.3733	0	0	-	-	-
4	9	440.19	-0.44308	-1.2281	0.0019219	0.00072999	-	-	-
4	11	574.06	-2.2111	-1.4341	0.0070491	0.00009062	-	-	-
4	15	561.39	0	0	0	0	-	-	-
4	19	102.99	1.4819	-0.80218	0	0	-	-	-
4	35	392.54	0.6055	-0.63716	0	0	-	-	-
5	6	97.346	-1.3023	2.6813	0.0013126	-0.0023537	-	-	-
5	8	-286.06	0	0	0	0	-	-	-
5	10	4566.5	3.0252	2.2004	0	0	-	-	-
5	11	3.4281	1.6196	2.0383	-0.0013285	-0.0041544	-	-	-
5	12	-616.93	2.8929	2.3754	0	0	-	-	-
5	15	-87.599	-0.10969	2.0275	0	0	-	-	-
5	19	241.92	-0.13374	0.0060867	0	0	-	-	-
5	42	3909.2	-1.51459	12.844	-0.0022114	-0.020258	-	-	-
6	8	-273.88	0	0	0	0	-	-	-
7	8	97.160	-0.21177	-0.72715	0	0	-	-	-
7	9	-314.91	0.56931	-1.11835	0.0026685	-0.00062358	-	-	-
7	19	-268.50	2.7336	-0.87472	-0.00031612	0.00003928	-	-	-
7	35	16.128	-0.11908	1.33651	0	0	-	-	-
7	42	-660.57	5.3239	-4.6726	-0.0060497	0.0035521	-	-	-
7	46	-124.31	-0.46530	0.95313	0.002823	-0.0019232	-	-	-
8	9	-514.14	1.2892	0.05728	0	0	-	-	-
35	42	193.40	-0.84647	0.85258	0	0	-	-	-
42	46	182.63	0.034133	-0.71076	0	0	-	-	-

Tabelle 12-2 VTPR-Parameter

		genutzte/vorhandene Datensätze											abgedeckter Temperaturbereich [K]										
MG	MG	ACT	AZD	hE	LLE	SLE	VLE	Act	AZD	hE	LLE	SLE	VLE	Act	AZD	hE	LLE	SLE	VLE				
1	2	282/689	9/233	55/140	0/11	7/57	140/432	250-453	373-433	255-573	-	169-279	283-553										
1	4	68/104	18/40	2/2	11/26	0/23	19/46	298-385	383-454	318-363	305-430	-	313-483										
1	10	76/87	6/17	11/11	-	-	23/25	298-423	298-373	298-363	-	-	273-393										
1	12	7/17	16/43	53/59	11/15	0/1	17/18	298-353	291-392	284-403	224-289	-	303-447										
1	14	24/53	22/125	29/59	0/3	0/7	72/115	293-353	233-390	298-393	-	-	218-373										
1	15	18/18	0/72	10/13	1/1	4/10	23/80	296-352	-	298-393	367-369	177-291	223-505										
1	17	42/109	19/64	10/18	8	0/2	10/41	275-393	377-457	323-413	276-373	-	325-423										
1	19	69/255	15/68	41/80	40/63	0/5	32/61	273-373	298-413	293-413	242-417	-	293-433										
1	24	57/83	1/55	22/43	-	5/35	36/49	293-393	349	293-313	-	174-291	293-397										
1	35	121/124	-	-	3/7	-	2/2	293-393	-	-	298-333	-	298-308										
1	46	265/429	1/23	12/24	36/87	-	16/54	253-391	393	298-363	279-393	-	298-393										
2	4	137/205	0/103	11/13	-	0/9	69/117	250-330	-	298-413	-	-	228-463										
2	8	14/25	5/5	1/1	-	-	6/6	298-323	393-443	413	-	-	335-455										
2	10	6/17	5/20	1/1	-	-	12/28	298-347	292-357	298	-	-	268-373										
2	11	55/156	34/75	14/17	-	-	29/52	278-394	301-395	298-343	-	-	273-399										
3	4	14/14	-	12/12	-	14/14	22/22	293-351	-	288-413	-	-	214-383										
3	7	249/288	0/51	7/76	34/142	0/137	16/29	273-453	-	503-592	273-533	-	278-542										
3	8	27/47	6/19	3/5	1/1	23/51	8/10	298-403	359-527	313-413	313-382	298-486	343-414										
3	10	-	-	3/5	-	-	4/10	-	-	298-363	-	-	313-343										
3	11	11/72	7/72	7/23	-	2/49	14/46	293-363	298-351	298-363	-	264-342	303-398										
3	12	4/4	6/6	5/5	-	-	12/12	313-324	293-352	298-403	-	-	293-343										
3	15	-	0/5	4/4	-	1/1	3/3	-	-	298-318	-	219-276	308-353										
3	17	11/26	1/21	6/15	1/2	1/26	12/15	293-373	523	293-413	322-343	250-279	298-454										
3	19	25/68	14/29	4/18	-	11/36	15/23	293-373	298-398	298-413	-	155-279	293-398										
3	35	23/32	0/16	8/10	-	1/4	7/16	293-373	-	298-413	-	267-292	298-343										
3	46	19/103	0/14	4/10	-	4/6	9/21	293-353	-	298-363	-	242-489	281-477										

Tabelle 12-3 Anzahl der Datensätze und Temperaturbereich der verwendeten Datenbasis

		genutzte/vorhandene Datensätze											abgedeckter Temperaturbereich [K]										
MG	MG	ACT	AZD	hE	LLE	SLE	VLE	ACT	AZD	hE	LLE	SLE	VLE	ACT	AZD	hE	LLE	SLE	VLE				
1	2																						
4	5	258/346	198/650	78/145	8/15	-	100/312	282-453	298-468	286-413	289-406	-	298-483										
4	6	32/51	22/56	9/20	1/1	0/4	14/29	293-382	318-367	298-413	249-257	-	313-570										
4	7	279/343	-	-	40/204	0/46	5/21	264-478	-	-	264-548	-	358-673										
4	8	32/37	57/250	4/7	2/6	0/91	50/114	298-385	339-532	308-413	308-421	-	326-488										
4	9	43/94	5/102	27/53	-	0/4	38/78	293-381	379-446	298-413	-	-	293-425										
4	11	29/126	0/162	20/47	-	1/4	29/76	293-394	-	298-413	-	270-286	298-423										
4	15	-	0/5	-	-	-	3/3	-	-	-	-	-	293-353										
4	19	22/41	11/34	10/34	-	7/10	14/14	293-343	293-393	298-314	-	175-286	293-412										
4	35	21/25	0/5	13/13	0/1	3/7	1/7	293-353	-	298-413	-	221-292	323										
5	6	42/75	0/164	17/51	-	1/8	61/183	293-424	-	278-413	-	144-175	293-500										
5	8	-	0/30	2/2	-	-	16/28	-	-	318-323	-	-	290-451										
5	10	11/21	4/50	2/6	-	0/1	15/52	298-383	345-347	293-333	-	-	298-457										
5	11	116/258	228/682	199/291	4/7	2/44	159/469	288-423	272-466	298-413	273-298	158-331	298-543										
5	12	3/3	29/81	48/87	-	-	31/46	298	327-397	298-318	-	-	298-457										
5	15	-	9/22	18/21	0/12	-	16/29	-	293-353	293-298	-	-	293-391										
5	19	49/93	82/176	53/55	9/14	12/30	62/142	293-354	278-393	288-413	257-360	161-290	278-401										
5	42	260/299	201/399	208/290	3/6	12/28	96/212	280-424	273-450	280-413	306-343	195-337	273-470										
6	8	0/3	0/13	-	-	0/5	13/23	-	-	-	-	-	273-580										
7	8	18/20	11/39	5/6	8/74	0/35	24/64	313-372	318-373	323-358	273-482	-	273-455										
7	9	191/285	51/164	58/72	39/170	2/8	79/191	273-373	293-523	278-413	259-435	198-273	288-523										
7	19	23/38	27/58	17/22	14/45	0/14	15/34	297-373	280-403	278-413	253-374	-	298-424										
7	35	6/6	0/32	15/17	-	1/2	21/56	299-368	-	298-413	-	208-286	269-442										
7	42	77/120	0/22	0/67	23/77	0/2	9/14	273-482	-	-	273-523	-	273-363										
7	46	13/13	0/25	10/15	-	0/5	8/30	299-380	-	283-416	-	-	293-476										
8	9	0/1	5/34	3/3	-	8/12	8/44	-	458-465	293	-	161-446	293-465										
35	42	29/32	-	4/4	0/3	-	-	283-353	-	298-413	-	-	-										
42	46	56/123	0/12	2/8	5/13	0/1	8/13	281-477	-	298-363	253-292	-	281-477										

Tabelle 12-4 Anzahl der Datensätze und Temperaturbereich der verwendeten Datenbasis

	VTPR neu		VTPR alt		PSRK		Mod. UNIFAC	
	abs.	rel.[%]	abs.	rel.[%]	abs.	rel.[%]	abs.	rel.[%]
1-4	0.12	9.00	0.11	8.35	0.21	16.66	0.14	8.84
1-8	3.24	12.56	8.11	39.80	6.61	33.94	5.07	21.52
1-10	0.22	7.87	0.21	7.43	0.28	13.11	0.20	6.87
1-12	0.43	20.27	0.17	6.94	0.53	26.03	0.27	9.73
1-14	1.12	20.37	2.13	23.08	1.25	16.44	2.14	22.10
1-15	0.06	4.95	0.07	5.37	0.10	8.46	0.09	7.62
1-17	5.43	19.65	9.16	24.45	11.29	39.00	9.71	29.15
1-19	4.60	19.26	-	-	26.29	34.32	24.73	21.89
1-24	0.05	5.81	-	-	0.17	15.58	0.04	4.01
1-35	16.95	17.90	-	-	30.76	30.21	11.54	12.61
1-46	2.28	14.84	-	-	2.99	19.03	3.41	22.04
2-4	0.100	6.74	0.27	19.05	0.22	16.25	0.23	16.56
2-8	0.09	1.19	0.23	3.50	0.34	4.61	0.31	4.72
2-10	0.11	5.44	0.23	10.49	-	-	0.21	8.72
2-11	0.17	10.63	0.17	10.87	0.34	19.91	0.26	11.04
3-4	0.04	3.85	0.04	4.15	0.05	4.82	0.06	6.54
3-7	69.47	4.09	-	-	370.15	22.15	286.18	21.66
3-8	0.32	9.88	0.54	16.73	0.45	14.87	0.28	11.38
3-11	0.09	8.51	0.14	12.22	0.11	10.45	0.16	13.63
3-12	0.20	17.10	0.25	21.27	0.21	18.21	0.22	19.07
3-17	0.09	4.30	0.44	20.82	0.20	8.99	0.26	11.90
3-19	0.26	10.51	-	-	0.24	9.18	0.37	15.67
3-35	0.11	3.46	-	-	0.15	5.03	0.12	3.85
3-46	0.03	2.86	-	-	0.12	11.91	0.10	9.00
4-5	1.10	14.20	1.77	21.27	2.52	21.63	1.31	12.90
4-6	0.87	6.44	0.87	26.92	3.84	25.27	0.95	6.13
4-8	0.30	9.08	-	-	0.59	18.02	0.64	20.31
4-9	0.27	12.36	0.39	20.43	0.36	16.97	0.23	11.45
4-11	0.09	9.03	0.13	12.09	0.17	16.75	0.10	8.44
4-19	0.55	14.58	-	-	0.59	14.71	0.48	12.83
4-35	0.60	9.93	-	-	0.60	10.52	1.14	18.70
5-6	0.13	11.73	-	-	0.29	26.88	0.11	10.18
5-10	0.12	16.63	-	-	0.55	118.81	0.06	9.68
5-11	0.34	15.19	-	-	0.43	19.82	0.40	16.39
5-12	0.09	2.56	-	-	0.63	19.35	0.53	16.14
5-19	0.94	19.66	-	-	2.330	48.56	1.34	29.09
5-42	29.66	17.16	57.23	26.69	60.58	25.85	66.84	16.84
7-8	1.98	5.20	-	-	17.87	44.20	2.88	8.27
7-9	289.22	21.73	-	-	507.70	36.67	448.87	31.51
7-19	22.09	24.46	-	-	95.19	20.37	45.03	7.77
7-35	0.05	39.40	-	-	0.04	27.08	0.04	28.62
7-46	0.10	8.91	-	-	0.68	74.94	0.08	9.41
35-42	4.14	9.97	-	-	11.67	23.57	5.01	13.68
42-46	0.59	6.86	-	-	1.17	13.23	0.82	10.48

Tabelle 12-5 ACT Abweichung

	VTPR neu		VTPR alt		PSRK		Mod. UNIFAC	
	abs. [J/mol]	rel.[%]	abs. [J/mol]	rel.[%]	abs. [J/mol]	rel.[%]	abs. [J/mol]	rel.[%]
1-4	60.2	11.12	54.7	10.53	181.7	33.67	57.4	12.10
1-8	138.2	8.54	453.3	26.60	344.4	20.05	163.9	9.52
1-10	73.2	5.55	100.6	7.33	204.6	15.17	364.6	27.50
1-12	52.0	2.83	63.3	3.40	417.1	23.72	103.7	5.46
1-14	56.2	5.35	51.5	4.94	387.5	32.97	134.2	12.65
1-15	17.4	3.92	27.3	7.86	125.0	26.60	81.0	32.14
1-17	131.6	6.13	192.5	8.97	893.6	39.50	81.0	3.73
1-19	174.9	10.61	-	-	221.2	16.28	212.1	13.23
1-24	23.4	5.56	-	-	273.5	70.40	25.0	5.62
1-46	127.3	9.66	-	-	240.1	25.14	190.2	26.07
2-4	18.7	7.00	21.2	7.70	97.2	34.48	44.1	16.64
2-8	40.0	1.82	673.6	30.70	496.0	22.61	356.9	16.27
2-10	61.2	10.91	176.4	31.44	-	-	41.3	7.37
2-11	99.9	13.63	104.9	14.66	183.5	25.47	211.6	31.61
3-4	12.1	7.34	25.7	12.87	183.9	126.06	20.4	16.86
3-7	1637.9	20.70	-	-	2292.1	26.28	3344.1	34.93
3-8	18.4	1.85	289.6	29.22	380.4	38.34	101.0	9.89
3-10	47.4	35.65	76.3	82.12	220.8	305.54	193.4	257.03
3-11	22.1	12.76	54.0	28.91	98.1	50.58	106.6	47.31
3-12	7.3	2.02	66.6	21.70	49.0	14.04	14.2	4.18
3-15	15.0	4.03	62.9	18.48	209.6	62.19	15.8	4.37
3-17	38.6	5.24	43.6	5.89	150.5	20.34	25.5	3.50
3-19	44.1	8.65	-	-	178.9	36.34	27.4	5.33
3-35	17.1	2.84	-	-	70.4	11.67	164.5	26.76
3-46	43.8	19.43	-	-	232.4	105.85	66.6	31.02
4-5	107.6	8.84	123.4	9.29	317.0	19.83	205.8	16.06
4-6	101.2	11.67	-	-	156.1	17.90	98.4	7.67
4-8	41.9	3.91	201.4	18.32	259.8	23.82	83.0	7.24
4-9	59.2	21.89	146.8	71.73	100.0	37.41	71.6	28.00
4-11	42.2	16.60	53.0	18.88	436.2	205.29	69.1	24.90
4-19	35.9	4.99	-	-	443.1	62.35	30.9	4.43
4-35	51.2	4.83	-	-	616.2	58.01	104.4	10.31
5-6	28.9	8.25	-	-	42.6	32.43	118.4	104.52
5-8	292.3	18.20	1801.8	106.15	486.8	32.00	700.4	39.56
5-10	1340.8	120.94	-	-	548.6	49.78	2234.5	220.93
5-11	185.9	10.91	-	-	631.0	35.83	181.4	10.44
5-12	156.6	8.78	-	-	685.8	35.87	133.1	7.18
5-15	120.6	4.61	126.2	4.73	1546.4	61.75	123.6	4.81
5-19	160.5	9.10	-	-	727.6	42.89	198.8	11.41
5-42	89.4	10.42	427.3	39.71	131.7	15.07	90.0	9.99
7-8	49.9	5.76	-	-	1386.9	161.59	61.3	7.17
7-9	186.5	28.39	-	-	303.9	46.13	169.9	22.71
7-19	47.0	3.44	-	-	155.8	11.44	92.4	7.29
7-35	348.3	12.41	-	-	479.4	17.24	189.5	6.89
7-46	124.1	11.49	-	-	578.3	46.37	119.6	9.75
8-9	1388.0	36.09	-	-	1777.7	45.63	777.3	19.75
35-42	68.1	3.94	-	-	314.2	30.58	212.7	14.26
42-46	266.5	17.53	-	-	394.2	26.19	224.1	14.00

Tabelle 12-6 h^E Abweichung

	VTPR neu		VTPR alt		PSRK		Mod. UNIFAC	
	abs.[T]	rel.[%]	abs.[T]	rel.[%]	abs.[T]	rel.[%]	abs.[T]	rel.[%]
1-4	0.65	0.32	0.57	0.27	0.67	0.34	0.56	0.27
1-15	1.91	0.89	2.02	0.95	3.06	1.46	2.08	0.98
1-24	0.77	0.34	-	-	1.65	0.77	1.03	0.48
3-4	1.58	0.53	1.52	0.50	1.52	0.50	1.56	0.52
3-8	4.89	1.43	3.44	0.99	3.31	0.93	4.80	1.38
3-11	1.44	0.50	1.37	0.47	1.60	0.54	1.65	0.57
3-15	1.13	0.49	1.10	0.47	1.31	0.57	1.09	0.47
3-17	0.32	0.12	0.88	0.34	0.76	0.30	0.55	0.21
3-19	3.38	1.66	-	-	4.04	1.98	2.99	1.47
3-46	6.27	2.16	-	-	9.22	3.16	6.14	2.05
3-35	0.98	0.36	-	-	1.02	0.37	0.94	0.35
4-11	1.62	0.58	1.75	0.63	1.44	0.51	1.86	0.67
4-19	2.57	1.40	-	-	1.87	0.89	3.52	1.93
4-35	2.14	0.83	-	-	2.53	0.97	5.43	2.04
5-6	2.32	1.54	-	-	2.21	1.48	2.52	1.66
5-11	5.00	2.76	-	-	4.01	2.11	5.80	3.17
5-19	2.79	1.05	-	-	7.49	2.86	2.17	0.83
5-42	2.78	1.13	3.24	1.29	2.74	1.08	2.36	0.96
7-9	6.14	2.68	-	-	17.53	7.13	2.90	1.19
7-35	2.18	0.91	-	-	2.41	1.01	18.86	8.41
8-9	6.44	2.97	-	-	13.69	6.06	8.93	4.01

Tabelle 12-7 SLE Temperaturabweichung

	VTPR neu		VTPR alt		PSRK		Mod. UNIFAC	
	abs. Δy	rel.[%]						
1-4	0.0037	3.59	0.0038	4.00	0.0042	5.98	0.0082	4.23
1-8	0.0129	3.86	0.0347	12.23	0.0168	3.77	0.0172	4.32
1-10	0.0106	1.90	0.0024	0.30	0.0054	1.00	0.0065	1.40
1-12	0.0080	1.92	0.0114	2.67	0.0126	2.60	0.0178	3.74
1-14	0.0056	1.64	0.0116	3.23	0.0059	1.89	0.0055	1.33
1-15	0.0030	0.67	0.0028	0.58	0.0046	1.13	0.0117	3.22
1-17	0.0060	0.70	0.0081	0.98	0.0089	1.06	0.0071	0.83
1-19	0.0105	1.45	-	-	0.0194	2.95	0.0187	2.41
1-24	0.0056	1.51	-	-	0.0101	2.62	0.0067	1.80
1-46	0.0029	0.30	-	-	0.0034	0.35	0.0057	0.60
2-4	0.0078	2.33	0.0106	3.23	0.0092	3.10	0.0102	2.66
2-8	0.0287	8.54	0.0339	10.74	0.0298	7.73	0.0317	8.80
2-10	0.0354	9.32	0.0344	9.04	-	-	0.0418	13.02
2-11	0.0048	1.47	0.0128	3.23	0.0089	2.27	0.0113	2.35
3-4	0.0041	0.87	0.0062	1.32	0.0072	1.47	0.0039	0.82
3-8	0.0009	0.09	0.0014	0.14	0.0018	0.19	0.0017	0.17
3-10	0.0044	1.61	0.0035	1.55	0.0027	1.30	0.0047	1.81
3-11	0.0047	1.40	0.0071	2.15	0.0054	1.54	0.0060	1.74
3-12	0.0085	2.14	0.0054	1.25	0.0061	1.42	0.0061	1.42
3-15	0.0043	1.50	0.0042	1.13	0.0071	2.95	0.0058	2.11
3-17	0.0093	1.52	0.0070	1.37	0.0107	1.65	0.0112	1.71
3-19	0.0050	2.11	-	-	0.0044	1.94	0.0059	2.29
3-46	0.0122	2.48	-	-	0.0130	2.37	0.0139	3.28
4-5	0.0100	2.61	0.0150	3.90	0.0133	3.16	0.0100	2.39
4-6	0.0072	1.00	-	-	0.0130	2.10	0.0060	0.76
4-8	0.0100	1.84	0.0087	1.63	0.0087	1.53	0.0091	1.70
4-9	0.0058	1.18	0.0102	2.32	0.0072	1.61	0.0058	1.49
4-11	0.0115	3.71	0.0147	4.47	0.0112	3.77	0.0112	3.75
4-15	0.0060	2.16	0.0061	2.32	0.0067	2.34	0.0053	1.61
4-19	0.0214	8.69	-	-	0.0380	14.93	0.0323	12.64
5-6	0.0089	2.01	-	-	0.0130	3.32	0.0093	1.97
5-8	0.0186	6.89	0.0604	15.71	0.0344	11.51	0.0198	6.59
5-10	0.0183	3.59	-	-	0.0170	3.85	0.0165	3.53
5-11	0.0088	2.23	-	-	0.0142	3.92	0.0100	2.65
5-12	0.0117	2.76	-	-	0.0123	3.16	0.0134	3.47
5-15	0.0145	5.44	0.0130	3.67	0.0252	10.00	0.0162	5.69
5-19	0.0126	3.08	-	-	0.0242	5.57	0.0102	2.44
5-42	0.0091	1.95	0.0136	2.94	0.0124	2.69	0.0096	2.09
6-8	0.0152	2.09	-	-	0.0152	2.40	0.0142	2.00
7-8	0.0070	3.53	-	-	0.0089	4.47	0.0090	3.47
7-19	0.0086	1.92	-	-	0.0103	2.73	0.0076	1.66
7-35	0.0110	2.00	-	-	0.0092	1.58	0.0095	1.52
7-46	0.0066	1.22	-	-	0.0122	3.92	0.0208	4.44
8-9	0.0069	3.17	-	-	0.0074	3.06	0.0103	4.83
42-46	0.0058	1.23	-	-	0.0135	2.85	0.0045	0.89

Tabelle 12-8 VLE γ -Abweichung

	VTPRneu		VTPR alt		PSRK		mod. UNIFAC	
	abs.[bar]	rel.[%]	abs.[bar]	rel.[%]	abs.[bar]	rel.[%]	abs.[bar]	rel.[%]
1-4	0.0607	1.07	0.0368	0.96	0.0526	1.01	0.0909	1.51
1-8	0.0736	1.73	0.1427	5.13	0.0969	3.82	0.0461	2.34
1-10	0.1353	3.92	0.1456	3.98	0.1220	3.58	0.0777	3.14
1-14	0.0082	1.59	0.0264	4.82	0.0217	5.41	0.0111	2.20
1-15	0.2435	1.67	0.3499	2.42	0.0879	2.74	0.5778	2.62
1-17	0.0006	0.12	0.0004	0.09	0.0013	0.37	0.0007	0.14
1-19	0.2157	3.12	-	-	0.7021	5.54	0.4017	4.48
1-24	0.0017	0.65	-	-	0.0050	2.00	0.0019	0.71
1-46	0.0291	3.24	-	-	0.0311	2.82	0.0301	4.46
2-4	0.1461	2.86	0.3331	3.65	0.1287	2.25	0.2142	4.45
2-8	0.0050	1.08	0.0119	2.17	0.0211	3.42	0.0116	1.98
2-10	0.0884	1.75	0.0736	1.57	-	-	0.0500	1.44
2-11	0.0130	1.99	0.0185	2.56	0.0127	1.70	0.0180	2.06
3-4	0.0010	0.56	0.0009	0.71	0.0012	0.99	0.0008	0.52
3-8	0.0103	1.26	0.0068	0.84	0.0238	2.27	0.0091	1.66
3-10	0.0025	0.48	0.0030	0.71	0.0040	0.74	0.0027	0.58
3-11	0.0029	0.58	0.0061	1.20	0.0032	0.63	0.0019	0.42
3-12	0.0027	0.63	0.0029	0.77	0.0029	0.68	0.0029	0.68
3-15	0.0008	0.18	0.0037	0.67	0.0017	0.35	0.0010	0.25
3-17	0.0028	0.77	0.0081	1.57	0.0076	1.38	0.0041	0.73
3-19	0.0037	0.37	-	-	0.0043	0.54	0.0021	0.41
3-35	0.0051	0.00	-	-	0.0063	0.00	0.0036	0.00
3-46	0.0061	3.06	-	-	0.0065	4.90	0.0064	3.70
4-5	0.0032	0.83	0.0052	1.44	0.0062	1.63	0.0033	1.21
4-6	0.0021	0.85	-	-	0.0041	1.88	0.0014	0.68
4-8	0.0025	1.34	0.0033	1.43	0.0026	1.18	0.0026	1.27
4-9	0.0062	1.40	0.0077	2.05	0.0060	1.67	0.0064	1.62
4-11	0.0014	0.53	0.0019	0.69	0.0022	0.84	0.0033	0.95
4-15	0.0009	0.48	0.0011	0.56	0.0011	0.65	0.0012	0.53
4-19	0.0022	0.40	-	-	0.0038	0.54	0.0031	0.39
4-35	0.0021	2.30	-	-	0.0025	2.88	0.0052	5.67
5-6	0.0153	1.70	-	-	0.0276	2.78	0.0103	1.66
5-8	0.0001	0.21	0.0005	1.76	0.0001	0.31	0.0005	2.36
5-10	0.0293	2.56	-	-	0.0317	4.61	0.0318	2.18
5-11	0.0349	0.55	-	-	0.1402	1.12	0.0035	0.64
5-12	0.0015	0.28	-	-	0.0027	0.49	0.0017	0.31
5-15	0.0121	1.35	0.0151	1.52	0.1061	10.59	0.0175	1.79
5-19	0.0057	1.34	-	-	0.0104	5.31	0.0030	1.51
5-42	0.0033	0.94	0.0077	1.81	0.0065	1.59	0.0045	0.93
6-8	0.0010	1.56	-	-	0.0020	4.22	0.0020	3.06
7-8	0.0023	0.85	-	-	0.0189	4.85	0.0042	1.20
7-19	0.0014	0.61	-	-	0.0013	0.55	0.0014	0.56
7-35	0.0017	2.07	-	-	0.0012	2.47	0.0018	2.99
7-46	0.0014	1.33	-	-	0.0042	3.75	0.0038	3.22
8-9	0.0075	2.75	-	-	0.0125	8.33	0.0113	4.16
42-46	0.0067	1.70	-	-	0.0063	3.05	0.0054	1.59

Tabelle 12-9 VLE Druckabweichung

	VTPRneu		VTPR alt		PSRK		mod. UNIFAC	
	abs.[K]	rel.[%]	abs.[K]	rel.[%]	abs.[K]	rel.[%]	abs.[K]	rel.[%]
1-4	0.19	0.05	0.21	0.05	0.35	0.09	0.23	0.06
1-8	0.14	0.03	0.32	0.07	0.22	0.05	0.23	0.05
1-12	0.54	0.15	1.25	0.37	1.13	0.32	1.34	0.38
1-14	0.05	0.02	0.05	0.02	0.05	0.02	0.14	0.05
1-17	0.46	0.12	0.97	0.27	0.88	0.23	0.59	0.16
1-19	0.44	0.13	-	-	0.16	0.05	0.31	0.09
1-24	0.05	0.02	-	-	0.14	0.04	0.06	0.02
1-46	0.05	0.02	-	-	0.03	0.01	0.04	0.01
2-4	0.29	0.08	0.70	0.21	0.38	0.11	0.41	0.11
2-8	0.38	0.10	0.56	0.15	0.73	0.20	0.41	0.11
2-10	0.33	0.11	0.52	0.17	-	-	0.66	0.22
2-11	0.02	0.00	0.05	0.01	0.01	0.00	0.06	0.01
3-4	0.21	0.05	0.23	0.06	0.15	0.03	0.17	0.04
3-8	0.10	0.02	0.13	0.03	0.50	0.13	0.52	0.13
3-11	0.11	0.03	0.17	0.05	0.12	0.03	0.16	0.04
3-12	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
3-15	0.07	0.02	0.15	0.05	0.11	0.03	0.06	0.02
3-17	0.40	0.11	1.29	0.34	0.61	0.16	0.72	0.19
3-19	0.10	0.03	-	-	0.16	0.05	0.17	0.05
3-46	0.29	0.07	-	-	0.47	0.12	0.38	0.09
4-5	0.66	0.17	0.78	0.21	1.65	0.45	0.41	0.11
4-6	0.67	0.18	-	-	1.51	0.42	0.77	0.21
4-8	0.73	0.18	0.63	0.16	0.63	0.16	0.63	0.16
4-9	0.17	0.05	0.43	0.12	0.50	0.13	0.21	0.06
4-11	0.47	0.12	0.58	0.15	0.69	0.18	0.52	0.14
4-15	0.63	0.20	1.39	0.43	0.92	0.29	0.88	0.28
4-19	0.46	0.13	-	-	1.19	0.32	0.86	0.24
5-6	0.31	0.09	-	-	0.46	0.13	0.23	0.06
5-8	2.13	0.54	5.94	1.50	2.74	0.68	1.37	0.35
5-10	1.04	0.30	-	-	1.03	0.30	0.75	0.21
5-11	0.45	0.12	-	-	0.93	0.24	0.51	0.14
5-12	0.81	0.24	-	-	1.95	0.53	0.74	0.20
5-15	0.21	0.06	0.46	0.12	0.32	0.09	0.45	0.12
5-19	0.28	0.08			0.55	0.15	0.20	0.06
5-42	0.33	0.09	0.39	0.11	0.39	0.11	0.30	0.08
6-8	0.73	0.18	-	-	1.04	0.27	0.93	0.23
7-8	0.18	0.05	-	-	0.20	0.05	0.18	0.04
7-19	0.62	0.18	-	-	0.27	0.08	0.53	0.15
7-35	0.37	0.10	-	-	0.24	0.06	0.28	0.08
7-46	0.54	0.13	-	-	0.86	0.21	0.91	0.22
8-9	0.76	0.19	-	-	0.96	0.24	0.68	0.16
42-46	0.43	0.11	-	-	0.71	0.18	0.29	0.08

Tabelle 12-10 VLE Temperaturabweichung

12.2 Anhang B: TRIDEN-Korrelationen

	Toluol	Ethylbenzol	Mesitylen	n-Octan	Methylcyclohexan
Tait c_0	0.08921912	0.08809989	0.08608508	0.08791667	0.08744665
Tait c_1	0	0	0	0	0
Tait b_0 (MPa)	534.891724	414.897705	409.650085	354.33429	469.957703
Tait b_1 (MPa)	-246.266403	-143.801193	-139.277695	-145.928604	-230.256897
Tait b_2 (MPa)	40.8722687	12.8762302	12.2791996	18.8204708	40.7579193
Tait b_3 (MPa)	-2.52906799	0	0	-0.71033818	-2.66793299
Tait b_4 (MPa)	0	0	0	0	0
A_R (kg/m ³)	254.900299	358.777191	355.270691	142.796707	329.861511
B_R	0.47781369	0.56699198	0.57030553	0.39481521	0.56864679
C_R (K)	535.745178	502.083313	518.280823	544.625916	470.765594
D_R	0.53044337	0.67212772	0.64310431	0.43396249	0.71067971
A_W	-7.40703678	-7.56255817	-7.12694407	-8.09404469	-7.06055403
B_W	1.81664705	1.81006801	0	2.066221	1.83810401
C_W	-2.15641904	-2.45807099	-2.66331291	-3.1678381	-3.50694394
D_W	-3.53559804	-3.58817601	5.22297621	-4.22881222	1.43992901
E (K)	100	100	100	100	100
T_c (K)	591.7	617.1	637.3	568.8	572.1
P_c (kPa)	4114	3607	3131	2495	3475
AAD [%]	0.0178	0.0433	0.0406	0.0201	0.0216

Tabelle 12-11 TRIDEN-Parameter für Reinstoffe

	2,2,4-Trimethylpentan	Anisol	Diisopropylether	Tetrahydrofuran [62]	2-Methyltetrahydrofuran
Tait c_0	0.08515672	0.08891053	0.0876338	0.08990091	0.08854927
Tait c_1	0	0	0	-8.1175E-07	0
Tait b_0 (MPa)	436.122192	525.489075	351.993103	541.07373	381.755402
Tait b_1 (MPa)	-233.562195	-177.725204	-168.567307	-246.393005	-139.769699
Tait b_2 (MPa)	44.8663101	15.62953	26.5627003	38.17033	12.8976803
Tait b_3 (MPa)	-3.12798691	0	-1.40345001	-2.09012508	0
Tait b_4 (MPa)	0	0	0	0	0
A_R (kg/m ³)	184.241806	426.542786	93.8111496	326.924286	200.503204
B_R	0.45054549	0.58151662	0.31000599	0.52321219	0.42322621
C_R (K)	506.502197	511.479401	496.539398	471.016602	514.790222
D_R	0.48135349	0.68048948	0.3305797	0.62776989	0.4494037
A_W	-7.66723394	-	-7.36212778	-8.42458344	6.74526978
B_W	1.84955096	-	1.91867197	5.10383987	1014.39001
C_W	-1.849558	-	-5.8932538	-5.87206411	176.190002
D_W	-6.0208869	-	12.13731	0.38944301	Antoine
E (K)	100	100	100	100	100
T_c (K)	543.9	-	500.0	540.2	537.03
P_c (kPa)	2564	-	2878	5188	3758
AAD [%]	0.0245	0.0194	0.0324	0.0207	0.0283

Tabelle 12-12 TRIDEN-Parameter für Reinstoffe

	Methyl- tert- amylether	Decamethyl- cyclopenta- siloxan	Essigsäure- butylester	Essigsäure- methylester	Dimethyl- carbonat
Tait c_0	0.08571985	0.08532497	0.08918211	0.09034611	0.08944681
Tait c_1	0	0	0	0	0
Tait b_0 (MPa)	408.249908	390.1706	394.018402	592.327271	471.862091
Tait b_1 (MPa)	-190.11590	-199.5767	-142.97970	-297.049286	-172.40060
Tait b_2 (MPa)	29.9694405	37.3044	13.24156	51.0919189	15.9483299
Tait b_3 (MPa)	-1.6489739	-2.550147	0	-3.11233306	0
Tait b_4 (MPa)	0	0	0	0	0
A_R (kg/m ³)	219.310593	418.9425	183.989304	172.837601	199.092407
B_R	0.46336481	0.5728328	0.39982221	0.3696298	0.37508991
C_R (K)	492.971191	483.4464	544.57251	488.057495	537.081421
D_R	0.5055908	0.7739681	0.44567439	0.39641809	0.42517981
A_W	7.93489981	6.707736	-12.046250	-9.36133099	-7.5627818
B_W	2030.57996	1435.508	12.8568897	6.4853549	3.56897497
C_W	315.5	164.1612	-16.40201	-7.83254385	-7.0139479
D_W	Antoine	Antoine	10.5466404	-0.50952101	0.242273
E (K)	100	100	100	100	100
T_c (K)	534.0	619.2	579.0	506.8	547.4
P_c (kPa)	3114	1520	3141	4691	3211
AAD [%]	0.0440	0.0178	0.0267	0.0227	0.0225

Tabelle 12-13 TRIDEN-Parameter für Reinstoffe

	2-Butanol	3-Methyl-1- butanol	2-Methyl-1- propanol	Aceton	Cyclohex- anon
Tait c_0	0.0867803	0.08612574	0.08672716	0.09303329	0.08936433
Tait c_1	0	0	0	0	0
Tait b_0 (MPa)	628.300171	323.852112	313.441101	502.346313	487.992798
Tait b_1 (MPa)	-331.76550	-100.121399	-97.5362167	-246.040695	-161.724594
Tait b_2 (MPa)	64.6495895	7.37966919	6.99377584	41.1745911	13.9573603
Tait b_3 (MPa)	-4.7423601	0	0	-2.44519305	0
Tait b_4 (MPa)	0	0	0	0	0
A_R (kg/m ³)	8.51E-05	0.00049083	0.00370303	82.7584991	429.649811
B_R	0.00029301	0.00070958	0.00195808	0.27793109	0.59807432
C_R (K)	533.348877	584.190918	536.971375	506.776306	507.783508
D_R	0.03217594	0.03747581	0.03840164	0.31427479	0.71791321
A_W	-8.2740697	-9.39639759	-9.20416164	-7.66267109	-21.8311405
B_W	2.24648309	5.54755497	4.7594409	1.95960605	39.3640709
C_W	-8.5590057	-12.7099705	-12.0641699	-2.54259396	-48.4603691
D_W	-2.3781559	3.15935493	4.83726883	-2.23282909	55.4255486
E (K)	100	100	100	100	100
T_c (K)	536.0	579.5	547.7	508.1	629.0
P_c (kPa)	4195	3850	4296	4701	3850
AAD [%]	0.0324	0.0212	0.0230	0.0213	0.0228

Tabelle 12-14 TRIDEN-Parameter für Reinstoffe

	Acetonitril	NMP	Pyridin	Thiophen
Tait c_0	0.1012378	0.08938634	0.0936259	0.09261283
Tait c_1	0	0	0	0
Tait b_0 (MPa)	81.7203064	589.083801	506.090698	486.319214
Tait b_1 (MPa)	234.850906	-189.094406	-167.627502	-170.445297
Tait b_2 (MPa)	-151.41180	16.1628208	14.2467499	15.1824102
Tait b_3 (MPa)	31.1646004	0	0	0
Tait b_4 (MPa)	-2.1865370	0	0	0
A_R (kg/m ³)	0.00342678	597.269592	65.2230988	328.024597
B_R	0.00181354	0.67552638	0.2291722	0.48656371
C_R (K)	607.905029	452.285614	654.52002	517.65033
D_R	0.07070506	0.89112848	0.2914966	0.54491192
A_W	-8.3816242	-16.0975704	-7.24715281	-7.68136215
B_W	3.79543591	23.1705399	1.87183201	4.94032097
C_W	-4.8126540	-25.9930305	-2.54938197	-11.2490101
D_W	2.93694711	17.3892994	-2.70749497	31.9183102
E (K)	100	100	100	100
T_c (K)	548.0	724.0	620.0	579.4
P_c (kPa)	4833	5040	5634	5694
AAD [%]	0.0168	0.0115	0.0193	0.0234

Tabelle 12-15 TRIDEN-Parameter für Reinstoffe

12.3 Anhang C: Exzessenthalpien

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0590	276.3	0.0527	389.1
0.1178	560.7	0.1054	747.4
0.1767	806.5	0.1581	1055.9
0.2357	1020.4	0.2108	1323.3
0.2945	1198.5	0.2635	1550.5
0.3534	1345.9	0.3161	1738.8
0.4121	1461.5	0.3688	1889.7
0.4712	1547.7	0.4214	2003.3
0.5297	1594.6	0.4741	2076.1
0.5886	1605.0	0.5268	2111.6
0.6476	1570.1	0.5792	2101.6
0.7064	1484.6	0.6317	2043.7
0.7652	1340.3	0.6844	1934.2
0.8237	1125.7	0.7370	1768.6
0.8827	820.5	0.7896	1544.0
0.9410	442.2	0.8421	1256.1
		0.8946	901.6
		0.9478	476.2

Tabelle 12-16 Gemessene Exzessenthalpien des Systems Acetonitril(1)/Wasser(2) bei 363.15 K und 1687 kPa (links) und bei 413.15 K und 1756 kPa (rechts)

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0590	698.7	0.0527	131.7
0.1173	1235.1	0.1053	240.6
0.1762	1676.1	0.1579	330.6
0.2350	1996.5	0.2105	404.5
0.2941	2248.6	0.2631	460.7
0.3527	2432.2	0.3159	505.0
0.4115	2545.8	0.3686	536.6
0.4706	2605.8	0.4210	555.5
0.5294	2598.8	0.4737	561.8
0.5882	2543.7	0.5264	559.3
0.6469	2425.8	0.5789	544.4
0.7058	2249.4	0.6315	522.9
0.7645	2002.3	0.6841	487.3
0.8235	1673.1	0.7370	441.6
0.8824	1241.1	0.7894	384.8
0.9411	693.1	0.8422	317.6
		0.8948	234.6
		0.9475	130.1

Tabelle 12-17 Gemessene Exzessenthalpien des Systems Acetonitril(1)/n-Heptan(2) bei 413.15 K und 1756 kPa (links) und des Systems Benzol(1)/Acetonitril(2) bei 413.15 K und 1756 kPa (rechts)

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0558	395.0	0.0501	338.2
0.1115	751.7	0.0999	644.1
0.1672	1056.5	0.1501	915.3
0.2231	1301.0	0.2001	1152.8
0.2786	1490.2	0.2501	1352.2
0.3343	1636.1	0.3000	1513.3
0.3899	1738.7	0.3501	1639.5
0.4456	1793.4	0.4002	1731.2
0.5012	1806.8	0.4500	1789.7
0.5566	1782.6	0.5002	1810.8
0.6122	1719.6	0.5500	1799.7
0.6676	1614.3	0.6002	1755.5
0.7230	1463.3	0.6500	1674.4
0.7786	1274.5	0.7001	1560.7
0.8339	1042.2	0.7501	1407.2
0.8893	759.6	0.8001	1215.8
0.9448	410.4	0.8500	983.5
		0.8999	704.2
		0.9500	379.6

Tabelle 12-18 Gemessene Exzessenthalpien des Systems Ethanol(1)/Acetonitril(2) bei 353.15 K und 2032 kPa (links) und bei 393.15 K und 2032 kPa (rechts)

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.2223	989.0	0.1751	972.9
0.3337	1346.7	0.3095	1515.5
0.4446	1544.1	0.4158	1796.9
0.5559	1594.3	0.5021	1916.7
0.6670	1497.0	0.5735	1935.8
0.7781	1233.9	0.6335	1897.4
0.8890	754.5	0.6847	1829.7
		0.7289	1724.5
		0.7675	1611.3
		0.8013	1485.7
		0.8314	1354.8
		0.8582	1217.2
		0.8822	1073.4
		0.9040	928.2
		0.9237	784.0
		0.9416	630.5
		0.9581	478.6
		0.9732	321.9
		0.9871	162.4

Tabelle 12-19 Gemessene Exzessenthalpien des Systems Propanal(1)/n-Decan(2) bei 363.15 K und 1791 kPa (links) und des Systems Propanal(1)/n-Hexadecan(2) bei 323.15 K und 1756 kPa (rechts)

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0867	454.4	0.0525	262.3
0.1670	806.0	0.1055	524.6
0.2414	1040.0	0.1579	758.1
0.3108	1193.1	0.2108	947.7
0.3755	1287.2	0.2632	1102.8
0.4360	1336.1	0.3160	1222.0
0.4927	1352.6	0.3685	1305.8
0.5460	1332.4	0.4213	1359.8
0.5961	1297.1	0.4741	1383.5
0.6433	1234.0	0.5265	1380.7
0.6879	1159.0	0.5792	1352.8
0.7301	1068.0	0.6318	1294.4
0.7701	965.2	0.6845	1209.4
0.8080	853.2	0.7370	1092.5
0.8440	731.7	0.7897	943.4
0.8783	596.2	0.8422	761.7
0.9109	455.5	0.8948	545.4
0.9420	309.0	0.9474	292.2
0.9716	155.5		

Tabelle 12-20 Gemessene Exzessenthalpien des Systems Propanal(1)/n-Hexan(2) bei 323.15 K und 1825 kPa (links) und bei 363.15 K und 1825 kPa (rechts).

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0526	186.7	0.0392	136.8
0.1056	378.0	0.0794	268.1
0.1583	571.4	0.1204	392.6
0.2109	730.6	0.1624	508.1
0.2635	862.3	0.2055	615.7
0.3164	966.2	0.2495	711.4
0.3690	1039.1	0.2946	798.2
0.4217	1081.3	0.3409	870.4
0.4742	1103.2	0.4368	975.5
0.5270	1097.3	0.5378	1022.7
0.5794	1077.1	0.5903	1015.0
0.6320	1043.8	0.6441	984.8
0.6847	977.6	0.6994	927.7
0.7372	881.9	0.7563	838.8
0.7899	760.0	0.8147	711.9
0.8425	613.1	0.8747	530.9
0.8950	437.6	0.9365	282.1
0.9475	234.4		

Tabelle 12-21 Gemessene Exzessenthalpien des Systems Butanal(1)/n-Heptan(2) bei 363.15 K und 1756 kPa (links) und das System n-Pentan(1)/Butanal bei 323.15 K und 1756 kPa (rechts).

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0528	183.6	0.1468	686.7
0.1053	350.0	0.2664	1165.1
0.1582	498.8	0.3658	1445.8
0.2106	628.0	0.4496	1594.6
0.2633	740.0	0.5214	1658.6
0.3162	835.5	0.5834	1654.3
0.3686	910.5	0.6376	1619.4
0.4214	967.1	0.6854	1543.3
0.4741	1004.4	0.7657	1362.3
0.5267	1021.1	0.8306	1126.3
0.5794	1017.2	0.8585	1000.9
0.6318	991.4	0.8841	873.1
0.6846	939.8	0.9074	731.1
0.7370	862.8	0.9289	596.7
0.7896	754.5	0.9488	447.3
0.8424	611.7	0.9671	301.5
0.8949	433.4	0.9841	151.2
0.9474	227.7		

Tabelle 12-22 Gemessene Exzessenthalpien des Systems n-Pentan(1)/Butanal(2) bei 363.15 K und 1618 kPa (links) und des Systems Butanal(1)/n-Hexadecan(2) bei 323.15 K und 1825 kPa (rechts)

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0502	31.9	0.0368	126.4
0.1001	67.4	0.0745	260.1
0.1503	101.7	0.1135	394.7
0.2003	127.3	0.1535	509.9
0.2504	152.1	0.1947	627.7
0.3004	176.0	0.2371	738.2
0.3505	191.5	0.2809	831.6
0.4003	202.7	0.3258	914.0
0.4505	211.7	0.3724	980.9
0.5003	213.5	0.4202	1036.8
0.5505	214.5	0.4699	1072.2
0.6004	211.4	0.5210	1088.0
0.6504	205.0	0.5738	1079.6
0.7003	190.2	0.6285	1051.5
0.7503	172.1	0.6850	982.0
0.8003	147.0	0.7436	878.6
0.8503	117.5	0.8043	734.5
0.9002	86.0	0.8672	551.2
0.9500	44.3	0.9322	302.6

Tabelle 12-23 Gemessene Exzessenthalpien des Systems n-Hexan(1)/Dipropylamin(2) bei 393.15 K und 998 kPa (links) und des Systems n-Hexan(1)/Butylamin(2) bei 333.15 K und 998 kPa (rechts)

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0477	169.0	0.0496	289.5
0.0955	323.3	0.0993	547.3
0.1433	457.8	0.1492	780.7
0.1910	578.4	0.1988	981.6
0.2386	683.4	0.2487	1158.4
0.2863	768.9	0.2984	1303.5
0.3341	839.4	0.3484	1424.8
0.3816	892.5	0.3983	1518.9
0.4293	928.4	0.4483	1590.9
0.4769	947.3	0.4981	1625.8
0.5246	951.5	0.5481	1643.7
0.5722	939.1	0.5981	1629.4
0.6197	904.6	0.6482	1590.5
0.6674	856.1	0.6984	1515.9
0.7148	788.7	0.7487	1408.7
0.7625	699.1	0.7987	1261.2
0.8100	599.3	0.8490	1070.0
0.8574	477.0	0.8994	812.2
0.9050	336.4	0.9496	468.1
0.9524	171.2		

Tabelle 12-24 Gemessene Exzessenthalpien des Systems n-Hexan(1)/Butylamin(2) bei 393.15 K und 1032 kPa (links) und des Systems Cyclohexan(1)/NMP(2) bei 413.15 K und 1825 kPa (rechts)

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0501	296.1	0.0501	288.1
0.1000	581.7	0.1000	563.8
0.1500	831.7	0.1501	803.4
0.2001	1045.0	0.2001	1003.3
0.2499	1220.4	0.2503	1175.7
0.3000	1363.8	0.3004	1327.2
0.3500	1477.7	0.3504	1446.6
0.3998	1559.7	0.4005	1539.4
0.4500	1612.5	0.4504	1596.3
0.5000	1635.9	0.5003	1629.8
0.5500	1626.7	0.5504	1627.7
0.5999	1583.8	0.6005	1599.4
0.6499	1518.1	0.6505	1535.1
0.7000	1422.1	0.7005	1433.0
0.7499	1287.4	0.7504	1298.9
0.7999	1118.3	0.8003	1113.8
0.8499	907.0	0.8503	924.2
0.8999	646.9	0.9001	664.7
0.9501	349.9	0.9501	353.8

Tabelle 12-25 Gemessene Exzessenthalpien des Systems Ameisensäureethylester(1)/n-Heptan(2) bei 363.15 K und 2204 kPa (links) und bei 403.15 K und 2170 kPa (rechts)

x_1	h^E [J/mol]	x_1	h^E [J/mol]
0.0498	56.9	0.0498	57.1
0.0997	109.0	0.0997	107.5
0.1497	158.5	0.1497	154.0
0.1995	200.6	0.1995	192.7
0.2494	234.3	0.2494	223.6
0.2994	261.7	0.2994	249.4
0.3494	282.0	0.3494	268.3
0.3994	296.6	0.3994	282.0
0.4495	304.3	0.4495	288.3
0.4993	305.7	0.4993	292.6
0.5495	301.3	0.5495	288.5
0.5994	292.2	0.5994	278.0
0.6495	276.5	0.6495	262.8
0.6994	255.7	0.6994	240.5
0.7496	224.9	0.7496	217.2
0.7995	194.0	0.7995	183.5
0.8496	151.9	0.8496	148.1
0.8997	105.5	0.8997	104.0
0.9500	54.9	0.9500	52.9

Tabelle 12-26 Gemessene Exzessenthalpien des Systems Ameisensäureethyl-ester(1)/Benzol(2) bei 363.15 K und 1997 kPa (links) und 403.15 K und 2170 kPa (rechts)

12.4 Anhang D: Lösungsmittelliste

DDB-Nr.	Name	CAS-Nr.
2	Acetamid	60-35-5
3	Acetonitril	75-05-8
4	Aceton	67-64-1
5	Ethylendiamin	107-15-3
8	1,2-Ethandiol	107-21-1
11	Ethanol	64-17-5
12	Diethylether	60-29-7
14	2-Propen-1-ol	107-18-6
15	Ameisensäure	64-18-6
16	Ameisensäureethylester	109-94-4
17	Anilin	62-53-3
18	Methoxybenzol	100-66-3
21	Essigsäureethylester	141-78-6
22	2-Butanol	78-92-2
23	2,3-Butandiol	513-85-9
24	Benzylalkohol	100-51-6
25	Ethylbenzol	100-41-4
26	Brombenzol	108-86-1
27	Chlorbenzol	108-90-7
29	Benzonitril	100-47-0
30	Nitrobenzol	98-95-3
31	Benzol	71-43-2
38	Ethylenglykolbutylether	111-76-2
39	1-Butanol	71-36-3
40	2-Butanon	78-93-3
46	Butylchlorid	109-69-3
47	Chloroform	67-66-3
49	3-Methylphenol	108-39-4
50	Cyclohexan	110-82-7
51	Cyclopentan	287-92-3
52	Cyclohexen	110-83-8
53	Methylcyclohexan	108-87-2
54	2-Methylcyclohexanon	583-60-8
56	Bis(Chloroethyl)ether	111-44-4
58	Ameisensäureisoamylester	110-45-2
60	n-Decan	124-18-5
61	Diethylamin	109-89-7
63	Dimethylanilin	121-69-7
67	1,1-Dichlorethan	75-34-3
68	1,2-Dichlorethan	107-06-2
70	Dichlormethan	75-09-2
72	N,N-Dimethylformamid	68-12-2
75	1,4-Dioxan	123-91-1
77	2,6-Dimethylpyridin	108-48-5
80	Essigsäurebutylester	123-86-4
81	Essigsäurecyclohexylester	622-45-7

82	Essigsäuremethylester	79-20-9
84	Essigsäure	64-19-7
85	2-Furfuraldehyd	98-01-1
86	Dipropylamin	142-84-7
89	n-Hexan	110-54-3
91	n-Heptan	142-82-5
92	Heptanon	110-43-0
95	2-Propanol	67-63-0
96	Diisopropylether	108-20-3
103	Diisopropylamin	108-18-9
107	Dihydropyran	12655-16-2
110	Methanol	67-56-1
111	2-Methylpentan	107-83-5
113	2-Methoxyethanol	109-86-4
114	Morpholin	110-91-8
115	Diacetonalkohol	123-42-2
117	4-Methyl-2-pentanon	108-10-1
123	Naphthalin	91-20-3
125	Nitromethan	75-52-5
126	Nitropropan	108-03-2
127	1-Nonanol	143-08-8
128	n-Octan	111-65-9
134	n-Pentan	109-66-0
136	1-Pentanol	71-41-0
137	2-Pentanon	107-87-9
138	Phenol	108-95-2
140	1-Propanol	71-23-8
144	Pyridin	110-86-1
149	Kohlenstoffdisulfid	75-15-0
151	DMSO	67-68-5
153	2-Methyl-2-propanol	75-65-0
155	Decahydronaphthalen(E)	493-02-7
156	Tetrahydronaphthalin	119-64-2
157	Tetrachlormethan	56-23-5
158	Tetrahydrofurfurylalkohol	97-99-4
159	THF	109-99-9
161	Toluol	108-88-3
162	Triethylenamin	121-44-8
164	1,1,2,2-Tetrachlorethen	127-18-4
167	1,1,1-Trichlorethan	71-55-6
168	1,1,2-Trichlorethen	79-01-6
174	Wasser	7732-18-5
175	m-Xylol	108-38-3
176	p-Xylol	106-42-3
177	Nitroethan	79-24-3
178	Methylamin	74-89-5
179	Dimethylamin	124-40-3
181	Diethylanilin	91-66-7
190	Trioxan	110-88-3
200	1,1,2,2-Tetrachlorethan	79-34-5

205	Propionsäureethylester	105-37-3
207	Propionsäurebutylester	590-01-2
226	N-Methylformamid	123-39-7
227	N,N-Dimethylacetamid	127-19-5
230	Glycerin	56-81-5
233	Essigsäureanhydrid	108-24-7
235	Buttersäure	107-92-6
238	Essigsäurepropylester	109-60-4
240	Butylamin	109-73-9
243	Piperidin	110-89-4
250	Cyclohexanon	108-94-1
252	Cyclohexanol	105-60-2
255	2,4-Dimethylpyridin	108-47-4
256	2-Nitropropan	79-46-9
266	3-Methyl-1-butanol	123-51-3
273	Ethylenglykolmonoethylether	110-80-5
275	Furfurylalkohol	98-00-0
282	1,2-Propandiol	57-55-6
284	NMP	872-50-4
287	4-Heptanon	123-19-3
288	Ameisensäurebutylester	592-84-7
289	2-Methylfuran	534-22-5
292	Ameisensäuremethylester	107-31-3
293	N-Methylacetamid	79-16-3
294	2-Methyltetrahydrofuran	96-47-9
296	n-Hexanol	11-27-3
302	Cyclohexanamin	108-91-8
313	Butanal	123-72-8
317	Acrylsäurebutylester	141-32-2
318	Acrylsäureethylester	140-88-5
321	Chlorethan	75-00-3
322	o-Xylol	95-47-6
326	Propionitril	107-12-0
329	Isopropylchlorid	75-29-6
331	Furan	110-00-9
332	Propylchlorid	540-54-5
338	Dipropylether	11-43-3
341	2-Methylcyclohexan-1-ol	583-59-5
343	n-Heptanol	111-70-6
344	n-Octanol	111-87-5
345	n-Decanol	112-30-1
351	Isopropylbenzol	98-82-8
372	Acetophenon	98-86-2
373	Essigsäureisobutylester	110-19-0
376	Isopropylamin	75-31-0
379	2-Ethyl-1-hexanol	104-76-7
380	Essigsäureisopropylester	108-21-4
389	p-Isopropyltoluene	99-87-6
393	Dimethylethanolamin	108-01-0
398	n-Nonan	111-84-2

399	Propanal	123-38-6
400	Propionsäuremethylester	554-12-1
404	2(2-Butoxyethoxy)ethanol	112-34-5
414	Dipropylenglykol	25265-71-8
416	Essigsäureamylester	628-63-7
417	Diisobutylketon	108-83-8
430	3-Methyl-2-butanon	563-80-4
432	Propionsäurepropylester	106-36-5
433	Chinolin	91-22-5
443	Triethylenglykol	112-27-6
448	Diglykolmethylether	111-77-3
458	Essigsäure-2-methoxyethylester	110-49-6
463	Dihydroxydiethylether	111-46-6
465	Acrylsäuremethylester	96-33-3
487	Mesitylen	108-67-8
497	Diethylenglykoldiethylether	112-36-7
510	Limonen	138-86-3
516	n-Hexadecan	544-76-3
518	Phthalsäuredibutylester	84-74-2
524	Diethylenglykolmonopropylether	6881-94-3
533	Trimethylamin	75-50-3
542	Sulfolan	126-33-0
546	Ethanolamin	141-43-5
557	Mesityloxid	141-79-7
563	Ethylenglykoldiacetat	111-55-7
581	Methylchlorid	74-87-3
585	Phthalsäurediethylester	84-66-2
611	Fenchon	1195-79-5
612	Octylacetat	112-14-1
613	Isophoron	78-59-1
614	1,4-Butandiol	110-63-4
616	2-Hexanon	591-78-6
625	γ -Butyrolacton	96-48-0
628	2,5,8,11-Tetraoxododecan	112-49-2
633	Phthalsäuredi(2-ethylhexyl)ester	117-81-7
655	Phthalsäurebenzylbutylester	85-68-7
666	Neopentylalkohol	75-84-3
670	Tert.Pentanol	75-85-4
697	Adipinsäurediethylester	141-28-6
701	Formamid	75-12-7
705	o-Chlorotoluol	95-49-8
720	Buttersäuremethylester	623-42-7
721	1,5-Pentandiol	111-29-5
728	Monopropylencarbonat	108-32-7
730	β -Propylenglykol	504-63-2
734	1,6-Hexandiol	629-11-8
802	o-Dichlorbenzol	95-50-1
822	Methyl-tert.-butylether (MTBE)	1634-04-4
835	Diethylenglycoldimethylether	111-96-6
876	Tert.-Amylmethylether (TAME)	994-05-8

885	Oxalsäurediethylester	95-92-1
894	Diethanolamin	111-42-2
920	2-Chlorbutan	78-86-4
936	2-Octanol	123-96-6
956	Butannitril	109-74-0
965	Ethylenimin	151-56-4
976	2-Octanon	111-13-7
1001	Triethanolamin	102-71-6
1130	n-Octdecan	593-45-3
1143	1,3-Butandiol	107-88-0
1146	Tributylphosphat	126-73-8
1159	Bromchlormethan	74-97-5
1160	2-Pyrrolidon	616-45-5
1196	Dicyclohexylamin	101-83-7
1223	N-Formylmorpholin	4394-85-8
1249	Hexandisäuredimethylester	627-93-0
1312	3-Methylolpentan	97-95-0
1325	2-Nonanon	821-55-6
1329	Pyrrol	109-97-7
1330	α -Picolin	931-19-1
1367	Sec-Butylacetat	105-46-4
1394	2-Ethoxyethylacetat	111-15-9
1416	Dimethylenglycoldimethylether	628-90-0
1426	Dibenzylether	103-50-4
1709	Diethylencarbonat	105-58-8
1711	Phthalsäuredimethylester	131-11-3
1713	Ethylencarbonat	96-49-1
1764	Triethylentetraamin	112-24-3
2235	1-Methoxy-2-propanol	107-98-2
2291	Ethyllactat	97-64-3
2766	Dimethylsulfon	67-71-0
2886	Diethylentriamin	111-40-0
4122	1-Methylcyclohexanol	590-67-0

12.5 Anhang E: Fehlerrechnung

$$\text{AAD} = \frac{\sum_{i=1}^n |\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{calc}}|}{n}$$

$$\text{AAD}[\%] = \frac{\sum_{i=1}^n \left| \frac{\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{calc}}}{\rho_{i,\text{calc}}} \right| \cdot 100}{n}$$

$$\text{bias} = \frac{\sum_{i=1}^n (\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{calc}})}{n}$$

$$\text{bias}[\%] = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{calc}}}{\rho_{i,\text{calc}}} \right) \cdot 100}{n}$$

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{calc}})^2}{n}}$$

$$\text{RMSD}[\%] = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\rho_{i,\text{exp}} - \rho_{i,\text{calc}}}{\rho_{i,\text{calc}}} \right)^2}{n}}$$

Lebenslauf

Andre Schedemann

Nordloher Dorfstraße 29

26689 Apen

• e-mail A.schedemann@gmx.de

Zur Person

Geburtsdatum: 11.10.1983

Geburtstort: Wilhelmshaven

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

Schule

08/1990-08/1994 Grundschule Nordloh

09/1994-07/1996 Orientierungsstufe Apen

08/1996-06/2003 Gymnasium Westerstede

Abschluss Abitur (Note 2,2)

Wehrdienst

07/2003-09/2003 Grundausbildung im 8./Luftwaffenausbildungsregiment 1

10/2003-03/2004 FlaRakSoldat „Patriot“ in der 4./FlaRakgruppe 24

Studium und Promotion

04/2004-04/2009	Chemiestudium an der Universität Oldenburg
09/2006	Vordiplom
04/2009	Abschluss Diplomchemiker (Note:“sehr gut“) mit der Diplomarbeit zum Thema „Aufbau und Inbetriebnahme einer Dichtemessanlage – Messung und Modellierung des PVT-Verhaltens bis zu Drücken von 1400 bar“
06/2009-heute	Promotionsstudiengang Chemie an der Universität Oldenburg

Beruf

06/2009-12/2012	wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Oldenburg am Institut für Reine und angewandte Chemie der Fakultät V in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Gmehling
-----------------	--

Vorträge, Veröffentlichung und Poster

Veröffentlichungen:

A. Schedemann, E. C. Ihmels, J. Gmehling; Fluid Phase Equilibria, **2010**, 295(2), pp 201-207

J. Berje, A. Schedemann, J. Gmehling; Fluid Phase Equilibria, **2011**, 300(1-2), pp 110-115

R. Abbas, A. Schedemann, C. Ihmels, S. Enders, J. Gmehling; Ind. Eng. Chem. Res., **2011**, 50 (16), pp 9748–9757

A. Schedemann, T. Wallek, M. Zeymer, M. Maly, J. Gmehling; Fuel, **2013**, DOI: 10.1016/j.fuel.2012.11.084 (im Druck)

Vorträge:

09/2010:	8th Joint meeting of “UNIFAC Consortium“ and “DDB User Meeting” Titel: “The Status and Development of VTPR Group Contribution Equation of State” <u>A.Schedemann</u> , B.Schmid
----------	--

09/2012: 10th Joint meeting of “UNIFAC Consortium“ and “DDB User Meeting” Titel:
“Solvent Selection for Liquid-Liquid Extraction and Absorption”

Postervorträge

10/2010: “High pressure measurements of densities and excess volumes”
A. Schedemann, E. C. Ihmels, J. Gmehling

„New density measurements of toluene at high temperatures and pressures”
J. Safarov, E. C. Ihmels, A. Schedemann, E. Hassel, J. Gmehling

10/2011 „Entrainerauswahl bei der Extraktion und Absorption“
A. Schedemann, J. Gmehling

Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt 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

Oldenburg, den 01.03.2013

(Andre Schedemann)