

Experimentelle Untersuchung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in ausgewählten Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen als Grundlage für die Synthese thermischer Trennprozesse

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

D i s s e r t a t i o n

von

Dipl.-Chem. Michael Krummen

geb. am 12.12.1968

in Thuine

Erstreferent: Prof. Dr. Jürgen Gmehling

Korreferent: Prof. Dr. Axel Brehm

Tag der Disputation: 20.12.2002

Vorwort

Die vorliegende Arbeit ist während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen Gmehling an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg entstanden.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jürgen Gmehling für die interessante Themenstellung und die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit. Seine wertvollen Ratschläge sowie die Bereitstellung der hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten haben diese Arbeit wesentlich unterstützt.

Bedanken möchte ich mich zudem bei Herrn Prof. Dr. Axel Brehm für die Übernahme des Korreferats.

Spezieller Dank gebührt Rainer Bölts, Helmut Stojek und Stefanie Laue für die Unterstützung bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten. Ebenso danke ich Herrn Bernd Werner für die Hilfe bei technischen Fragestellungen.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Wilfried Cordes für seine unermüdliche Unterstützung bei der Erstellung des Programmpakets.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die ständige Diskussionsbereitschaft, tatkräftige Hilfe und die gute Arbeitsatmosphäre.

Schließlich danke ich meiner Lebensgefährtin Angela Hammerich, die mich durch ihre Zuwendung und Motivation während der gesamten Arbeit unterstützt hat.

Die Messungen sowohl von reinem NMP als auch von NMP/H₂O-Gemischen wurden von der Max-Buchner Forschungsstiftung in Form eines Doktoranden-Stipendiums finanziell unterstützt.

Oldenburg, im Oktober 2002

Michael Krummen

Inhaltsverzeichnis

Symbole und Abkürzungen	IV
1 Einleitung	1
2 Allgemeine Grundlagen	3
2.1 Phasengleichgewichtsthermodynamik	3
2.1.1 Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte.....	4
2.1.2 Löslichkeit von Gasen	7
2.1.2.1 Die Henry-Konstante	9
2.2 Aktivitätskoeffizientenmodelle.....	10
2.2.1 g^E -Modelle	11
2.2.2 Gruppenbeitragsmethoden.....	13
2.3 Zustandsgleichungen.....	16
2.3.1 PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichungen	17
2.4 Kriterien zur Auswahl selektiver Zusatzstoffe.....	19
3 Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞)..	21
3.1 Bedeutung von Grenzaktivitätskoeffizienten.....	21
3.2 Messmethoden zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞).....	23
3.2.1 Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC)	24
3.2.2 Relative Gas-Flüssig-Chromatographie.....	24
3.2.3 Non-Steady-State Gas-Flüssig-Chromatographie (NSS GLC).....	24
3.2.4 Headspace-Gas-Flüssig-Chromatographie (HGLC).....	25
3.2.5 Dilutor-Technik	25
3.2.6 Rayleigh-Destillation	26
3.2.7 Flüssig-Flüssig-Chromatographie (LLC)	27
3.2.8 Differentielle Ebulliometrie	27
3.2.9 Differentielle statische Methode.....	28
3.2.10 Taupunkt-Methode.....	28

3.3	Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC)	29
3.3.1	Theoretische Grundlagen der GLC-Methode	29
3.3.2	Adsorptionsphänomene	34
3.3.3	Experimentelle Ermittlung von γ^∞ mit Hilfe der GLC	36
3.3.3.1	Ermittlung von γ^∞ mit Hilfe der GLC (Oldenburg)	37
3.3.3.2	Ermittlung von γ^∞ mit Hilfe der GLC (Durban)	40
3.3.4	Fehlerbetrachtung GLC	42
3.4	Experimentelle Bestimmung von γ^∞ mit Hilfe der Dilutor-Technik ("inert gas stripping")	43
3.4.1	Aufbau der Dilutor-Anlage und experimentelle Ermittlung des Grenzaktivitätskoeffizienten (γ^∞)	44
3.4.2	Modifizierung der Dilutor-Anlage	49
3.4.3	Theoretische Grundlagen der Dilutor-Technik	51
3.4.4	Anwendungsbereich der Dilutor-Technik	59
3.4.5	Fehlerbetrachtung der Dilutor-Technik	61
4	Ergebnisse der Untersuchungen mit ausgewählten Lösungsmitteln	63
4.1	Pyrrolidon-Derivate (NMP, NEP, DMP)	65
4.2	N-Formylmorpholin	75
4.3	Elektrolyt-Lösungen	78
4.4	Neues Verfahren zur Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten im verdünnten Bereich	82
4.5	Perfluorierte Kohlenwasserstoffe	86
4.6	Ionische Flüssigkeiten	90
4.6.1	Technische Anwendung ionischer Flüssigkeiten	99
4.6.1.1	Einsatz spezieller Trennverfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen	100
4.6.1.2	Anwendung ionischer Flüssigkeiten als selektiver Zusatzstoff	101
4.6.1.3	Modellierung der extraktiven Rektifikation mit ionischen Flüssigkeiten	103

5 Erweiterung des Programmpakets zur Auswahl selektiver Zusatzstoffe	107
5.1 Absorption.....	107
5.1.1 Aufbau einer typischen Absorptionsanlage	109
5.2 Programm zur Auswahl selektiver Lösungsmittel für die Absorption	110
5.2.1 Vorauswahl ("Entrainer Preselection List")	111
5.2.2 Datenbankrecherche.....	112
5.2.2.1 Datenquelle: Gas-Flüssig-Gleichgewichts (GLE)-Datenbank.....	114
5.2.2.2 Datenquelle: Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Datenbank niedrig siedender Komponenten (HPV).....	115
5.2.2.3 Datenquelle: PSRK.....	119
5.2.3 Ergebnisliste	120
5.3 Ergebnisse der Auswahl selektiver Absorptionsmittel mittels des modifizierten Programmpakets	122
6 Zusammenfassung	130
7 Literaturverzeichnis	134
8 Anhang	139

Symbole und Abkürzungen

Lateinische Symbole

A_i	-	Peakfläche der Komponente i
a_i	-	Aktivität der Komponente i
a_{ij}	K	Wechselwirkungsparameter der UNIFAC-Gleichung
B	m ³ /mol	zweiter Virialkoeffizient
f	Pa	Fugazität
F	cm ³ /min	Trägergasstrom
F_i	-	Oberflächenanteil/Molanteil der Komponente i (UNIQUAC, UNIFAC)
g	J/mol	molare Gibbsche Enthalpie
Δg_{ij}	K	Wechselwirkungsparameter der NRTL-Gleichung
G_{ij}	-	exponentieller NRTL-Parameter
$H_{i,j}$	Pa	Henry-Konstante
h	J/mol	molare Enthalpie
Δh_v	J/mol	molare Verdampfungsenthalpie
K_i	-	K-Faktor der Komponente i ($K_i = y_i / x_i$)
k	-	Proportionalitätsfaktor
k_i	-	Kapazität der Komponente i
m	g	Masse
M	g/mol	molare Masse
m_{ij}, n_{ij}	-, K	Wechselwirkungsparameter der ASOG-Gleichung
n	-	Anzahl der Komponenten
n_i	mol	Molmenge der Komponente i
n_{grp}	-	Anzahl der Strukturgruppen
p_i	Pa	Partialdruck der Komponente i
P	Pa	Gesamtdruck
P_i^s	Pa	Sättigungsdampfdruck der Komponente i
Poy	-	Poynting-Faktor
q_i	-	relative van der Waalssche Oberfläche der Komponente i
Q_k	-	relative van der Waalssche Oberfläche der Strukturgruppe k
r_i	-	relatives van der Waalssches Volumen der Komponente i
R	J/mol/K	allgemeine Gaskonstante
R_k	-	relatives van der Waalssches Volumen der Strukturgruppe k
S_{ij}	-	Selektivität für die Komponenten i und j
t	s	Zeit

T	K	absolute Temperatur
T_s, T_m, T_{kr}	K	Siede- bzw. Schmelztemperatur, kritische Temperatur
Δu_{ij}	K	Wechselwirkungsparameter der UNIQUAC-Gleichung
v	cm ³ /mol	molares Volumen
V	cm ³	Volumen
V_g	cm ³	Dampfraum in der Messzelle
V_g^0	cm ³ /g/K	spezifisches Retentionsvolumen
V_i	-	Volumenanteil/Molanteil der Komponente i (UNIQUAC, UNIFAC)
x_i	-	Molanteil der Komponente i in der flüssigen Phase
X	-	Gruppenmolanteil
y_i	-	Molanteil der Komponente i in der Dampf-/Gasphase
z	-	Kompressibilitätsfaktor

Griechische Symbole

α_{ij}	-	Trennfaktor für die Komponenten i und j
α_{ij}	-	Nonrandomness-Parameter (NRTL)
α	-	Temperaturfunktion in Zustandsgleichungen
γ_i	-	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
Γ	-	Gruppenaktivitätskoeffizient
Δ	-	Differenzwert einer thermodynamischen Größe
ϑ	°C	Celsius-Temperatur
Θ_k	-	Oberflächenanteil/Molanteil der Strukturgruppe k (UNIFAC)
$\Delta\lambda_{ij}$	K	Wechselwirkungsparameter der Wilson-Gleichung
Λ	-	Wilson-Parameter
μ_i	J/mol	chemisches Potential der Komponente i
ν_k	-	Anzahl der Strukturgruppen vom Typ k
ρ	g/cm ³	Dichte
τ	-	NRTL-Parameter
τ	-	UNIQUAC-Parameter
φ_i	-	Fugazitätskoeffizient der Komponente i
Ψ	-	UNIFAC-Parameter, ASOG-Parameter
ω	-	azentrischer Faktor
ζ	-	willkürliches Konzentrationsmaß

Indizes (tiefgestellt)

$1, 2$	Bezeichnung der Komponenten im System
<i>cell</i>	Messzelle
<i>FM</i>	Flowmeter (Strömungsmesser)
<i>He</i>	Helium
<i>in</i>	eintretend
i, j, k	Bezeichnung der Komponenten im System
$n_{j \neq i}$	bei konstanter Zusammensetzung
<i>out</i>	austretend
<i>P</i>	bei konstantem Druck
<i>solv</i>	Solvent (Lösungsmittel)
<i>T</i>	bei konstanter Temperatur
<i>V</i>	bei konstantem Volumen

Indizes (hochgestellt)

α, β	Bezeichnung der Phasen
' , "	Bezeichnung der flüssigen Phasen ' und "
<i>C</i>	kombinatorischer Anteil
<i>E</i>	Exzessanteil
<i>exp</i>	experimenteller Wert
<i>L</i>	flüssige Phase
<i>G</i>	Gasphase
0	Standardzustand
<i>R</i>	Restanteil
<i>s</i>	Sättigungszustand
<i>V</i>	Dampfphase

Kleine Buchstaben bezeichnen molare Größen

Große Buchstaben bezeichnen Gesamtgrößen

Sonderzeichen

-	partielle Größe
∞	Wert bei unendlicher Verdünnung

Abkürzungen

DDB	Dortmunder Datenbank
GC	Gaschromatograph
Gew.-%	Gewichtsprozent
GLC	Gas-Flüssig-Chromatographie
GLE	Gas-Liquid Equilibrium
LLE	Liquid-Liquid Equilibrium
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium
VLLE	Vapor-Liquid-Liquid Equilibrium

1 Einleitung

Die Aufarbeitung der bei chemischen Produktionsprozessen entstehenden Stoffgemische verursacht häufig einen Großteil der Gesamtkosten [39]. Zur Zerlegung dieser Stoffgemische stehen verschiedene Trennverfahren zur Auswahl, bei denen es sich überwiegend um thermische Verfahren handelt.

Beispielsweise spielen in Herstellungsprozessen von BTX-Aromaten (Steamcrack- oder Reformier-Verfahren [124]) thermische Verfahren, wie die azeotrope Rektifikation, die extraktive Rektifikation und die Extraktion, eine entscheidende Rolle. BTX-Aromaten sind wichtige Ausgangsprodukte zur Herstellung verschiedenster Chemieprodukte. Einen Eindruck der wirtschaftlichen Bedeutung dieser Verbindungen vermitteln die weltweiten Produktionsmengen an Benzol, Toluol und Xylol-Aromaten (BTX-Aromaten) mit derzeit etwa $60 \cdot 10^6$ t/Jahr, hiervon allein Benzol mit $28.6 \cdot 10^6$ t/Jahr und einem jährlichen Anstieg von rd. 4 % [62].

Bei den o. a. thermischen Trennverfahren werden selektive Zusatzstoffe, i. d. R. organische Verbindungen, als Trennhilfsmittel eingesetzt. Aufgabe dieser Zusatzstoffe, sog. Entrainer (azeotrope und extraktive Rektifikation) und Extraktionsmittel (Extraktion) ist, die bei der Trennung ausgenutzten Verteilungsgleichgewichte zwischen den beiden Phasen, Dampf - Flüssigkeit (extraktive und azeotrope Rektifikation) bzw. Flüssigkeit - Flüssigkeit (Extraktion), so zu beeinflussen, dass die Investitions- und Betriebskosten möglichst niedrig gehalten werden. Die Trennung wird dabei wesentlich von der Selektivität S_{ij} der eingesetzten Lösungsmittel beeinflusst, die sich mittels der Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ_i^∞ besonders gut abschätzen lässt.

$$S_{ij}^\infty = \frac{\gamma_i^\infty}{\gamma_j^\infty} \quad (1.1)$$

Zur Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen werden bei bisher technisch realisierten Trennprozessen bereits verschiedenste organische Verbindungen als selektive Lösungsmittel eingesetzt. Stellvertretend seien hier Ethylenglykol, *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP), Sulfolan, Furfurol, Dimethylformamid, *N*-Formylmorpholin (NFM) und *N*-Methyl- ϵ -Caprolactam genannt, denen zur Optimierung der Selektivität Wasser z. T. zugesetzt wird. Nach Lösungsmitteln mit höheren Selektivitäten im Hinblick auf die Senkung der Trennkosten wird jedoch seit Jahrzehnten erfolglos gesucht.

Zentrales Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Ermittlung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung im Hinblick auf die Erhöhung der Selektivität bei bisher technisch realisierten Trennprozessen. Dabei wird eine systematische Untersuchung der Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Lösungsmittel mit unterschiedlichen, leichter flüchtigen Komponenten sowohl mit der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) als auch mit der Dilutor-Technik durchgeführt. Bei den Messungen mittels der eingesetzten Methoden konzentriert sich die Untersuchung auf Lösungsmittel, für die bisher keine oder nur wenige Daten vorliegen.

Die Messungen mit der GLC-Methode, mittels derer vergleichsweise schnell und einfach Grenzaktivitätskoeffizienten bestimmt werden können, erfolgen an zwei unterschiedlich konfigurierten Anlagen, zum einen an einer Anlage in der Arbeitsgruppe von Prof. Gmehling (Oldenburg) und zum anderen an einer Anlage in der Arbeitsgruppe von Prof. Letcher (Durban/Südafrika).

Als weitere Messmethode wird die Dilutor-Technik zur zuverlässigen Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten herangezogen, da mittels dieser nicht nur binäre Systeme, sondern auch Lösungsmittelgemische untersucht werden können. Die Dilutor-Anlage wurde im Rahmen der Diplomarbeit des Autors der vorliegenden Arbeit aufgebaut. Hierbei wurden nur wenige Daten gemessen und die Anlage wies Defizite im analytischen Bereich auf, so dass sich eine umfassende Modifizierung der Anlage als notwendig herausstellte. Durch die Modifizierung sollte neben der Beseitigung der Defizite im analytischen Teil zusätzlich die Durchführung der Messungen wesentlich verbessert werden, um die Dilutor-Technik optimal für die systematische Untersuchung selektiver Lösungsmittel einzusetzen.

Daneben soll im zweiten Teil der Arbeit ein Programm für die Auswahl von Absorptionsmitteln entwickelt werden, das in ein bereits bestehendes Programmpaket integriert werden soll. In diesem Programm soll mittels Datenbankrecherche die Suche nach potentiellen Lösungsmitteln zur Trennung binärer Systeme im Hinblick auf die Absorption möglich sein. Hierzu werden die umfangreichen experimentellen Informationen der Dortmunder Datenbank [24], insbesondere Gas-Flüssig-Phasengleichgewichtsdaten, Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsdaten sowie wichtige Reinstoffeigenschaften der Lösungsmittel einbezogen. Stehen keine experimentellen Daten zur Verfügung, werden mittels der Gruppenbeitragszustandsgleichung PSRK die vorrausberechneten Henry-Konstanten zur Auswahl selektiver Lösungsmittel herangezogen.

2 Allgemeine Grundlagen

Zum Verständnis der Beschreibung von Systemen mittels Phasengleichgewichtsmodellen werden nachfolgend die notwendigen Grundlagen und Beziehungen dargestellt.

Zunächst erfolgt eine kurze Einführung in die Phasengleichgewichtsthermodynamik, an die sich eine Darstellung verschiedener Aktivitätskoeffizientenmodelle und Gruppenbeitragsmethoden anschließt. Sowohl die Aktivitätskoeffizientenmodelle als auch die Gruppenbeitragsmethoden sind im vorgestellten Programmpaket (vgl. Kapitel 5) implementiert. Den Abschluss dieses Kapitels bildet eine Beschreibung der Eigenschaften, die ein selektives Lösungsmittel für den entsprechenden Trennprozess aufweisen sollte. Diese Aspekte wurden ebenfalls in das Programmpaket aufgenommen.

2.1 Phasengleichgewichtsthermodynamik

Nachfolgend werden die wichtigsten Beziehungen zur Beschreibung von Phasengleichgewichten zusammenfassend dargestellt.

Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen zwei Phasen (α und β) eines Systems ist nach Gibbs durch folgende Bedingungen [40] charakterisiert:

$$T^\alpha = T^\beta, \quad (2.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta, \quad (2.2)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \quad (2.3)$$

Wie aus den Bedingungen zu erkennen ist, herrscht dann ein Phasengleichgewicht, wenn neben dem mechanischen und dem thermischen Gleichgewicht auch die chemischen Potentiale μ_i jeder Komponente in allen Phasen identisch sind. Im Falle des Gleichgewichtszustandes kann das totale Differential der Gibbsschen Enthalpie gleich Null gesetzt werden. Es zeigt sich dann, dass das chemische Potential einer Komponente i gleich seiner partiellen molaren Gibbsschen Enthalpie \bar{g}_i ist:

$$\mu_i^\alpha = \bar{g}_i^\alpha. \quad (2.4)$$

Die Gibbssche Enthalpie der beiden Phasen (α und β) kann auch durch Fugazitäten ausgedrückt werden. Es gilt für das Phasengleichgewicht nach Lewis das Isofugazitätskriterium:

$$\bar{g}_i^\alpha(T, P) = g_i^\alpha(T, P^0) + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{0\alpha}}, \quad (2.5)$$

$$f_i^\alpha = f_i^\beta. \quad (2.6)$$

Zur Berechnung von Phasengleichgewichten können beide Gleichgewichtsbeziehungen (2.3 und 2.6) herangezogen werden, wobei die Fugazität eine leichter vorstellbare Größe darstellt. Bei nicht zu stark assoziierenden Komponenten und nicht zu hohem Druck ist die Fugazität einer Komponente i gleich dem Dampfdruck der reinen Komponente bzw. dem Partialdruck p_i des Gemisches.

Eine Beziehung zu meßbaren Größen kann durch die Einführung sog. Hilfsgrößen (Aktivität a_i und Aktivitätskoeffizient γ_i bzw. Fugazitätskoeffizient φ_i) hergestellt werden. Mittels dieser Hilfsgrößen lassen sich die Fugazitäten, die den Molanteil der Komponenten als Konzentrationsmaß beinhalten, darstellen. Die Größen sind wie folgt definiert, wobei das Konzentrationsmaß ζ_i willkürlich gewählt werden kann:

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i f_i^0}, \quad (2.7)$$

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i P}. \quad (2.8)$$

2.1.1 Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte

Abhängig davon, welche der Hilfsgrößen zur Beschreibung der Fugazitäten (Aktivität a_i und Aktivitätskoeffizient γ_i bzw. Fugazitätskoeffizient φ_i) herangezogen werden, eröffnen sich unter Verwendung von Molanteilen (x_i , y_i) als Konzentrationsmaß zwei mögliche Wege zur Beschreibung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten. Bei Verwendung von Aktivitätskoeffizienten zur Beschreibung der Flüssigphase ergibt sich unter Wahl der Fugazität der reinen Flüssigkeit als Standardfugazität folgende Beziehung:

$$x_i \gamma_i \varphi_i^s P_i^s P_{oy_i} = y_i \varphi_i^v P. \quad (2.9)$$

Mittels des Poynting-Faktors P_{oy_i} erfolgt eine Korrektur der Fugazität der reinen Flüssigkeit. Dabei wird die Änderung der Fugazität durch Expansion bzw. Kompression der reinen Flüssigkeit beim Übergang vom Sättigungsdampfdruck auf den Systemdruck berücksichtigt:

$$Poy_i = \exp\left(\frac{v_i^L(P - P_i^s)}{RT}\right). \quad (2.10)$$

v_i^L = molares Flüssigkeitsvolumen der Komponente i [cm³/mol]

Ähnliche Werte weisen die Fugazitätskoeffizienten φ_i^s und φ_i^V bei nicht zu stark assoziierenden Komponenten auf. Da der Poynting-Faktor für nicht zu große Druckdifferenzen zwischen P_i^s und P zudem nur wenig von Eins abweicht, vereinfacht sich Gleichung (2.9) zu dem mit Weg A (γ - φ -Weg) bezeichneten Ansatz zur Beschreibung des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts.

$$\text{Weg A: } x_i \gamma_i P_i^s = y_i P. \quad (2.11)$$

Verwendet man hingegen Fugazitätskoeffizienten zur Beschreibung der Fugazitäten in beiden Phasen, erhält man den mit Weg B (φ - φ -Weg) bezeichneten Ansatz:

$$\text{Weg B: } x_i \varphi_i^L = y_i \varphi_i^V. \quad (2.12)$$

Für die K-Faktoren K_i (absolute Flüchtigkeiten) und den für die Anlagenauslegung wichtigen Trennfaktor α_{ij} (relative Flüchtigkeiten) ergeben sich folgende Beziehungen:

$$\text{Weg A: } K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^s}{P}, \quad (2.13)$$

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j} = \frac{\gamma_i P_i^s}{\gamma_j P_j^s}. \quad (2.14)$$

$$\text{Weg B: } K_i \equiv \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V}, \quad (2.15)$$

$$\alpha_{ij} \equiv \frac{K_i}{K_j} = \frac{\varphi_i^L \varphi_j^V}{\varphi_i^V \varphi_j^L}. \quad (2.16)$$

Erfolgt eine Beschreibung der Realität in beiden Phasen mittels Fugazitätskoeffizienten (Weg B), ist deren Berechnung bei Kenntnis des $PVTx_i(y_i)$ -Verhaltens nach Gleichung (2.17) möglich.

$$\ln \varphi_i = \frac{I}{RT} \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - \ln z \quad (2.17)$$

Für den Kompressibilitätsfaktor z gilt:

$$z \equiv \frac{P_V}{RT} = \frac{PV}{nRT}. \quad (2.18)$$

Methode B zeichnet sich dadurch aus, dass kein Standardzustand definiert werden muss und somit keine weiteren Daten benötigt werden. Aufgrund dessen eignet sich diese Methode besonders zur Beschreibung von Systemen bei hohen Drücken sowie bei Anwesenheit überkritischer Komponenten. Daneben werden weitere zur Anlagenauslegung benötigte Daten wie Verdampfungsenthalpien und Dichten geliefert. Eine ausführliche Betrachtung dieser Vorgehensweise ist bei Huron und Vidal [60] zu finden. Um die Vorteile der Zustandsgleichungen ausnutzen zu können, haben Ahlers und Gmehling [3] zur Beschreibung der flüssigen Phasen die Peng-Robinson-Zustandsgleichung weiterentwickelt.

In der vorliegenden Arbeit ist der durch Weg A beschriebene Ansatz verwendet worden. Wie Gleichung (2.9) zeigt, werden Aktivitätskoeffizienten zur Darstellung des realen Verhaltens der Flüssigphase und Fugazitätskoeffizienten zur Beschreibung der Realität der Dampfphase benötigt. Beide Hilfsgrößen müssen als Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung bekannt sein.

Zur Darstellung der Standardfugazität in der Flüssigphase bedarf es zudem der Sättigungsdampfdrücke der reinen Komponenten. Für diese bestehen diverse empirische Korrelationen (z. B. Antoine-Gleichung [6], Daubert-Danner-Korrelation [20]), die eine zuverlässige Wiedergabe in einem begrenzten Temperaturintervall gestatten. Als Beispiel für die Berechnung der Sättigungsdampfdrücke über einen größeren Temperaturbereich sei hier die Wagner-Gleichung [125] genannt. Vorteilhaft an dieser Vorgehensweise ist der breite Anwendungsbereich mit guten Resultaten für verschiedenste Nichtelektrolytsysteme.

Die Aktivitätskoeffizienten sind direkt aus der Konzentrationsabhängigkeit der Gibbsschen Exzessenthalpie zu berechnen:

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^E = \left(\frac{\partial n_T g^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.19)$$

$$\text{bzw. } g^E = \sum x_i \bar{g}_i^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i. \quad (2.20)$$

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten lassen sich mittels der partiellen molaren Exzessenthalpien \bar{h}_i^{-E} und den partiellen molaren Exzessvolumina \bar{v}_i^{-E} beschreiben:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T} \right)_{P,x} = \frac{\bar{h}_i^{-E}}{R}, \quad (2.21)$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i^{-E}}{RT}. \quad (2.22)$$

Die Druckabhängigkeit ist bis auf einige wenige Ausnahmen zu vernachlässigen. Im Gegensatz dazu ist die Temperaturabhängigkeit insbesondere für den Bereich starker Verdünnung wichtig, da dort die partiellen molaren Exzessenthalpien in der Regel die größten Werte annehmen.

2.1.2 Löslichkeit von Gasen

Sowohl bei der physikalischen Absorption als auch der chemischen Absorption ist für die Trennung von Gasgemischen die Kenntnis der Löslichkeit der Gase von wesentlicher Bedeutung. Ein Gleichgewicht zwischen einer flüssigen Phase (L) und einer Gasphase (G) herrscht, wenn nach Lewis die Isofugazitätsbeziehung nach Gleichung (2.6) erfüllt wird:

$$f_i^L = f_i^G. \quad (2.23)$$

Die Fugazitäten lassen sich wiederum mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten oder Fugazitätskoeffizienten beschreiben (Gleichung (2.11), (2.12)). Im Folgenden wird der Weg mittels Aktivitätskoeffizienten (Gleichung (2.11)) erläutert, da auf diese Weise ein direkter Bezug zu experimentellen Daten besteht. Anders als bei der Beschreibung der Standardfugazität (f^0) von Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten wird bei der Gaslöslichkeit die Henry-Konstante $H_{i,j}$ als Standardfugazität verwendet, da eine Komponente überkritisch ist und für diese somit keine flüssige Phase (Dampfdruck) existiert. Es gilt dann:

$$x_i \gamma_i^* H_{i,j} = y_i \phi_i P. \quad (2.24)$$

Die Henry-Konstante wird hierbei so gewählt, dass der Aktivitätskoeffizient γ_i^* bei der meist geringen Löslichkeit des Gases vernachlässigt werden kann. Die Henry-Konstante ist deshalb wie folgt definiert:

$$H_{1,3} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_3 \rightarrow 1}} \frac{f_1}{x_1}. \quad (2.25)$$

1 = Gas
3 = Lösungsmittel (Absorptionsmittel)

Geht die Konzentration des Gases x_1 gegen Null, besitzt der Aktivitätskoeffizient γ_1^* den Wert eins. Für diesen Grenzfall gilt:

$$x_1 H_{1,3} = y_1 \varphi_1 P. \quad (2.26)$$

Bei nicht zu hohem Druck kann der Fugazitätskoeffizient (φ_1) vernachlässigt werden, so dass dann für die Gaslöslichkeit gilt:

$$x_1 H_{1,3} = y_1 P. \quad (2.27)$$

In Abbildung 2.1 ist das Verhältnis f_1/x_1 bzw. p_1/x_1 als Funktion von x_1 für das System Wasserstoff(1) / *n*-Hexan(3) dargestellt.

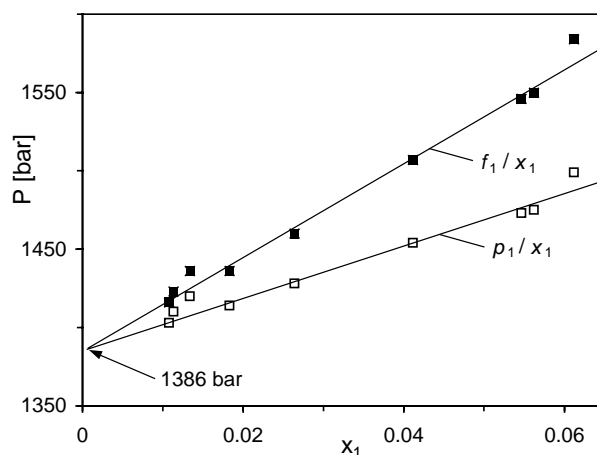


Abb. 2.1 Verhältnis f_1/x_1 zu p_1/x_1 am Beispiel Wasserstoff(1) / *n*-Hexan(3) [39]

Die Abbildung zeigt, dass bei nicht zu hohen Drücken die Fugazität durch den Partialdruck ersetzt werden kann. Aus der Steigung der in Abbildung 2.1 dargestellten Geraden kann für den Grenzfall $x_1 \rightarrow 0$ die Henry-Konstante bestimmt werden (siehe Gleichung (2.25)).

Für den Verteilungskoeffizienten K^∞ und den Trennfaktor α_{12}^∞ bei unendlicher Verdünnung ergibt sich direkt aus Gleichung (2.27):

$$K_{1,3}^\infty \equiv \frac{y_1}{x_1} = \frac{H_{1,3}}{P}, \quad (2.28)$$

$$\alpha_{12}^{\infty} \equiv \frac{K_{1,3}^{\infty}}{K_{2,3}^{\infty}} = \frac{H_{1,3}}{H_{2,3}}. \quad (2.29)$$

- 1 = Gas, Komponente 1
- 2 = Gas, Komponente 2
- 3 = Lösungsmittel (Absorptionsmittel)

2.1.2.1 Die Henry-Konstante

Die Henry-Konstante ist eine stark temperaturabhängige Größe. Wie aus Abbildung 2.2 ersichtlich ist, kann sich die Gaslöslichkeit mit steigender Temperatur sowohl erhöhen als auch erniedrigen.

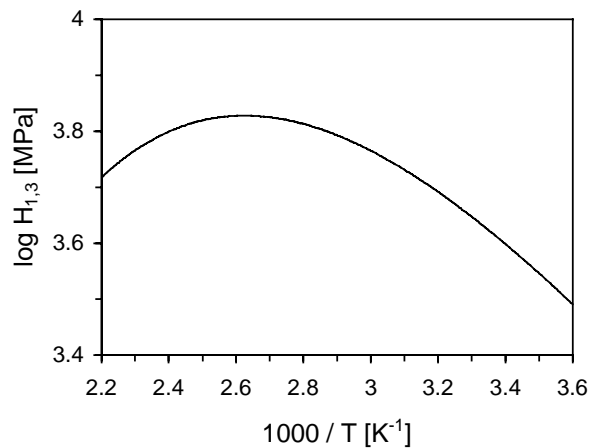


Abb. 2.2 Henry-Konstante für das System O₂/H₂O als Funktion der Temperatur [39]

Gegenüber der Temperaturabhängigkeit ist die Druckabhängigkeit der Henry-Konstante relativ gering. Zu einer nennenswerten Änderung kommt es erst bei höheren Drücken.

Die Druckabhängigkeit wird durch folgende Beziehung beschrieben:

$$\left(\frac{\partial \ln H_{i,j}}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{v}_i^{\infty}}{RT}, \quad (2.30)$$

wobei \bar{v}_i^{∞} das partielle molare Volumen des gelösten Gases bei unendlicher Verdünnung ist.

Die Henry-Konstante selbst wird, wie in Gleichung (2.25) gezeigt, definiert.

Anders als bei der Beschreibung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten, bei der die Standardfugazität durch Reinstoffgrößen dargestellt wird, stellt die Henry-Konstante keine Reinstoffgröße dar. Zu ihrer Ermittlung ist die Kenntnis von Gemischdaten erforderlich:

$$H_{i,j}^{\infty} \approx \gamma_i^{\infty} \phi_i^s P_i^s. \quad (2.31)$$

Die Sättigungsfugazität sowie der Sättigungsdampfdruck können, wie von Gmehling und Kolbe [40] dargestellt, berechnet werden.

2.2 Aktivitätskoeffizientenmodelle

Zur Berechnung des Aktivitätskoeffizienten in der flüssigen Phase nach Gleichung (2.9) wird ein Modell benötigt, das den Verlauf der Gibbsschen Exzessenthalpie über den gesamten Konzentrationsbereich eines Systems beschreibt. Bei Kenntnis der Grenzaktivitätskoeffizienten und der Sättigungsdampfdrücke lassen sich binäre azeotrope Punkte vorhersagen und Aussagen über die Selektivität und Trennwirkung von Zusatzstoffen machen. Daneben kann die Henry-Konstante unterkritischer Komponenten berechnet werden. Somit eignen sich Modelle zur Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten besonders gut zur Lösungsmittel- und Verfahrensauswahl.

Die verwendeten Ansätze zur Beschreibung der molaren Gibbsschen Exzessenthalpie unterscheiden sich in g^E -Modelle (Wilson [131], NRTL [109], UNIQUAC [2]) und in Gruppenbeitragsmethoden (UNIFAC-Methoden [33, 41, 76, 112, 127], ASOG [67]). Diese Modelle ermöglichen die Berechnung des Realverhaltens von Multi-komponentensystemen. Die benötigten Informationen werden bei den g^E -Modellen, anders als bei den Gruppenbeitragsmethoden, aus den binären Wechselwirkungen zwischen den am Gemisch beteiligten Molekülen erhalten.

Die große Bedeutung dieser Modelle für die Synthese und Auslegung thermischer Trennprozesse wird unter dem Aspekt deutlich, dass nur wenige Messdaten über das reale Verhalten von Mehrkomponentensystemen (binäre und höhere Systeme) veröffentlicht wurden. Stehen keine experimentellen Daten für die Parameteranpassung zur Verfügung, müssen entweder zeitaufwendige experimentelle Untersuchungen durchgeführt oder auf leistungsfähige Methoden zur Abschätzung von Aktivitätskoeffizienten zurückgegriffen werden. Zu diesem Zweck sind die Gruppenbeitragsmethoden (vgl. Kapitel 2.2.2) entwickelt worden, die ein System als eine Mischung von Molekülfragmenten und nicht von Molekülen auffassen. In der Folge ergeben sich die Aktivitätskoeffizienten aus den Beiträgen einzelner Strukturgruppen. Der wesentliche Vorteil der Gruppenbeitragsmethoden gegenüber den g^E -Modellen liegt in der Möglichkeit, eine Vielzahl technisch interessanter Systeme mit einer vergleichsweise geringen Anzahl an Parametern zu berechnen. Dies ergibt sich aus der viel geringeren Zahl der möglichen Strukturgruppen im Vergleich zu denen der einzelnen Moleküle.

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Phasengleichgewichtsmodelle zur Synthese und Auslegung von Trennprozessen sind umfassend bei Gmehling [38] dargestellt. Die aktuellen Reinstoff- und Wechselwirkungsparameter für die oben beschriebenen Ansätze sind u. a. in der Dortmunder Datenbank [24] verfügbar.

Eine Übersicht über die Modelle zur Beschreibung von Aktivitätskoeffizienten ist nachfolgend dargestellt.

2.2.1 g^E -Modelle

Erstmals wurde das Prinzip der lokalen Zusammensetzung im Ansatz von Wilson [131] eingeführt. Hiernach bilden sich aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Molekülen gleicher und unterschiedlicher Sorte in der Umgebung eines Moleküls von der makroskopischen Zusammensetzung abweichende lokale Zusammensetzungen aus. Sind die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Molekülen verschiedener Sorte kleiner als die zwischen Molekülen gleicher Sorte und besteht deshalb eine Tendenz zur Trennung der Molekülsorten voneinander, wird eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz erhalten. Das heißt, die Aktivitätskoeffizienten sind größer als Eins. Im Gegensatz hierzu führt eine Zusammenlagerung unterschiedlicher Moleküle zu Aktivitätskoeffizienten kleiner Eins (negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz). Zur Beschreibung dieser energetischen Bevorzugung werden von Wilson Boltzmannfaktoren verwendet, in denen die anzupassenden binären Parameter $\Delta\lambda_{ij}$ enthalten sind. Die Beschreibung der Molekülgrößen erfolgt über die molaren Volumina (v_i, v_j) der reinen Flüssigkeiten:

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \left(\sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) - \sum_j \frac{x_j \Lambda_{ji}}{\sum_k x_k \Lambda_{jk}} \quad (2.32)$$

$$\text{mit } \Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(- \frac{\Delta\lambda_{ij}}{T} \right). \quad (2.33)$$

Während das Modell prinzipiell zur Vorhersage des Multikomponentenverhaltens aus binären Daten geeignet ist, kann das Auftreten von Mischungslücken grundsätzlich nicht beschrieben werden. Diese wesentliche Schwäche des Wilson-Modells wurde durch die Entwicklung des NRTL-Ansatzes (Non Randomness Two Liquid [109]) ausgeglichen, wobei im NRTL-Modell analog zur Wilson-Gleichung lokale Molenbrüche verwendet werden. Statt aber den enthalpischen und entropischen Term zu trennen, wird jeder Paarwechselwirkung in der Flüssigkeit direkt ein Beitrag zur Gibbs'schen Enthalpie der Mischung zugeordnet:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_j x_j G_{ji}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k G_{kj} \tau_{kj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (2.34)$$

$$\text{mit } \tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{T}, \quad (2.35)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}). \quad (2.36)$$

Neben den anzupassenden binären Wechselwirkungsparametern Δg_{ij} ermöglicht ein weiterer sog. Nonrandomness-Parameter α_{ij} die Korrektur des eventuell zu groß vorhergesagten Ordnungsgrades. Das NRTL-Modell liefert wie die Wilson-Gleichung eine zuverlässige Vorhersage des Verhaltens von Multikomponentensystemen und ist zusätzlich in der Lage, Systeme mit Mischungslücken zu beschreiben.

Die von Abrams und Prausnitz entwickelte UNIQUAC-Gleichung (engl.: universal quasi-chemical) [2] besitzt einen theoretisch deutlich fundierteren Hintergrund. Hier wird bei der Berechnung des Aktivitätskoeffizienten der Beitrag der Exzessentropie s^E über den kombinatorischen (entropischen) Anteil (C) und die Exzessenthalpie h^E über den sog. enthalpischen Restanteil (R) berücksichtigt:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R. \quad (2.37)$$

Der durch Staverman und Guggenheim korrigierte, aus der statistischen Mechanik abgeleitete Flory-Huggins-Term ist der entropische, kombinatorische Anteil. Die Berechnung erfolgt, indem die Volumenanteile V_i und die Oberflächenanteile F_i auf den Molanteil bezogen werden. Diese wiederum werden aus den nach Bondi [13] abgeschätzten relativen van der Waalsschen-Volumenanteilen r_i und den relativen van der Waalsschen-Oberflächen q_i der Reinstoffe berechnet. Es gilt dann:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (2.38)$$

$$\text{mit } V_i = \frac{r_i}{\sum_j^n x_j r_j}, \quad (2.39)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j^n x_j q_j}. \quad (2.40)$$

Der enthalpische Restanteil $\ln \gamma_i^R$, welcher die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen, d. h. die Exzessenthalpie h^E , beschreibt, enthält die anzupassenden Wechselwirkungsparameter Δu_{ij} und die relativen van der Waalsschen-Oberflächen:

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \left(\frac{\sum_j^n x_j q_j \tau_{ji}}{\sum_j^n x_j q_j} \right) - \sum_j^n \frac{x_j q_j \tau_{ij}}{\sum_k^n x_k q_k \tau_{kj}} \right) \quad (2.41)$$

$$\text{mit } \tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\Delta u_{ij}}{T}\right). \quad (2.42)$$

Ungeachtet der Tatsache, dass die theoretische Herleitung des UNIQUAC-Ansatzes im Vergleich zur NRTL-Gleichung zweifelsfrei eleganter ist, zeigen sich insbesondere bei der Beschreibung von Dampf-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (VLE) häufig Schwächen. Die Beschreibung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten erfolgt deshalb unter Verwendung gesondert angepasster, binärer Parametersätze.

Eine Erweiterung des UNIQUAC-Ansatzes ist der LIQUAC-Ansatz [85]. Bei diesem Modell handelt es sich um ein in der Arbeitsgruppe von Prof. Gmehling entwickeltes g^E -Modell zur Beschreibung von elektrolythaltigen Systemen. Dieser Ansatz bestimmt die Gibbssche-Exzessenthalpie aus der Summe dreier Anteile. Dies sind der modifizierte Debye-Hückel-Ansatz für Lösungsmittelgemische [21], der durch den UNIQUAC-Ansatz beschriebene "short range"-Anteil und der auf den Arbeiten von Pitzer [106] basierende modifizierte "middle range"-Term.

2.2.2 Gruppenbeitragsmethoden

Die UNIFAC-Methode [33] sowie deren Weiterentwicklungen sind Gruppenbeitragsmethoden, die in der Industrie häufig zur Abschätzung von Aktivitätskoeffizienten eingesetzt werden. Die Methode basiert auf dem UNIQUAC-Ansatz, bei dem sich der Aktivitätskoeffizient und die Gibbssche Exzessenthalpie aus einem kombinatorischen und einem Restanteil zusammensetzt. Unter Verwendung der jeweiligen van der Waals-Molekülgruppenoberflächen und -volumina ergibt sich der kombinatorische Anteil des originalen UNIFAC-Ansatzes aus Gleichung (2.38) mit Gleichung (2.39) und Gleichung (2.40).

Mod. UNIFAC (Dortmund) [41, 112, 127] und mod. UNIFAC (Lyngby) [76] sind zwei Beispiele für die mittlerweile modifizierte UNIFAC-Methode. Der Unterschied zum ursprünglichen Ansatz ergibt sich lediglich durch eine temperaturabhängige Darstellung der Gruppenwechselwirkungsparameter und die Nutzung eines leicht veränderten kombinatorischen Anteils. Diese Änderungen korrigieren einige Schwächen des UNIFAC-Ansatzes, wie beispielsweise die Berechnung von Grenzaktivitätskoeffizienten bzw. die Vorhersage von Mischungsenthalpien (vgl. dazu Schiller [112]). Für mod. UNIFAC (Do) gilt:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left(\frac{V_i}{F_i} \right) \right) \quad (2.43)$$

$$\text{mit } V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j^n x_j r_j^{3/4}}. \quad (2.44)$$

V_i' stellt hierbei den empirisch modifizierten Volumenanteil pro Molanteil dar. Die Variante mod. UNIFAC (Ly) vernachlässigt den Staverman-Guggenheim-Term, und der Volumenanteil pro Molanteil wird wie folgt beschrieben:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' \quad (2.45)$$

$$\text{mit } V_i' = \frac{r_i^{2/3}}{\sum_j^n x_j r_j^{2/3}}. \quad (2.46)$$

Der Restanteil setzt sich bei allen drei UNIFAC-Modellen aus den einzelnen Gruppenaktivitätskoeffizienten der Strukturgruppe j in der Mischung (Γ_j) bzw. in der reinen Komponente i ($\Gamma_j^{(i)}$) zusammen, die nach Gleichung (2.48) beschrieben werden können:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_j^{ngrp} v_j^{(i)} (\ln \Gamma_j - \ln \Gamma_j^{(i)}) \quad (2.47)$$

$$\text{mit } \ln \Gamma_j = Q_j \left[1 - \ln \left(\sum_k^{ngrp} \Theta_k \Psi_{kj} \right) - \sum_k^{ngrp} \frac{\Theta_k \Psi_{jk}}{\sum_l^{ngrp} \Theta_l \Psi_{lk}} \right], \quad (2.48)$$

wobei der Oberflächenanteil Θ_k und der Molanteil X_k der Gruppe k in der folgenden Weise berechnet werden:

$$\Theta_k = \frac{X_k Q_k}{\sum_l^{ngrp} X_l Q_l}, \quad (2.49)$$

$$X_k = \frac{\sum_l^n v_k^{(l)} x_l}{\sum_l^n \sum_m^{ngrp} v_m^{(l)} x_l}. \quad (2.50)$$

Mittels der Gruppenwechselwirkungsparameter a_{ij} werden die jeweiligen Wechselwirkungsterme gebildet, wobei sich a_{ij} durch simultane Anpassung an möglichst viele experimentelle Daten unterschiedlicher binärer Systeme ergibt. Für UNIFAC gilt:

$$\Psi_{lk} = \exp\left(-\frac{a_{lk}}{T}\right). \quad (2.51)$$

Die modifizierte Form (mod. UNIFAC (Do)) definiert ein temperaturabhängiger Gruppenwechselwirkungsparametersatz (a_{lk} , b_{lk} und c_{lk}) für den Wechselwirkungsterm; hierdurch kann die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten beschrieben werden:

$$\Psi_{lk} = \exp\left(-\frac{a_{lk} + b_{lk} \cdot T + c_{lk} \cdot T^2}{T}\right). \quad (2.52)$$

Bei mod. UNIFAC (Ly) ist die Temperaturabhängigkeit gegeben durch:

$$\Psi_{lk} = \exp\left(-\frac{a_{lk} + b_{lk}(T - T_o) + c_{lk}(T(\ln T_o - \ln T) + T - T_o)}{T}\right). \quad (2.53)$$

Im Vergleich ergeben VLE- und VLLE-Berechnungen mit den modifizierten Methoden bessere Resultate.

Die ASOG-Methode (Analytical Solution of Groups) [67] ist eine weitere Gruppenbeitragsmethode, die auf dem Wilson-Ansatz basiert. Hier setzt sich der Aktivitätskoeffizient additiv aus einem Molekülgerüstanteil γ_i^{FH} und einem Gruppenanteil γ_i^G zusammen. Der Molekülanteil, der Wasserstoffatome ausschließt, ergibt sich aus Gleichung (2.55):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{FH} + \ln \gamma_i^G \quad (2.54)$$

$$\text{mit } \ln \gamma_i^{FH} = 1 + \ln\left(\frac{V_i^{FH}}{\sum_j^n x_j \cdot V_j^{FH}}\right) - \frac{V_i^{FH}}{\sum_j^n x_j \cdot V_j^{FH}}. \quad (2.55)$$

Gleichung (2.47) gilt für den Gruppenaktivitätskoeffizientenanteil, der Gruppenmolenbruch wird analog zu Gleichung (2.50) berechnet. Die Gruppenaktivitätskoeffizienten selbst werden mittels der nachfolgenden Gleichung berechnet, wobei der Gruppenwechselwirkungsterm Ψ_{ij} durch Gleichung (2.57) gegeben ist:

$$\ln \Gamma_j = I - \ln \left(\sum_k^{ngrp} X_k \cdot \Psi_{jk} \right) - \sum_k^{ngrp} \frac{X_k \cdot \Psi_{kj}}{\sum_l^{ngrp} X_l \cdot \Psi_{kl}}, \quad (2.56)$$

$$\Psi_{ij} = \exp \left(m_{ij} + \frac{n_{ij}}{T} \right). \quad (2.57)$$

Auf der Basis der Dortmunder Datenbank wurden von Tochigi *et al.* [120] im Jahr 1990 neue Wechselwirkungsparameter angepasst, die sich insbesondere zur Vorhersage von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten eignen.

2.3 Zustandsgleichungen

Zustandsgleichungen werden erfolgreich zur Beschreibung des Realverhaltens von Phasengleichgewichten eingesetzt (Weg B). Hierbei stellt das ideale Gasgesetz die einfachste Form dar.

Die individuellen Eigenschaften, wie das Eigenvolumen der Moleküle und die Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, werden in diesem Modell nicht berücksichtigt. Eine allgemein verwendbare Zustandsgleichung sollte einen Kompromiss zwischen einer möglichst genauen Beschreibung der Stoffeigenschaften in einem weiten Zustandsbereich und einem Mangel an experimentellen Stoffdaten für viele Komponenten finden. Meist lassen sich auf der Basis der wenigen bekannten Eigenschaften (i. d. R. kritische Daten, Sättigungsdampfdrücke und Dichten) nur wenige Parameter zuverlässig bestimmen.

In der Praxis finden insbesondere kubische Zustandsgleichungen große Verwendung. Es handelt sich dabei in den meisten Fällen um Weiterentwicklungen der 1873 von van der Waals aufgestellten Zustandsgleichung [39]:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (2.58)$$

$$\text{mit } a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}, \quad (2.59)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}. \quad (2.60)$$

Zum ersten Mal wurde mittels dieser Gleichung eine Beschreibung der Kondensation und der Verdampfung sowie des Auftretens kritischer Punkte durch Einführung von zwei Parametern (a und b), die die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen und das Eigenvolumen der Moleküle beschreiben, ermöglicht.

Diese Zustandsgleichung diente als Grundlage für Weiterentwicklungen, wobei die bekanntesten weiterentwickelten Gleichungen des van der Waals-Typs die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (RK) [108], die Soave-Redlich-Kwong-Gleichung (SRK) [115] und die Peng-Robinson-Gleichung (PR) [105] sind.

Die Gleichungen unterscheiden sich im Grunde dadurch, dass der Parameter $a(T)$ in der Modifikation nach Soave (SRK) als temperaturabhängig betrachtet und mit Hilfe des azentrischen Faktors (ω) ausgedrückt wird, während in der RK-Gleichung die Parameter a und b als konstant angenommen werden. Die PR-Gleichung verwendet ebenfalls die Parameter $a(T)$ und b . Eine eingehendere Betrachtung der kubischen Zustandsgleichungen erfolgt bei Gmehling und Brehm [39].

2.3.1 PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichungen

Nachfolgend wird eine kurze Darstellung der PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung (Predictive Soave-Redlich-Kwong) [52, 53] gegeben, die im Programmpaket (vgl. Kapitel 5) implementiert ist.

Die Methode ist eine Verknüpfung der SRK-Zustandsgleichung mit der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC über die PSRK- g^E -Mischungsregel. Die Verwendung der SRK-Zustandsgleichung

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (2.61)$$

sowie der aus den kritischen Reinstoffdaten erhaltenen Reinstoffparameter $a_{ii}(T)$ und b_i

$$a_{ii}(T) = 0.42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \cdot \alpha_i(T) \quad (2.62)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.63)$$

erlaubt die zuverlässige Darstellung der Reinstoffdampfdrücke mit Hilfe der an Sättigungsdampfdrücke angepassten Mathias-Copeman-Parameter [99] $c_{1,i}$, $c_{2,i}$ und $c_{3,i}$

$$\alpha_i(T) = \left[1 + c_{1,i} \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right) + c_{2,i} \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right)^2 + c_{3,i} \left(1 - \sqrt{T_{r,i}} \right)^3 \right]^2 \quad (2.64)$$

oder eine Generalisierung bezüglich des azentrischen Faktors ω_i

$$c_{1,i} = 0.48 + 1.574\omega_i - 0.176\omega_i^2, \quad c_{2,i} = 0, \quad c_{3,i} = 0. \quad (2.65)$$

Binäre oder Multikomponentensysteme können durch die Berechnung von Gemischparametern $a(T)$ und b mit Hilfe der PSRK-Mischungsregel [30] beschrieben werden. Hierzu benötigt diese die Reinstoffgrößen $a_{ii}(T)$, b_i , v_i und die Gibbssche Exzessenthalpie g_0^E bei einem Referenzzustand (Flüssigkeit bei Atmosphärendruck). Für die PSRK-Mischungsregel ergibt sich bei $v^E = 0$ folgende Form:

$$\frac{a(T)}{bRT} = \sum x_i \frac{a_{ii}(T)}{b_i RT} + \frac{\frac{g_0^E}{RT} + \sum x_i \ln \frac{b}{b_i}}{-0.64663}. \quad (2.66)$$

Für den Parameter b der Mischung wird die klassische lineare Mischungsregel verwendet:

$$b = \sum x_i b_i. \quad (2.67)$$

Im PSRK-Modell kann die Pénélox-Korrektur [104] angewendet werden, um eine optimalere Beschreibung der molaren Volumina v zu erreichen:

$$v = v_{\text{SRK}} - \sum x_i c_i \quad (2.68)$$

$$\text{mit } c_i = 0.40768 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \left(0.29441 - \frac{P_{c,i} v_{c,i}}{RT_{c,i}} \right). \quad (2.69)$$

Die bereits publizierten g^E -Modellparameter der UNIFAC-Gruppenbeitragsmethode [50] (oder mod. UNIFAC (Do)) können für die Beschreibung der Gibbsschen Exzessenthalpie g_0^E verwendet werden. Hierbei gelingt die gute Reproduktion der Ergebnisse des UNIFAC-Modells bei niedrigen Drücken und darüber hinaus im Bereich hoher Drücke und Temperaturen durch Extrapolation. Des Weiteren können Systeme mit polaren und überkritischen Komponenten sicher vorhergesagt werden. Zudem gelingt mittlerweile mit dem PSRK-Modell [84] die Vorhersage stark asymmetrischer Systeme sowie von Elektrolytsystemen. Überdies soll die PSRK-Methode zukünftig auch auf Polymere angewendet werden.

2.4 Kriterien zur Auswahl selektiver Zusatzstoffe

Bei den speziellen Trennverfahren, wie der azeotropen und der extraktiven Rektifikation, der Extraktion sowie der Absorption, müssen die eingesetzten selektiven Trennhilfsmittel bestimmte Kriterien erfüllen. Im Folgenden werden die wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Lösungsmittel aufgeführt, die als selektive Trennhilfsmittel eingesetzt werden. Eine detaillierte Darstellung der Trennverfahren erfolgt in Kapitel 4.6.1.1.

Aufgabe der Zusatzstoffe (i. d. R. organische Verbindungen) ist die positive Beeinflussung der bei der Trennung ausgenutzten Verteilungsgleichgewichte zwischen den beiden Phasen, Dampf-Flüssigkeit (extraktive und azeotrope Rektifikation), Flüssigkeit-Flüssigkeit (Extraktion) und Gas-Flüssigkeit (Absorption), um eine optimale Trennung bei möglichst niedrigen Investitions- und Betriebskosten zu erreichen. Diese Zusatzstoffe werden bei azeotroper und extraktiver Rektifikation als Entrainer, bei der Extraktion als Extraktionsmittel und bei der Absorption als Absorptionsmittel bezeichnet. Die entstehenden Kosten werden zum einen durch die *Selektivität* des eingesetzten Lösungsmittels, die ein Maß für die benötigte Trennstufenzahl ist und somit die Investitionskosten beschreibt, und zum anderen durch die *Kapazität*, die das Verhältnis zwischen Lösungsmittel sowie Feedstrom beschreibt und sich auf die laufenden Betriebskosten auswirkt, beeinflusst. Mit steigender Selektivität kann bei gleich bleibender Trennstufenzahl die Reinheit des Produktes erhöht werden. Selektivität und Kapazität haben antagonistische Eigenschaften, d. h., Lösungsmittel mit hoher Selektivität zeigen häufig eine geringe Kapazität [49]. Beispielsweise zeichnet sich bei der Aromaten-Extraktion Wasser durch eine besonders hohe Selektivität aus, wohingegen die Kapazität und damit die Löslichkeit der Aromaten-Fraktion in Wasser sehr gering ist. Aufgrund des selektiven Charakters wird Wasser häufig einem Lösungsmittel mit hoher Kapazität hinzugefügt, um so die Selektivität zu steigern (vgl. Kapitel 4.1 und 4.2). Ziel ist es also, in erster Linie ein Lösungsmittel zu finden, das trotz einer hohen Selektivität eine akzeptable Kapazität besitzt. Für die Wirtschaftlichkeit des Trennverfahrens sollte zusätzlich ein geringer Preis des eingesetzten selektiven Lösungsmittels beachtet werden, damit sowohl die Kosten für die erste Füllung als auch für den laufenden Betrieb gering gehalten werden.

Der selektive Zusatzstoff sollte einen *geringen Schmelzpunkt* besitzen, der mindestens 10 °C unterhalb der Systemtemperatur liegen sollte, um ein Ausfallen des Zusatzstoffes zu vermeiden.

Daneben ist eine *geringe Viskosität* des selektiven Lösungsmittels wünschenswert, um den Wärme- und Stofftransport sowie die Flüssigkeitsführung zu erleichtern.

Des Weiteren sollte ein *geringes Molgewicht* vorliegen, damit die für die Trennung benötigte Lösungsmittelmenge auf ein Minimum reduziert wird.

Darüber hinaus sollte der Zusatzstoff einen *geringen Sättigungsdampfdruck* und einen *hohen Siedepunkt* bei der gewählten Systemtemperatur aufweisen. Hierdurch kann zum einen eine spätere Aufarbeitung leichter erfolgen, und zum anderen bleibt die Emission des Zusatzstoffes gering.

Für die destillative Aufarbeitung ist eine wünschenswerte Eigenschaft eines selektiven Lösungsmittels ein *ausreichender Siedepunktunterschied* zwischen dem Zusatzstoff und dem zu trennenden Stoffgemisch. Um keine weiteren Trennprobleme zu erhalten, sollte beispielsweise bei der Aufarbeitung des selektiven Lösungsmittels mit Hilfe der extraktiven Rektifikation die Temperaturdifferenz zwischen Zusatzstoff und zu trennendem Stoffgemisch mindestens 40 K betragen.

Damit keine korrosionsbeständige Werkstoffe verwendet werden müssen, sollte der Zusatzstoff *keine korrosiven Eigenschaften* besitzen. Darüber hinaus ist eine *hohe thermische und chemische Stabilität* des Lösungsmittels wünschenswert. Vermieden werden sollte zudem eine Zersetzung, Polymerisation, Dimerisation oder andere chemische Veränderungen des Zusatzstoffes.

Die *spezifische Wärmekapazität* und die *Verdampfungsenthalpie* spielen ebenfalls eine wichtige Rolle. Zudem sollte der Zusatzstoff möglichst *ungiftig* und *umweltfreundlich* sein und einen *hohen Flammpunkt* besitzen.

Bei der Extraktion ist zusätzlich die Ausbildung von zwei flüssigen Phasen eine Grundvoraussetzung. Insbesondere ist hierbei für die Trennung der beiden Phasen eine hohe Dichtedifferenz (2 - 5 %) erforderlich sowie die Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen von Interesse.

Zusammenfassend dient der in Kapitel 2 gegebene Überblick über die Phasengleichgewichtsthermodynamik, die Aktivitätskoeffizientenmodelle und die Zustandsgleichungen als theoretische Grundlage für die nachfolgenden Kapitel. Die Kriterien zur Auswahl selektiver Zusatzstoffe ermöglichen eine bessere Beurteilung der selektiven Lösungsmittel, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

3 Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞)

Um ein Lösungsmittel in Bezug auf ein Trennproblem bewerten zu können, ist die genaue Kenntnis des Trennfaktors α_{ij}^∞ bzw. der Selektivität S_{ij}^∞ bei unendlicher Verdünnung erforderlich. Diese können mittels Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (Grenzaktivitätskoeffizienten γ^∞) besonders gut berechnet werden [69].

Neben der Darstellung des Grenzaktivitätskoeffizienten werden im folgenden Kapitel verschiedene Methoden vorgestellt, mit denen der Grenzaktivitätskoeffizient bestimmt werden kann. In diesem Zusammenhang werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Messtechniken detailliert beschrieben.

3.1 Bedeutung von Grenzaktivitätskoeffizienten

Problematisch bei Trennprozessen ist die Abtrennung letzter Spuren einer Komponente, da dies den größten Trennaufwand verursacht. Für diesen Fall weist der Trennfaktor bei unendlicher Verdünnung α_{ij}^∞ die ungünstigsten Werte auf. Beschrieben werden kann dieser Trennfaktor mit Hilfe der Grenzaktivitätskoeffizienten. Für Systeme mit einer positiven Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ($\gamma_i > 1$) tritt der größte Trennaufwand am Kopf der Kolonne auf. Es gilt dann:

$$\alpha_{ij}^\infty = P_i^s / \gamma_j^\infty P_j^s . \quad (3.1)$$

Bei negativer Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ($\gamma_i < 1$) ist der größte Trennaufwand im Sumpf der Kolonne. In diesem Fall gilt:

$$\alpha_{ij}^\infty = \gamma_i^\infty P_i^s / P_j^s . \quad (3.2)$$

Der für die Trennung erforderliche Aufwand wird von der Differenz des Trennfaktors $\alpha_{ij} - 1$ bestimmt. Um eine Überdimensionierung der Kolonne (z. B. Rektifikationskolonne) zu vermeiden, ist insbesondere die genaue Kenntnis des Trennfaktors im stark verdünnten Bereich erforderlich (α_{ij}^∞). Aus diesem Grund wird der Grenzaktivitätskoeffizient zur zuverlässigen Auslegung und Dimensionierung von Rektifikationskolonnen herangezogen.

Gleichzeitig sind Art und Ausmaß der Beeinflussung ungünstiger Trennfaktoren (z. B. $0.95 \leq \alpha_{ij} \leq 1.05$) durch selektive Zusatzstoffe direkt zu erkennen [9, 117]. Die Grenzaktivitätskoeffizienten können somit zur Auswahl selektiver Lösungsmittel für die extraktive und azeotrope Rektifikation und die Extraktion verwendet werden. Beispielsweise werden bei der extraktiven Rektifikation die Grenzaktivitätskoeffizienten durch

die Zugabe des selektiven Zusatzstoffes in unterschiedlichem Maß beeinflusst, um Trennfaktoren ungleich Eins zu erreichen. Angewandt wird dies u. a. bereits in dem Softwarepaket zur Auswahl selektiver Lösungsmittel, das in Kapitel 5 vorgestellt wird. Auch bei der Anpassung von zuverlässigen g^E -Modell-Parametern sowie bei der Entwicklung und Erweiterung von Gruppenbeitragsmethoden verbessert die Berücksichtigung des Grenzaktivitätskoeffizienten die Zuverlässigkeit der Beschreibung im verdünnten Bereich. Des Weiteren können Henry-Konstanten (unterkritischer Komponenten) und Verteilungskoeffizienten mit Hilfe von Grenzaktivitätskoeffizienten berechnet und das Auftreten azeotroper Punkte vorhergesagt werden.

Neben der praktischen Anwendung bei Trennproblemen ist die Kenntnis des Grenzaktivitätskoeffizienten ebenfalls von großer theoretischer Bedeutung. Das Verhalten des Aktivitätskoeffizienten ist für das System Ethanol/Wasser in Abbildung 3.1 dargestellt. Hierbei weicht beispielsweise der Aktivitätskoeffizient des Ethanols bei hohen Ethanolkonzentrationen nur wenig vom Wert Eins ab. Im Bereich unendlicher Verdünnung steigt dagegen der Aktivitätskoeffizient des Ethanols deutlich an. In den meisten Fällen ist dieser Bereich derjenige mit der größten Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ($\gamma_i \neq 1$), also mit der größten Abweichung vom idealen Verhalten.

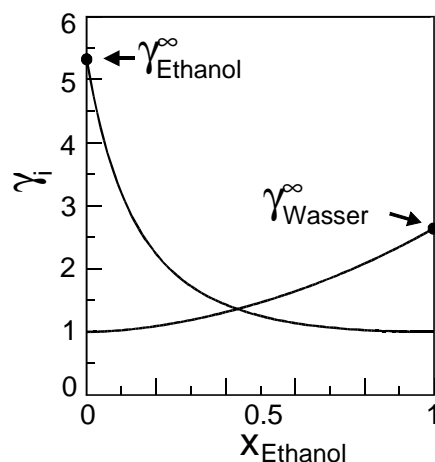


Abb. 3.1 Mit mod. UNIFAC (Do) berechnete Konzentrationsabhängigkeit des Grenzaktivitätskoeffizienten am Beispiel Ethanol(1) / Wasser (2) bei 50 °C

Unter dem Bereich unendlicher Verdünnung ist eine Lösung zu verstehen, in der ein Solutemolekül nur von Lösungsmittelmolekülen umgeben ist (vgl. Abbildung 3.2). Es gibt damit ausschließlich Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel-Lösungsmittel-Molekülen und Solute-Lösungsmittel-Molekülen.

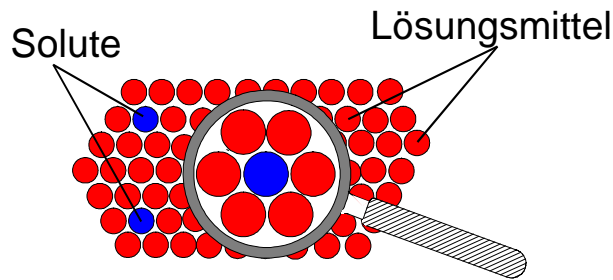


Abb. 3.2 Schematische Darstellung einer hochverdünnten Lösung

Die zahlreichen unterschiedlichen Verwendungsmöglichkeiten unterstreichen die Bedeutung des Grenzaktivitätskoeffizienten in der Phasengleichgewichtsthermodynamik.

3.2 Messmethoden zur Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞)

Die Messung des Grenzaktivitätskoeffizienten ist mit einer Vielzahl von Methoden möglich. Im Wesentlichen lassen sich indirekte und direkte Methoden unterscheiden [68].

Zu den indirekten Methoden gehören solche, die den Grenzaktivitätskoeffizienten "indirekt" mittels Extrapolation aus anderen thermodynamischen Größen (z. B. VLE- oder LLE-Daten) berechnen. Die Extrapolation aus VLE-Daten erfolgt dabei unter Verwendung eines Legendre-Polynoms oder unter Zuhilfenahme eines thermodynamischen Modells (z. B. g^E -Modell). Zusätzlich kann unter Berücksichtigung des Isoaktivitätskriteriums ($x'_i \gamma'_i = x''_i \gamma''_i$) mit der Annahme $x''_i \gamma''_i = 1$ für die Phase (") die Berechnung des Grenzaktivitätskoeffizient direkt aus LLE-Daten erfolgen. γ^∞ lässt sich dann aus dem Kehrwert der Löslichkeit berechnen. Einschränkend ist zu erwähnen, dass sich diese Methode lediglich zur zuverlässigen Bestimmung sehr großer γ^∞ -Daten eignet [83, 122]. Nach Eckert und Sherman [26] liegt der Grenzwert dieser Methode bei $x_i < 0.1$.

Grenzaktivitätskoeffizienten können "indirekt" auch aus Flüssig-Flüssig-Verteilungskoeffizienten [82] oder Gas-Flüssig-Verteilungskoeffizienten [1] bestimmt werden.

Im Nachfolgenden werden die direkten Methoden näher vorgestellt. Der Grenzaktivitätskoeffizient wird bei diesen Methoden direkt aus experimentellen Größen bestimmt. Als Beispiel für diese Methoden seien an dieser Stelle die Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC), die Headspace-Gas-Flüssig-Chromatographie (HGLC), die Flüssig-Flüssig-Chromatographie (LLC), die Differentialebullimetrie, die Dilutor-Technik und die differentielle statische Methoden genannt. Die Rayleigh-Destillation und die Taupunkt-Technik sind weitere Methoden, die auf den direkten Methoden basieren und mit denen die Messung des γ^∞ -Wertes schwersiedender Solute möglich ist.

3.2.1 Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC)

Eine Vielzahl der in der Literatur enthaltenen γ^∞ -Daten wurden mit Hilfe der Gas-Flüssig-Chromatographie (engl.: gas-liquid chromatography, GLC) bestimmt, die erstmals 1956 von Martin eingesetzt wurde [92]. Der Vorteil dieser Methode liegt in der vergleichsweise schnellen und einfachen Bestimmung experimenteller Daten mit sehr geringen Substanzmengen.

Zur Bestimmung von Grenzaktivitätskoeffizienten wird in der vorliegenden Arbeit u. a. die GLC-Methode verwendet, die in Kapitel 3.3 detailliert vorgestellt wird.

3.2.2 Relative Gas-Flüssig-Chromatographie

Die relative Gas-Flüssig-Chromatographie, die 1991 von Orbey und Sandler [102] vorgestellt wurde, ist eine Erweiterung der GLC-Technik zur Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten. Hierbei wird ein interner Standard zur Bestimmung von γ^∞ verwendet. Das zu untersuchende Solute wird zusammen mit dem internen Standard injiziert (γ^∞ dieses Standards ist unter den gegebenen Bedingungen bekannt). Anschließend wird γ^∞ der unbekannt hochverdünnten Komponente über das Verhältnis der Nettoretentionszeiten zwischen der gemessenen Komponente (1) und der Standardkomponente (2) nach folgender Gleichung bestimmt [102]:

$$\gamma_1^\infty = \frac{\varphi_2^s P_2^s (t_N)_2}{\varphi_1^s P_1^s (t_N)_1} \cdot \gamma_2^\infty, \quad (3.3)$$

wobei φ_1^s und φ_2^s den Sättigungsfugazitätskoeffizienten, P_1^s und P_2^s den Sättigungsdampfdrücken sowie $(t_N)_1$ und $(t_N)_2$ den Nettoretentionszeiten des Solutes (1) und der Referenzsubstanz (2) entsprechen. Die Lösungsmittelmenge zur Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten muss nicht bekannt sein, so dass einige Probleme der GLC-Technik ausgeschlossen werden können; beispielsweise entfällt die Bestimmung der Lösungsmittelmenge auf der Säule. Diese Methode ist ebenfalls auf leichtflüchtige Solutes in schwerflüchtigen Lösungsmitteln ausgerichtet.

3.2.3 Non-Steady-State Gas-Flüssig-Chromatographie (NSS GLC)

Im Gegensatz zur GLC ist bei dieser Methode, die erstmals von Belfer [10] eingesetzt wurde, zusätzlich die Bestimmung von γ^∞ in leichtflüchtigen Lösungsmitteln möglich. Dabei wird das Lösungsmittel bei konstanter Säulentemperatur und Trägergasgeschwindigkeit auf eine mit Trägermaterial gefüllte Säule injiziert. Nach Einstellung des Phasengleichgewichtes des Lösungsmittels mit dem Trägergasstrom und der gepackten Säule wird wiederholt eine konstante Menge des zu untersuchenden Solutes

zum Zeitpunkt t auf die Säule injiziert. Die Retentionszeit des Solute wird unter diesen experimentellen Bedingungen im Verlauf der Messung kürzer, da die zuvor injizierte Lösungsmittelmenge linear aus der Säule ausgetragen wird. Mit Hilfe des Verhältnisses der Sättigungsdampfdrücke von Solute und Lösungsmittel sowie der Abnahme der Solute Retentionszeit kann γ^∞ über folgende Beziehung bestimmt werden [19]:

$$\gamma_i^\infty = \frac{\varphi_{Solvent}^s P_{Solvent}^s}{\varphi_i^\infty P_i^s} \cdot \frac{dt}{dt_N} \quad (3.4)$$

mit
$$\frac{dt_N}{dt} = \frac{(t_{N2} - t_{N1})}{(t_2 - t_1)}. \quad (3.5)$$

Der differentiale Retentionsparameter, der aus dem Verhältnis der Abnahme der Retentionszeit des Solute (t_N) mit der Zeit (t) resultiert, ist dt_N/dt . $P_{Solvent}^s$ ist der Sättigungsdampfdruck und $\varphi_{Solvent}^s$ der Sättigungsfugazitätskoeffizient des Lösungsmittels.

Ungeachtet der Möglichkeit, mit dieser Methode auch leichterflüchtigere Lösungsmittel zu untersuchen, ist sie vom Grundsatz ebenfalls auf Systeme mit flüchtigeren Solute ausgerichtet.

3.2.4 Headspace-Gas-Flüssig-Chromatographie (HGLC)

Die Headspace-Gas-Flüssig-Chromatographie beruht auf der Messung des Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtes einer hochverdünnten Lösung und wurde ursprünglich für analytische Zwecke, wie beispielsweise die Konzentrationsbestimmung organischer Schadstoffe in Wasser, entwickelt. Erste Messungen wurden 1963 von Hála und Wichterle publiziert [48].

Die Messungen beruhen auf der chromatographischen Bestimmung der Zusammensetzung der Dampfphase nach Erreichen des Phasengleichgewichtes der hochverdünnten Lösung. Der Grenzaktivitätskoeffizient kann bei ausreichender Flüchtigkeit des Solute direkt bestimmt werden. Um jedoch in den Bereich der unendlichen Verdünnung extrapolieren zu können, müssen mehrere Messungen mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Lösung durchgeführt werden.

3.2.5 Dilutor-Technik

Erstmals wurden Grenzaktivitätskoeffizienten von Leroi *et al.* [79] im Jahr 1977 mittels der Dilutor-Technik ("inert gas stripping") gemessen, wobei die ursprüngliche Idee der Messtechnik aus dem Jahr 1963 von Fowlis und Scott [32] stammt.

Diese Methode beruht auf der Änderung der Dampfphasenzusammensetzung als Funktion der Zeit, wobei eine hochverdünnte Komponente mittels eines inerten Trägergasstroms unter isothermen und isobaren Bedingungen aus einer flüssigen Lösung ausgetragen wird. Mit Hilfe eines Gaschromatographen wird die Gasphase analysiert.

Die Dilutor-Technik eignet sich nicht nur für die Messung von binären Systemen, sondern auch von Lösungsmittelgemischen, also ternäre Systeme, wenn zuvor der Trägergasstrom mit dem Lösungsmittelgemisch gesättigt wird. Darin liegt auch der große Vorteil dieser Methode im Vergleich zu den anderen Messtechniken. Zudem ist auch die Messung von einfachen Elektrolytsystemen möglich (vgl. Kapitel 4.3).

Neben der GLC-Methode findet die Dilutor-Technik in der vorliegenden Arbeit Verwendung. Eine detaillierte Darstellung der Methode erfolgt somit in Kapitel 3.4.

3.2.6 Rayleigh-Destillation

Eine modifizierte Form der erstmals von Zel'venskii und Shalygin [134] 1957 vorgestellten Rayleigh-Destillation basiert, vergleichbar mit der Dilutor-Technik, auf dem Prinzip, eine hochverdünnte Komponente mit Hilfe eines Trägergasstroms aus einer flüssigen Lösung auszutragen. Hierzu wird zunächst eine Probe der zu untersuchenden hochverdünnten Lösung genommen und mittels eines Gaschromatographen analysiert. Die Lösung wird anschließend gewogen und danach ein Teil des in der Lösung befindlichen Solutes durch Einleiten eines mit Lösungsmittel gesättigten inerten Trägergases ausgetragen. Zum Abschluss der Messung wird erneut eine Probe gleicher Volumenmenge wie zuvor von der veränderten hochverdünnten Lösung genommen und analysiert. Unter Einbeziehung der Massenbilanz und Phasengleichgewichtsbedingungen sowie der Annahme, dass der Detektor des Gaschromatographen im verdünnten Bereich linear arbeitet, wird eine Beziehung zwischen γ_i^∞ und der Zusammensetzung der Lösung vor und nach der Messung über die Gleichung (3.6) hergestellt [23]:

$$\gamma_i^\infty = \frac{\epsilon_i^\infty P_{\text{Solvent}}^s}{P_i^s} \left[1 + \frac{\ln(A_i/A_i^0)}{\ln(m/m^0)} \right], \quad (3.6)$$

wobei A_i und A_i^0 die Peakflächen des Solutes in der Flüssigkeit vor und nach der Messung (ermittelt mit Hilfe eines Gaschromatographens) sowie m und m^0 die Masse des Lösungsmittels vor und nach der Messung ist. ϵ_i^∞ ist die Dampfphasenkorrektur [23] und kann über das reale Verhalten der Dampfphase und dem Poyting-Faktor beschrieben werden:

$$\epsilon_i^\infty = \frac{\phi_i^\infty}{\phi_{\text{Solvent}}} = \frac{\varphi_i^s \varphi_{\text{Solvent}}^{V,\infty} \text{Poy}_i}{\varphi_{\text{Solvent}}^s \varphi_i^{V,\infty} \text{Poy}_{\text{Solvent}}} \quad (3.7)$$

Im Gegensatz zur Dilutor-Technik muss bei dieser Methode der Trägergasstrom nicht bestimmt werden.

3.2.7 Flüssig-Flüssig-Chromatographie (LLC)

Erste Arbeiten auf dem Gebiet der Flüssig-Flüssig-Chromatographie stammen von Martin und Synge [91]. Die LLC basiert auf der relativen Verteilung eines Solutes zwischen zwei flüssigen Phasen (mobile und stationäre Phase) in einer Säule. Dabei kann der Grenzaktivitätskoeffizient des Solutes direkt aus der Retentionszeit ermittelt werden. Die Retentionszeit des Solutes ist eine Funktion der Verteilung des Solutes auf die mobile und stationäre Phase. Das spezifische Nettoretentionsvolumen V_g^0 ist verknüpft über die Grenzaktivitätskoeffizienten und wird durch folgende Gleichung wiedergegeben [5]:

$$\ln V_g^0 = \ln \left(\frac{\gamma_i^{\infty,m}}{\gamma_i^{\infty,s}} \right) + \ln \left(\frac{M_m}{M_s \rho_m} \right) + \left(\frac{\bar{P} - 1}{RT} \right) \cdot (\bar{v}_i^m - \bar{v}_i^s), \quad (3.8)$$

wobei $\gamma_i^{\infty,m}$ und $\gamma_i^{\infty,s}$ die Grenzaktivitätskoeffizienten, M_m und M_s die molare Massen sowie \bar{v}_i^m und \bar{v}_i^s die partiellen molaren Volumina des Solutes in der mobilen (m) und stationären Phase (s) sind. ρ_m ist die Dichte der mobilen Phase und \bar{P} gibt den mittleren Druck in der Säule wieder. Damit der γ^∞ -Wert einer Phase bestimmt werden kann, muss zunächst der γ^∞ -Wert der jeweils anderen Phase mit einer zweiten Messmethode bestimmt werden. Locke und Martire [88] schlagen hierzu eine Kombination aus GLC und LLC vor.

Eine Weiterentwicklung der LLC ist die HPLC (High Performance Liquid Chromatography), die trotz Verbesserungen gegenüber der LLC nicht zur zuverlässigen Bestimmung von Grenzaktivitätskoeffizienten geeignet ist [56, 68].

3.2.8 Differentielle Ebulliometrie

Zur Messung im stark verdünnten Bereich wird mittlerweile statt der klassischen Ebulliometrie die differentielle Ebulliometrie herangezogen. Bei dieser Messmethode wird die Änderung der Siedetemperatur zwischen einem reinen Lösungsmittel und einer durch Zusatz eines Solutes verdünnten Lösung unter isobaren Bedingungen gemessen. Erstmals verwendete Swietoslawski [116] die differentielle Ebulliometrie 1925; die theoretischen Grundlagen wurden von Gautreaux und Coates [35] 1955 publiziert.

Unter der idealisierten Annahme $\varphi_i^s = 1$ kann der Grenzaktivitätskoeffizient über folgende Beziehung bestimmt werden [119]:

$$\gamma_i^\infty = \frac{P_{Solvent}^s}{P_i^s} - \frac{1}{P_i^s} \frac{dP_{Solvent}^s}{dT} \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_P^\infty \quad (3.9)$$

3.2.9 Differentielle statische Methode

Die differentielle statische Methode stellt eine Weiterentwicklung der differentiellen Ebulliometrie dar und beruht auf der Messung der Dampfdruckdifferenz zwischen einer verdünnten Lösung und einem reinen Lösungsmittel als Funktion der Zusammensetzung in der verdünnten Lösung unter isothermen Bedingungen. Erstmals wurde diese Technik von Alessi *et al.* [4] vorgestellt und wird über die Gleichung (3.10) ausgedrückt:

$$\gamma_i^\infty = \frac{P}{P_i^s} - \frac{1}{P_i^s} \left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)_T^\infty, \quad (3.10)$$

wobei P der Druck in der Apparatur und x_i der Molanteil des Solutes in der Flüssigkeit ist.

Im Vergleich zur differentiellen Ebulliometrie liegen die Vorteile dieser Methode im einfachen apparativen Aufbau [133] und in der Möglichkeit, auch γ^∞ schwerflüchtiger Solutes zu messen. Demgegenüber ist die vergleichsweise lange Dauer der Phasengleichgewichtseinstellung und die Notwendigkeit der Verwendung hochreiner entgaster Substanzen von Nachteil.

3.2.10 Taupunkt-Methode

Die Taupunkt-Methode basiert auf der Änderung der Taupunkttemperatur des Lösungsmitteldampfes durch Zugabe eines Solutes. Diese Methode ist dazu geeignet, Messungen schwerflüchtiger Substanzen in leichtflüchtigen Lösungsmitteln durchzuführen. Eine Beziehung zur Berechnung von γ^∞ aus der Änderung der Taupunkttemperatur bei konstantem Druck geben Trampe und Eckert [121]:

$$\gamma_i^\infty = \frac{(P_{Solvent}^s)^2}{P_i^s \left[P_{Solvent}^s + \left(\frac{\partial T}{\partial y_i} \right)_P^\infty \left(\frac{\partial P_{Solvent}^s}{\partial T} \right) \right]}, \quad (3.11)$$

wobei $(\partial T/\partial y_i)_p^\infty$ die Änderung der Taupunkttemperatur des Lösungsmitteldampfes mit der Zugabe des Soluten beschreibt.

Der Nachteil dieser Methode ist zum einen die Beschränkung auf binäre Systeme, zum anderen der vergleichsweise hohe Zeitaufwand der Messungen.

Von den oben dargestellten Methoden wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die GLC-Methode und die Dilutor-Technik zur Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten eingesetzt.

3.3 Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mittels der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC)

Die GLC-Methode wurde als Methode herangezogen, da mit dieser Technik Grenzaktivitätskoeffizienten vergleichsweise schnell und einfach und mit sehr geringen Substanzmengen bestimmt werden können. In der vorliegenden Arbeit wurden Messungen an zwei unterschiedlichen GLC-Anlagen durchgeführt. Dabei handelt es sich einerseits um die in der Arbeitsgruppe von Prof. Gmehling seit Jahren befindliche GLC-Anlage (GLC (Oldenburg)) und andererseits um eine GLC-Anlage, die zu Messungen im Rahmen eines Forschungsprojektes in Zusammenarbeit mit Prof. Letcher an der Universität Natal (Durban/Südafrika) eingesetzt wurde (GLC (Durban)).

Die erhaltenen Ergebnisse werden für die systematische Untersuchung selektiver Lösungsmittel sowie zur Kontrolle einiger mit der Dilutor-Anlage (vgl. Kapitel 3.4) durchgeführten Messungen herangezogen.

Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen der GLC-Methode vorgestellt und anschließend der Aufbau und die experimentelle Vorgehensweise der eingesetzten GLC-Anlagen dargestellt.

3.3.1 Theoretische Grundlagen der GLC-Methode

Bei der klassischen Gas-Flüssig-Chromatographie, die modellhaft als ein vielstufiger Trennprozess betrachtet werden kann, bildet das Lösungsmittel (Solvent) die stationäre Phase und wird auf ein inertes Trägermaterial aufgebracht, über das im Anschluss ein inertes Trägergas (mobile Phase) geleitet wird. Die hochverdünnte Komponente (Solute) wird nun pulsformig in den Trägergasstrom injiziert. In jeder Stufe der Säule treten die Solutemoleküle mit dem Lösungsmittel in Wechselwirkung. Dabei wird davon ausgegangen, dass sich in jeder Stufe ein Phasengleichgewicht einstellt, wobei

das Trägergas als mobile Phase allein die Solutemoleküle von Stufe zu Stufe bewegt. Es findet kein Weitertransport im flüssigen Lösungsmittel statt, ebenfalls wird eine Diffusion von Stufe zu Stufe vernachlässigt. Dies führt dazu, dass der Verteilungskoeffizient, der als Verhältnis der Konzentration von Solutemolekülen in der stationären Phase zu der Konzentration in der mobilen Phase definiert ist, in der Säule konstant bleibt. Unter der Annahme einer genügend kleinen Solutemenge ist die Bedingung erfüllt, da man sich im linearen Bereich des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtes befindet. Aufgrund des kontinuierlichen Weitertransportes der Solutemoleküle kommt es zu einer Verteilung des Solutes über mehrere Stufen. Am Säulenausgang hat dies ein Signal zur Folge, das einer Gauß-Verteilung entspricht. Hat das injizierte Solute aufgrund großer Flüchtigkeit keine Tendenz sich in der flüssigen Phase zu lösen (z. B. Luft), so durchwandert es die Säule in der gleichen Zeit wie das Trägergas, der sog. Totzeit. Durch den Nachweis mittels eines Detektors (z. B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor, WLD) und der Verwendung von Luft als Solute zur Totzeitbestimmung wird ein Chromatogramm mit stoffspezifischen Retentionszeitdifferenzen erhalten (Abbildung 3.3).

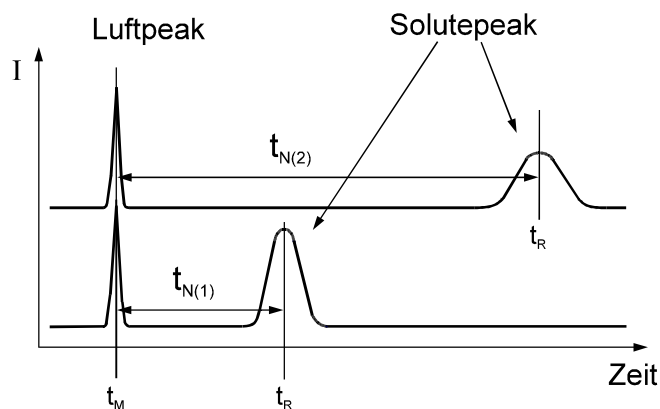


Abb. 3.3 Chromatogramm mit spezifischen Retentionszeitdifferenzen

Die zentrale Beziehung zwischen der thermodynamischen Größe K und den aus experimentellen Retentionszeiten bestimmbareren Retentionsvolumina lautet:

$$V_R - V_M = KV_L \quad (3.12)$$

V_R	Retentionsvolumen [cm ³],
V_M	Volumen der Gasphase [cm ³],
V_L	Volumen der flüssigen Phase [cm ³],
K	thermodynamischer Verteilungskoeffizient [-].

Das Verhältnis der Konzentration einer Komponente in der stationären Phase zu der Konzentration der gleichen Komponente in der Dampfphase wird durch den Verteilungskoeffizienten K dargestellt (vgl. Gleichung (3.22)). Aus der Multiplikation der experimentell ermittelten Retentionszeiten mit dem Volumenstrom des Trägergases

F_c resultiert die Retentionsvolumina. Aus Gleichung (3.12) ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$(t_R - t_M)F_c = KV_L \quad (3.13)$$

t_R Retentionszeit des Peakmaximums* [min],
 t_M Retentionszeit des Luftpeaks* [min].

F_c ist der Volumenstrom des Trägergases am Säulenausgang bei der Säulentemperatur T und dem Säulenausgangsdruck P_A . Dieser berechnet sich gemäß des idealen Gasgesetzes aus dem am Seifenblasenströmungsmesser (P_{FM} , T_{FM}) ermittelten Volumenstrom F :

$$F_c = F \frac{T}{T_{FM}} \frac{P_{FM} - P_{H_2O}^s}{P_{FM} + \Delta P} \quad (3.14)$$

P_{FM} Druck am Strömungsmesser [kPa],
 T_{FM} Temperatur am Strömungsmesser [K],
 $P_{H_2O}^s$ Wasserdampfdruck bei T_{FM} (durch die Vorsättigung addiert sich ein Wasserdampfvolumenstrom zum Trägergasstrom) [kPa],
 ΔP Druckverlust zwischen Säulenausgang und Strömungsmesser [kPa],
 F Volumenstrom [cm³/min].

Der Volumenstrom nimmt aufgrund des unvermeidlichen Druckgefälles längs der Säule und der beträchtlichen Kompressibilität des Trägergases zum Säulenausgang hin zu. Für die Korrektur auf einen mittleren Volumenstrom ist ein Kompressibilitätsfaktor j ($j < 1$) notwendig, den James und Martin [61] durch Integration der Darcy-Gleichung abgeleitet haben:

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_E/P_A)^2 - 1}{(P_E/P_A)^3 - 1} \right] \quad (3.15)$$

P_A Säulenausgangsdruck [kPa],
 P_E Säuleneingangsdruck [kPa].

Aus der Differenz zwischen korrigiertem Retentionsvolumen und korrigiertem Volumen der Gasphase (Totvolumen) ergibt sich das Nettoretentionsvolumen (V_N):

$$V_N = j(V_R - V_M) = jF_c(t_R - t_M) = KV_L. \quad (3.16)$$

* Annahme: symmetrische Peaks.

Unabhängig von der Lösungsmittelmasse, zu Vergleichszwecken auf 0 °C korrigiert, ist das spezifische Nettoretentionsvolumen V_g^0 stoffspezifisch und hängt ausschließlich von der Temperatur ab:

$$V_g^0 = \frac{V_N}{m_L} \frac{273.15}{T} = \frac{t_R - t_M}{m_L} j \frac{F}{T_{FM}} \frac{273.15}{P_{FM}} \frac{P_{FM} - P_{H_2O}}{P_{FM} + \Delta P}, \quad (3.17)$$

$$V_g^0 = \frac{KV_L}{m_L} \frac{273.15}{T} = \frac{K}{\rho_L} \frac{273.15}{T} \quad (3.18)$$

T Messtemperatur [K],
 ρ_L Dichte der stationären Phase [kg/m³].

Für die Auswertung wird die Lösung des eingespritzten Solutes in der stationären Phase als unendlich verdünnt betrachtet. Anschließend lässt sich aus der Phasengleichgewichtsbeziehung ein konstantes Verhältnis der Solutekonzentrationen im Lösungsmittel und im Trägergas ableiten:

$$x_1 \gamma_1^\infty P_o y_1 \phi_1^s P_1^s = y_1 \phi_1^v P = p_1 \phi_1^v. \quad (3.19)$$

Wird Helium als Trägergas eingesetzt (nahezu ideales Gasverhalten), nehmen die Fugazitätskoeffizienten ϕ_1^v nach Martire und Pollara [98] etwa einen Wert von Eins an. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich daraus, dass unter den experimentellen Bedingungen auch der Poynting-Faktor $P_o y_1$ praktisch gleich eins ist und somit vernachlässigbar wird. Da die Molzahl des Solutes bei unendlicher Verdünnung im Vergleich zur Molzahl des Lösungsmittels sehr klein ist ($n_1^L \ll n_2^L$), ergibt sich für den Molenbruch des Solutes näherungsweise:

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \approx \frac{n_1^L}{n_2^L} \quad (3.20)$$

n_1^L Molzahl des Solutes in der stationären Phase [mol],
 n_2^L Molzahl der stationären Phase [mol].

Wird der Partialdruck des Solutes p_1 im Trägergas durch das ideale Gasgesetz ausgedrückt, so ergibt sich Gleichung (3.21):

$$\frac{n_1^L}{n_2^L} \gamma_1^\infty \phi_1^s P_1^s = RT \frac{n_1^M}{V_M} \quad (3.21)$$

n_1^M Molzahl des Solutes in der Gasphase [mol].

Hieraus folgt für den thermodynamischen Verteilungskoeffizienten des Solutes K_1 :

$$K_1 = \frac{c_1^L}{c_1^M} = \frac{n_1^L V_M}{n_1^M V_L} = \frac{RT n_2^L}{\varphi_1^s P_1^s \gamma_1^\infty V_L} = \text{konst.} \quad (3.22)$$

Die gesuchte Beziehung für γ_1^∞ ergibt sich, wenn der Verteilungskoeffizient K in Gleichung (3.16) durch den rechten Quotienten aus Gleichung (3.22) ersetzt wird:

$$\gamma_1^\infty = \frac{273.15 R}{V_g^0 P_1^s M_L \varphi_1^s} = \frac{RT \rho_L}{K_1 P_1^s M_L \varphi_1^s} = \frac{n_2^L RT}{P_1^s \varphi_1^s t_{Nj} F_c} \quad (3.23)$$

M_L molare Masse der stationären Phase [g/mol].

Unter Verwendung eines modifizierten Computerprogrammes von Knoop [66] wird die Auswertung vorgenommen. Der Fugazitätskoeffizient φ_1^s wird, sofern die notwendigen Reinstoffdaten vorliegen, mit der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung (SRK) [115] berechnet. Diese Daten, genauso wie Antoine-Konstanten, kritische Daten und azentrische Faktoren, stammen aus der Dortmundener Datenbank [24]. Fehlen diese Reinstoffdaten für die SRK-Gleichung, erfolgt die Auswertung mit der vereinfachten Annahme $\varphi_1^s = 1$. Die im Rahmen dieser Arbeit zur Berechnung der γ^∞ -Werte notwendigen thermodynamischen Größen sind zur besseren Übersicht in den Tabellen im Anhang A dargestellt.

Werden gleichzeitig zwei Solute injiziert, kann unmittelbar aus dem Verhältnis der Nettoretentionszeiten das Verhältnis der K -Faktoren der beiden Komponenten erhalten werden, da sich die restlichen benötigten thermodynamischen und experimentellen Größen wegekürzen. Das Verhältnis der K -Faktoren gibt dabei den Trennfaktor der Komponenten i und j bei unendlicher Verdünnung im betrachteten Lösungsmittel k wieder. Dieser Faktor bestimmt die Trennbarkeit zweier Stoffe durch Rektifikation. Mit dieser Beziehung kann der Trennfaktor sehr präzise bestimmt werden, da eventuell auftretende Messfehler (z. B. die eingesetzte Lösungsmittelmenge, n_2^L) sowie Messungenauigkeiten gegenseitig kompensiert werden:

$$\left(\frac{t_{N(j)}}{t_{N(i)}} \right)_k = \left(\frac{K_i^\infty}{K_j^\infty} \right)_k = (\alpha_{ij}^\infty)_k \quad (3.24)$$

$t_{N(i)}$ Nettoretentionszeit der Komponente i ($t_{N(i)} = t_{R(i)} - t_M$).

Mit Hilfe der Gas-Flüssig-Chromatographie kann somit der Aktivitätskoeffizient einer Komponente bei unendlicher Verdünnung (γ_i^∞) bei Kenntnis des Sättigungsdampfdruckes bestimmt werden. Ungeachtet dessen wird der Einsatzbereich der GLC durch die Verweilzeit (Nettoretentionszeit) des Solutes in der Säule sowie durch die Flüchtigkeit der stationären Phase eingeschränkt. Damit der Austrag an stationärer Phase aus der

Säule ("Ausbluten") möglichst gering gehalten wird, sollte das Lösungsmittel einen niedrigen Sättigungsdampfdruck aufweisen. Zusätzlich wird der Lösungsmittelaustrag dadurch minimiert, dass das Trägergas mit dem Lösungsmittel gesättigt sowie eine Trennsäule mit großem Durchmesser und kurzer Länge verwendet (geringer Druckverlust) wird. Für das Solute hingegen ist ein relativ hoher Sättigungsdampfdruck wünschenswert, da dieser einen zügigen Transport mit der mobilen Phase begünstigt. Schiller [112] und Hradetzky *et al.* [59] kommen bei der quantitativen Erfassung der Anwendungsgrenzen zu ähnlichen Ergebnissen. Sollten diese Grenzen (ausreichende Flüchtigkeit des Solutes, niedriger Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels) nicht eingehalten werden, sind Verfälschungen der Ergebnisse wahrscheinlich. Dies können zum einen extrem lange Nettoretentionszeiten ($t_N > 1\text{h}$) sein, die nicht exakt bestimmt werden können, zum anderen die Unmöglichkeit, die Masse an der stationären Phase zum Zeitpunkt des Experiments präzise zu bestimmen. Ungeeignet ist die GLC ebenfalls für Substanzen mit extrem kurzen Retentionszeiten ($t_N \rightarrow 0$), für die die Auflösung am Integrator nicht mehr ausreicht. In solchen Fällen muss auf eine andere Messmethode zurückgegriffen werden, wie beispielsweise auf die Dilutor-Technik (vgl. Kapitel 3.4).

3.3.2 Adsorptionsphänomene

Die Nettoretentionszeit hängt bei den GLC-Messungen nicht in jedem Fall allein von ihren intermolekularen Wechselwirkungen mit der stationären Phase ab. Möglich ist auch das Auftreten von Adsorptionseffekten. Dies sind insbesondere die Adsorption am Trägermaterial und die Adsorption an der Phasengrenzfläche zwischen der stationären und mobilen Phase. Treten solche Effekte auf, so sind eine modifizierte Messung und die Auswertung des Nettoretentionsvolumen erforderlich.

Adsorption an der Phasengrenze

Die Beeinflussung des Retentionsvolumens von Kohlenwasserstoffen ermittelte Martin [93, 94] bei polaren Lösungsmitteln sowohl durch die Verteilung als auch durch die Adsorption an der Grenzfläche Dampf-Flüssigkeit. Er erweiterte die Gleichung (3.16) um einen Adsorptionsteil:

$$V_N = KV_L + K_I A_I \quad (3.25)$$

- K_I Verteilungskoeffizient für die Adsorption an der Phasengrenzfläche zwischen stationärer und mobiler Phase,
 A_I Oberflächen der Phasengrenze, die für die Solutemoleküle zugänglich sind.

Der durch die Adsorption hervorgerufene Betrag zum Nettoretentionsvolumen wird durch den Term ($K_I A_I$) wiedergegeben. Martire *et al.* [96, 97] bestätigen diese Vorgehensweise in ihren Arbeiten. Wie Martire [95] sowie Pecsok und Gump [103] in späteren Untersuchungen gezeigt haben, können solche Adsorptionsphänomene bei Systemen von polaren Lösungsmitteln mit polaren Soluten sowie bei Systemen von unpolaren Lösungsmitteln mit polaren Soluten auftreten. Solche Adsorptionseffekte an der Phasengrenzfläche haben zur Folge, dass die Bestimmung der Grenzaktivitätskoeffizienten mit der GLC-Methode wesentlich aufwendiger wird, da die Abhängigkeit der Retentionsvolumen von der Beladung untersucht werden muss.

Adsorption am Trägermaterial

Des Weiteren kann es bei ungenügender Bedeckung bzw. bei vorhandenen aktiven Zentren des Trägermaterials zu Adsorptionseffekten an der Oberfläche des Trägers kommen. Bei unvollständiger Belegung des Trägers muss daher eventuell ein weiterer Adsorptionsmechanismus in Betracht gezogen werden. Die Gleichung (3.25) wird dabei um einen zusätzlichen Adsorptionsterm erweitert:

$$V_N = KV_L + K_I A_I + K_S A_S \quad (3.26)$$

K_S Verteilungskoeffizient für die Adsorption am Trägermaterial,
 A_S Oberflächen des Trägers, die für die Solutemoleküle zugänglich sind.

Eine Vernachlässigung des Terms $K_S A_S$ kann durch Verwendung inerter Trägermaterialien sowie einer genügend hohen Beladung des Trägers mit Lösungsmittel erreicht werden. In der Literatur gibt es unterschiedliche Auffassungen über die Beladung des Trägermaterials. So fordert beispielsweise Locke [87] eine Beladung von mind. 15 Gew.-%. Laub und Wellington [78] sehen eine Unabhängigkeit des Retentionsverhaltens vom Träger im Bereich zwischen 5 und 30 Gew.-% Beladung. Aufgrund der unterschiedlichen Ansichten sollten für jedes System grundsätzlich die Wechselwirkungen im Einzelnen untersucht werden.

Zur experimentellen Bestimmung solcher Adsorptionseffekte bei der GLC gibt es zwei Methoden. Gemessen wird entweder die Retentionszeit des Soluten in Abhängigkeit von der injizierten Menge bei konstanter Beladung des Trägers [16, 18] oder die Retentionszeit in Abhängigkeit von der Beladung des Trägers bei konstanter Solutekonzentration [16]. Um zuverlässige Grenzaktivitätskoeffizienten zu erhalten, werden die in dieser Arbeit durchgeführten GLC-Messungen auf der Grundlage der zweitgenannten Methode untersucht.

Etwaige Adsorptionseffekte können graphisch ermittelt werden. Hierbei kann unter Berücksichtigung einer ausreichend hohen Beladung des Trägers sowie unter

Verwendung inerter Trägermaterialien die Adsorption an der Oberfläche des Trägermaterials vernachlässigt werden. Durch Umformen von Gleichung (3.25) erhält man:

$$\frac{V_N}{V_L} = K + \frac{K_I A_I}{V_L}. \quad (3.27)$$

Zur Bestimmung des rechnerisch von Adsorptionseinflüssen befreiten γ^∞ -Wertes sind mindestens zwei Messungen mit unterschiedlichen Beladungen des Trägermaterials mit Lösungsmitteln notwendig. Durch einen Plot von V_N/V_L gegen $1/V_L$ wird anschließend eine Gerade mittels linearer Regression ermittelt. Der y-Achsenabschnitt der Regressionsgerade gibt direkt den Wert für den Verteilungskoeffizienten K an. Dieser kann in Gleichung (3.23) eingesetzt und so zur Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten verwendet werden [16]. Voraussetzung für dieses Verfahren ist das additive Verhalten der Retentionsmechanismen und die näherungsweise Erfüllung des Zustandes unendlicher Verdünnung. Weitere graphische Auswertungen sind in Arbeiten von Berezkin [11] und Endler [27] aufgeführt.

Keller und Stewart [65] zeigten, dass neben einer zu niedrigen auch eine zu hohe Beladung zu unerwünschten Nebeneffekten führen kann, da die Diffusion bei höherer Beladung einen Einfluss auf die Retentionszeit hat. Die Diffusion der flüssigen Phase wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Gleichgewichtseinstellung, die sich durch das Auftreten von asymmetrischen Solutepeaks, deren Maximum zu kürzeren Retentionszeiten verschoben ist (Tailing), äußert. Bei Auswertung der Retentionszeiten am Peakmaximum besteht eine diffusionsbedingte Abhängigkeit des Retentionsvolumens von der Strömungsgeschwindigkeit. Für die Messung wird das exakte Retentionsvolumen entweder durch Extrapolation auf $F_C = 0 \text{ cm}^3/\text{min}$ [86] oder Auswertung des Peakschwerpunktes erhalten [75, 81].

3.3.3 Experimentelle Ermittlung von γ^∞ mit Hilfe der GLC

Insgesamt wurden fünf Lösungsmittel (Solvents), für die bisher nur wenig oder gar keine Daten vorlagen, mit 34 hochverdünnten Komponenten (Solutes) mittels der GLC (Oldenburg) und der GLC (Durban) im Hinblick auf ihre Eignung als selektive Zusatzstoffe untersucht. Als Solutes wurden u. a. Alkane, Alkene, Alkine, cyclische Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Ketone, Ether, Ester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Alkohole und Wasser verwendet. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über die untersuchten Lösungsmittel und die Solutes.

Tab. 3.1 Übersicht über die mit der GLC-Methode untersuchten Systeme

Lösungsmittel	Anzahl der Solutes	Anzahl der Datenpunkte	Temperaturbereich [°C]
<i>N</i> -Ethyl-2-pyrrolidon (NEP) ¹	23	69	25 - 45
1,5-Dimethyl-2-pyrrolidon (DMP) ²	23	69	25 - 45
[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	28	111	30 - 60
[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	28	108	30 - 60
[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	33	129	30 - 60
Summe sämtlicher Lösungsmittel	34	486	25 - 60

¹ ermittelt mit der GLC (Durban)

² ermittelt mit der GLC (Oldenburg)

Insgesamt wurden 486 Grenzaktivitätskoeffizienten mit Hilfe der GLC-Anlagen gemessen. Die eingesetzten Lösungsmittel werden in Kapitel 4 genau betrachtet.

Nachfolgend wird der experimentelle Aufbau der GLC (Oldenburg) und anschließend der der GLC (Durban) vorgestellt.

3.3.3.1 Ermittlung von γ^∞ mit Hilfe der GLC (Oldenburg)

Abbildung 3.4 zeigt die schematische Darstellung des verwendeten Gaschromatographen, ein Foto der Anlage befindet sich in Abbildung F.1 im Anhang F. Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus, der Kalibration und der Genauigkeit des verwendeten Gaschromatographen befindet sich in der Arbeit von Knoop [66] und wird deshalb hier nicht näher betrachtet.

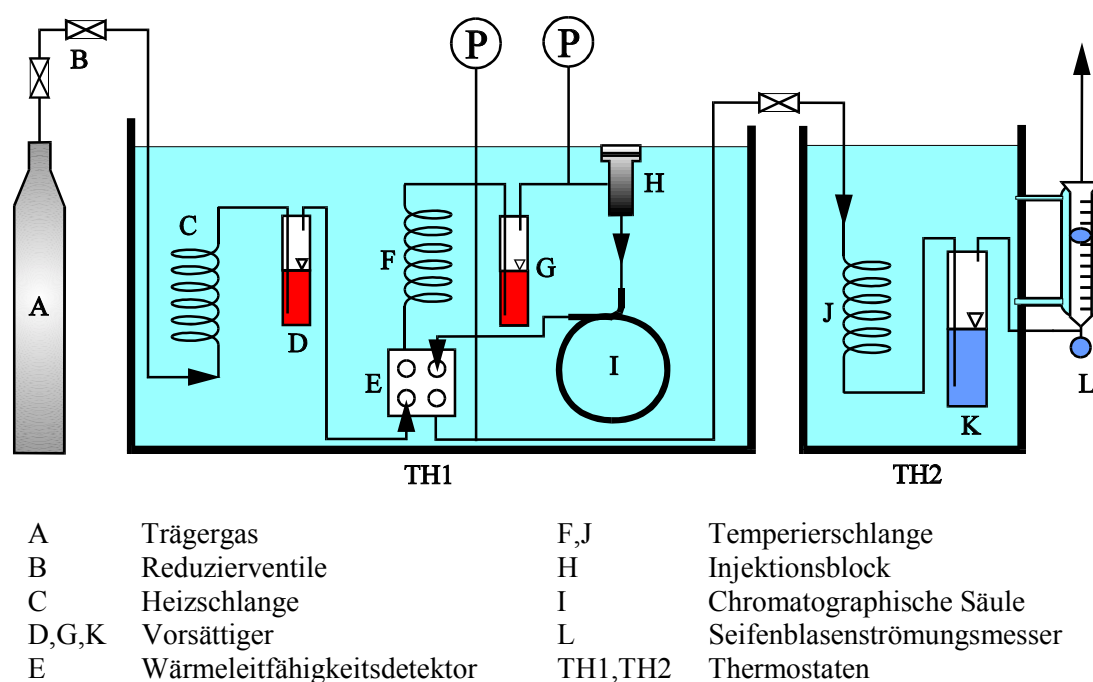


Abb. 3.4 Aufbau des Gaschromatographen (Oldenburg)

Die Trägergasversorgung (A), die den Gaschromatographen mit Helium (Messer-Griesheim, Reinheit: 99.996 %) versorgt, ist auf der linken Seite dargestellt. Eine genaue Regelung der Trägergasmenge erfolgt über das Reduzierventil (B). Das Gas wird beim Durchströmen der Heizschlange (C) auf die gewünschte Messtemperatur aufgeheizt, die durch das umgebende Wasserbad eingestellt wird (± 0.05 K). Im ersten Vorsättiger (D) wird das Trägergas anschließend mit dem Lösungsmittel gesättigt. Im weiteren Verlauf werden der Referenzkanal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (E), eine Temperierschlange (F) und der zweite Vorsättiger (G) passiert. An dieser Stelle sei bereits erwähnt, dass bei den Messungen mit den ionischen Flüssigkeiten die beiden Vorsättiger (D und G) aufgrund des vernachlässigbaren geringen Sättigungsdampfdruckes dieser Lösungsmittel nicht befüllt werden mussten.

Als nächstes folgt der Injektionsblock (H) in Strömungsrichtung, in den mittels einer Mikroliterspritze (Hamilton) die zu untersuchende, hochverdünnte Komponente (Solute) injiziert wird. Anschließend durchströmt das Trägergas die Trennsäule (I), in der sich die stationäre Phase (Lösungsmittel) und das inerte Trägermaterial befinden. Eine Reduzierung des Druckabfalls über der Säule und damit der unerwünschte Lösungsmittelaustrag kann durch den Einsatz eines relativ breiten Säulendurchmessers (Innendurchmesser: 4.1 mm) erreicht werden. Nachdem das Trägergas die chromatographische Säule (Länge: 200 mm) passiert hat, gelangt es in den Messkanal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (E). Ein weiteres Wasserbad mit einer Temperierschlange (J) und ein mit Wasser befüllter Sättiger (K) befinden sich am Ende der Apparatur (rechte Seite der Abbildung). Hier wird das Trägergas mit Wasserdampf gesättigt, um eine einwandfreie Strömungsmessung am anschließenden Seifenblasenströmungsmesser (L) zu gewährleisten.

Die Präparation der Trennsäule ist bei der Gas-Flüssig-Chromatographie ein wichtiger Arbeitsschritt. Hierzu wird zunächst das gereinigte und getrocknete Lösungsmittel (H_2O -Gehalt < 80 ppm) unter Verwendung eines Lösungsvermittlers (z. B. Methanol p. A.) auf ein möglichst inertes Trägermaterial (Chromosorb P-AW-DMCS (60/80 mesh)) aufgebracht. Vor der eigentlichen Belegung wird das Trägermaterial im Argonstrom entstaubt. Nachdem der Lösungsvermittler mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt wurde, wird das mit Lösungsmittel beladene Chromosorb, unter Vermeidung von Toträumen, in die Trennsäule eingebracht. Anschließend wird das hintere Ende der Säule mit einem Pfropfen aus silanisierter Glaswolle verschlossen. Die Befüllung der Säule erfolgt in einer Rüttelapparatur unter Wasserstrahlvakuum und Inertgasspülung (Argon) in der gleichen Richtung, in der sie anschließend im Gaschromatographen durchströmt wird. Da die Rütteldichte eines körnigen Feststoffes größer als seine Schüttdichte ist, wird gerüttelt, bis keine Abnahme der Feststoffhöhe

über dem Säuleneingang mehr erkennbar ist. Auf diese Weise wird gewährleistet, dass eine gleichmäßige und totraumvermeidende Packung vorliegt. Zum Abschluss wird die Säule an der noch offenen Seite ebenfalls mit silanisierter Glaswolle verschlossen.

Zur Bestimmung des vorliegenden Massenverlustes während der Messung wird die Beladung der stationären Phase (selektiver Zusatzstoff) nach der Messung gravimetrisch bestimmt. Hierbei kann vor der Messung sowohl die anfänglich realisierte Beladung als auch die in der Säule eingebrachte Menge des beladenen Trägermaterials ermittelt werden. Im Anschluss an die Messung werden die Proben des Säuleninhaltes (0.5 - 1.0 g) im Muffelofen bei 500 °C für mehrere Stunden abgedampft, hierdurch lässt sich die Menge der stationären Phase bestimmen. Parallel zu der Abdampfung werden Versuche durchgeführt, um den Massenverlust von unbelegtem, ebenfalls vorgetrocknetem Chromosorb, der auf der Entfernung von stark absorbiertem Wasser beruht, zu ermitteln. Die Gesamteinwaage an belegtem Trägermaterial und die Mittelwerte der Belegungsgrade für belegtes und reines vorgetrocknetes Chromosorb ergeben die Masse an stationärer Phase, die sich bei Versuchsende in der Säule befindet.

Im Verlauf eines Messtages* (8 h) betrug der Lösungsmittelaustrag maximal 0.5 % für die verwendeten Lösungsmittel. Dies fand unter der Annahme einer linearen Lösungsmittelabnahme in der Auswertung Berücksichtigung.

Die Untersuchung der verschiedenen Solutes, darunter aliphatische und cyclische Alkane und Alkene, Alkohole, Ketone, Aromaten, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Ether wurde im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 60 °C durchgeführt. Eine Reinigung der eingesetzten Solutes vor Messbeginn erfolgte nicht, da bei der GLC-Methode geringe Verunreinigungen keinen messbaren Einfluss auf das Ergebnis haben. Zurückzuführen ist dies auf den Trenneffekt der Säule.

Bei der GLC-Messung wird die Nettoretentionszeit aus der Differenz der Soluteretentionszeit und der Totzeit (Retentionszeit der gleichzeitig injizierten Luft) bestimmt. Zudem werden während der Messung noch Größen wie Messtemperatur, Säuleneingangs- und -ausgangsdruck, Trägergasgeschwindigkeit und atmosphärischer Druck (Tagesdruck) erfasst. Mehrere Messungen wurden unter Variation der Beladung (20 Gew.-% und 30 Gew.-%) und überdies der Solutemengen (0.01 - 0.6 mm³) durchgeführt, um eventuell auftretende Adsorptionseffekte zu erkennen. Bei den untersuchten Solutes wurden jedoch keine messbaren Adsorptionseffekte festgestellt. Zur Kontrolle der stationären Bedingungen (Lösungsmittelaustrag, Trägergasstrom) wurde während der Messung in regelmäßigen Abständen eine Referenzsubstanz injiziert.

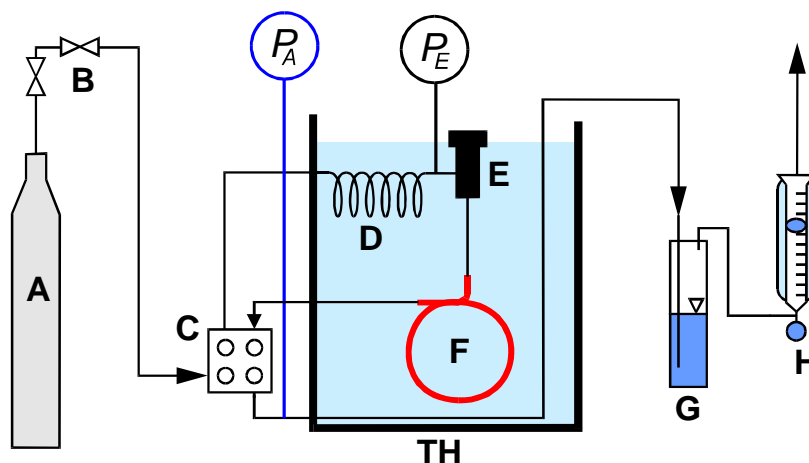
* Bei konstanter Temperatur.

Die mit dieser Methode untersuchten ionischen Flüssigkeiten zeigten aufgrund ihres vernachlässigbar geringen Sättigungsdampfdruckes keinen wesentlichen Austrag aus der Säule.

3.3.3.2 Ermittlung von γ^∞ mit Hilfe der GLC (Durban)

Im Rahmen eines Forschungsprojektes ("Scientific and Technological Cooperation with the Republic of South Afrika Joint Research and Development Project Proposal") mit der Universität Natal (Durban/Südafrika) wurden Messungen mit einer sich geringfügig von der GLC (Oldenburg) unterscheidenden GLC-Anlage durchgeführt. Im Gegensatz zur GLC (Oldenburg) findet bei der GLC (Durban) keine Vorsättigung des Trägergases (Helium) mit dem zu untersuchenden Lösungsmittel und keine gravimetrischen Untersuchungen des Lösungsmittelaustrages statt. Des Weiteren wird der WLD-Detektor nicht temperiert.

Die schematische Darstellung der verwendeten GLC-Anlage veranschaulicht Abbildung 3.5, ein Foto von der Anlage befindet sich in Abbildung F.2 im Anhang F.



A	Trägergas	F	Chromatographische Säule
B	Reduzierventile	G	Vorsättiger
C	Wärmeleitfähigkeitsdetektor	H	Seifenblasenströmungsmesser
D	Heizschlange	TH	Wasserbad
E	Injektionsblock		

Abb. 3.5 Aufbau des Gaschromatographen (Durban)

Die linke Seite der Abbildung zeigt die Trägergasversorgung (A), die den Gaschromatographen mit Helium (Reinheit: 99.996 %) versorgt. Vergleichbar mit der GLC (Oldenburg) kann die Menge des Trägergases über das Reduzierventil (B) genau geregelt werden. Ebenfalls strömt das Trägergas im weiteren Verlauf durch den Referenzkanal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) (C) und wird anschließend mittels einer Heizschlange (D) auf die gewünschte Messtemperatur gebracht, die durch das umgebende Wasserbad (TH) eingestellt wird (Präzision: 0.01 K). Es folgt der

Injektionsblock (E) in Strömungsrichtung, in den mit Hilfe einer Mikroliterspritze die zu untersuchende hochverdünnte Komponente (Solute) eingespritzt wird. Von hier aus strömt das Trägergas durch die Trennsäule (F), in der sich die stationäre Phase (selektives Lösungsmittel) und das inerte Trägermaterial befinden. Durch den Einsatz eines relativ breiten Säulendurchmessers (Innendurchmesser: 4.2 mm) kann auch bei der GLC (Durban) der Druckabfall über der Säule und damit der unerwünschte Lösungsmittelaustrag auf ein Minimum reduziert werden. Nachdem das Trägergas die chromatographische Säule (Edelstahl; Länge: 0.8 – 1 m) passiert hat, gelangt es in den Messkanal des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (C). Auf der rechten Seite der in der Abbildung dargestellten Apparatur ist der mit Wasser befüllte Sättiger (G) zu sehen. Hier wird das Trägergas mit Wasserdampf gesättigt, um eine einwandfreie Strömungsmessung am anschließenden Seifenblasenströmungsmesser (H) zu gewährleisten.

Die Präparation der Trennsäule (F) erfolgt in gleicher Weise wie bei der GLC (Oldenburg), jedoch mit der Einschränkung, dass als Lösungsmittelvermittler Diethylether verwendet wird.

Auf eine gravimetrische Untersuchung des Lösungsmittelverlustes während der Messung wird bei dieser Anlage verzichtet. Um einen möglicherweise vorliegenden Massenverlust zu vermeiden, werden mit dieser Anlage ausschließlich Lösungsmittel mit sehr hohen Siedetemperaturen untersucht. Des Weiteren werden die Messungen bei niedrigen Temperaturen (25 – 45 °C) und mit sehr geringen Trägergasgeschwindigkeiten (0.66 bis 0.79 cm³/s) durchgeführt. Um dennoch auftretende Massenverluste zu erkennen, wird unter gleichen experimentellen Bedingungen in periodischen Abständen eine Referenzsubstanz injiziert und die erhaltenen Retentionszeiten verglichen. Im Verlauf eines Messtages* (8 h) konnte bei den untersuchten Lösungsmitteln kein wesentlicher Lösungsmittelaustrag festgestellt werden. Die Untersuchung der verschiedenen Solutes, darunter aliphatische und cyclische Alkane sowie Alkene, Ketone, Aromaten, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde und Ether wurde im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 45 °C durchgeführt. Die Bestimmung der Nettoretentionszeit erfolgt bei dieser GLC-Messung ebenfalls aus der Differenz der Soluteretentionszeit und der Totzeit (Retentionszeit der gleichzeitig injizierten Luft). Überdies werden während der Messung Größen wie Messtemperatur, Säuleneingangs- und -ausgangsdruck (P_E , P_A), Trägergasgeschwindigkeit und atmosphärischer Druck (Tagesdruck) erfasst.

Um eventuell auftretende Adsorptionseffekte zu erkennen, wurden mehrere Messungen unter Variation der Beladung (15 Gew.-% und 20 Gew.-%) und darüber hinaus der

* Bei konstanter Temperatur.

Solutemengen (0.01 - 0.5 mm³) durchgeführt. Bei den untersuchten Solutes wurden jedoch keine messbaren Adsorptionseffekte festgestellt.

Eine genaue Beschreibung des Versuchaufbaus, der Kalibration sowie der Genauigkeit des verwendeten Gaschromatographen erfolgt auch bei dieser GLC-Anlage nicht; diesbezüglich wird auf die Arbeiten von Letcher [80] und Naiker [101] verwiesen.

3.3.4 Fehlerbetrachtung GLC

In der Vergangenheit haben sich bereits eine Vielzahl von Autoren [7, 77, 126, 80, 101] mit der Ermittlung möglicher Fehlerquellen bei der γ^∞ -Messung mit der GLC-Methode beschäftigt. Zum Abschluss dieses Unterkapitels wird auch hier eine Abschätzung des Fehlers vorgenommen.

Mögliche Fehler ergeben sich bei den Messungen aus den Messparametern sowie der für jedes Solute charakteristischen Nettoretentionszeit und gehen in die Berechnung des spezifischen Retentionsvolumens V_g^0 nach Gleichung (3.17) ein. Fehler, die durch Betriebsparameter auftreten, sind nach Weidlich [126], Knoop [66] und Naicker [101] vernachlässigbar, so dass im Weiteren auf eine Fehlerfortpflanzungsrechnung verzichtet werden kann. Als Durchschnittswert kann für die Lösungsmittelmassenbestimmung ein maximaler relativer Fehler von $\pm 2\%$ angenommen werden. Im Zusammenhang mit der Massenbestimmung bei der GLC (Oldenburg) kommen Schiller [112] und Möllmann [100] bei der Analyse der relativen Fehler zu ähnlichen Ergebnissen und geben für die Standardabweichung des spezifischen Nettoretentionsvolumens einen Wert von $\pm 2.5\%$ an. Die Standardabweichung des spezifischen Nettoretentionsvolumens bei der GLC (Durban) wird von Naicker [101] ebenfalls mit einem Wert von $\pm 2.5\%$ angegeben.

Berücksichtigung müssen weiterhin die zur Ermittlung des Sättigungsdampfdrücke der Solutes verwendeten Antoine-Konstanten, die Ungenauigkeit der Gasphasenkorrektur sowie der absolute Fehler der Säulentemperatur finden.

Insgesamt ergibt sich für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Messungen ein mittlerer, relativer Fehler von $\pm 3.0\%$.

Zusätzlich zu diesem absoluten Fehler, der lediglich als Anhaltspunkt für die Reproduzierbarkeit der Messungen zu betrachten ist, kommen noch eine Reihe von quantitativ schwer erfassbaren systematischen Fehlern als Quelle für Abweichungen in Betracht:

- Unvollständige Sättigung des Trägergasstroms mit Wasserdampf vor der Durchflussmessung mit dem Seifenblasenströmungsmesser.
- Leckagen der Apparatur, die den Trägergasstrom vermindern.
- Näherung der Realgaskorrektur ($\phi_i^V \neq 1$).
- Verunreinigungen des Lösungsmittels.

3.4 Experimentelle Bestimmung von γ^∞ mit Hilfe der Dilutor-Technik ("inert gas stripping")

Die Dilutor-Technik wurde als zweite Methode zur zuverlässigen Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten herangezogen, da mittels dieser Technik nicht nur binäre Systeme, sondern auch Lösungsmittelgemische (ternäre Systeme) untersucht werden können. Hier liegt der große Vorteil gegenüber der GLC-Methode.

Im Gegensatz zur GLC-Methode, die bereits seit Jahren in der Arbeitsgruppe von Prof. Gmehling eingesetzt wird, wurde im Zusammenhang mit der Arbeit von Gruber [43] die Dilutor-Anlage im Rahmen der Diplomarbeit des Autors der vorliegenden Arbeit [70] aufgebaut. Da hierbei nur wenige Messdaten produziert wurden und die Anlage Defizite im analytischen Bereich aufwies, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben Messungen auch umfassende Modifizierungen durchgeführt.

Zusätzlich zur Beschreibung der experimentellen Vorgehensweise, des Aufbaus sowie der theoretischen Grundlagen, wird detailliert auf die vorgenommenen Modifizierungen und die hierdurch erreichte Optimierung der Anlage eingegangen.

Zur systematischen Untersuchung selektiver Zusatzstoffe wurden insgesamt 26 Lösungsmittel (Solvent) sowie Lösungsmittelgemische mit 39 hochverdünnten Komponenten (Solutes), darunter Alkane, Alkene, cyclische Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Ketone, Aldehyde, Ether, Ester, Alkohole, Siloxane, Perfluorkohlenwasserstoffe und Wasser mittels der modifizierten Anlage untersucht. Tabelle 3.2 enthält eine Übersicht der verwendeten Lösungsmittel und Solutes.

Tab. 3.2 Übersicht über die mit der Dilutor-Technik untersuchten Systeme

Lösungsmittel	Anzahl der Solutes	Anzahl der Datenpunkte	Temperaturbereich [°C]
NMP	23	127	30 – 150
NMP + 3 Gew.-% H ₂ O	16	64	30 – 60
NMP + 4.35 Gew.-% H ₂ O	4	28	30 – 120
NMP + 6 Gew.-% H ₂ O	16	64	30 – 60
NFM	17	76	30 – 60
NFM + 3 Gew.-% H ₂ O	17	81	30 – 60
NFM + 6 Gew.-% H ₂ O	16	64	30 – 60
Genosorb 300	2	8	25 – 125
Genosorb 300 + H ₂ O	2	6	50 – 100

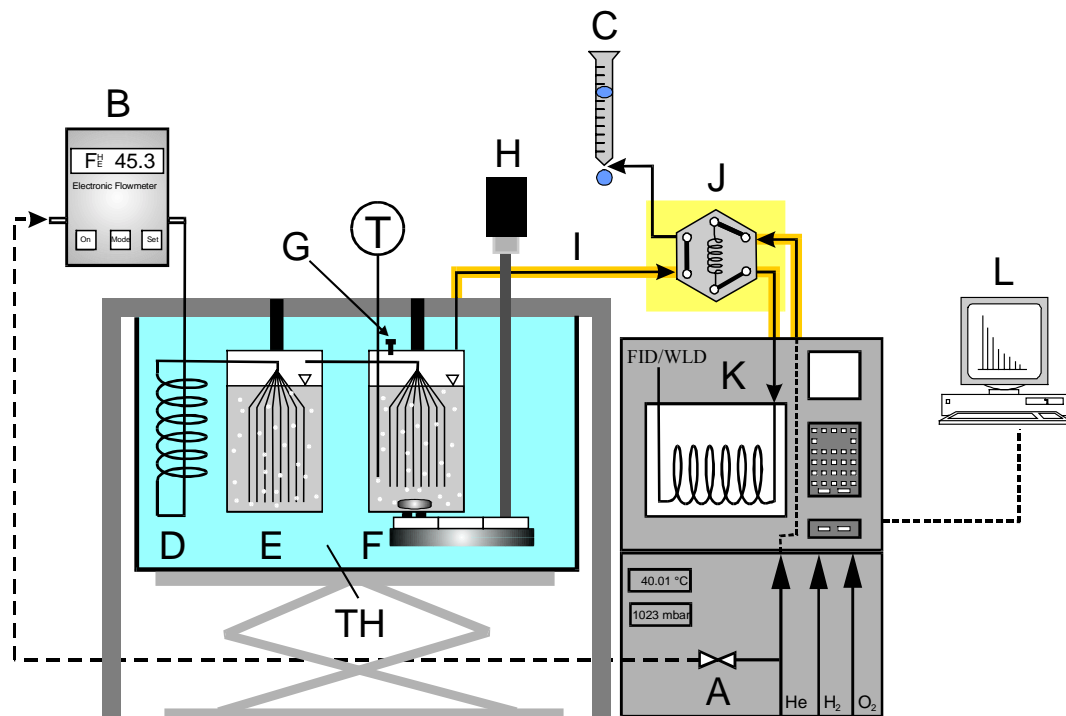
Fortsetzung nächste Seite:

Fortsetzung:

Lösungsmittel	Anzahl der Solutes	Anzahl der Datenpunkte	Temperaturbereich [°C]
Wasser	8	33	20 – 90
Wasser + 2.85 - 22.7 Gew.-% NaCl	3	48	30 – 60
Wasser + 2.85 - 22.7 Gew.-% KCl	3	48	30 – 60
Wasser + 5.54 - 22.7 Gew.-% LiCl	4	48	30 – 60
Ethylenglykol	4	16	30 – 60
Ethylenglykol + Kaliumacetat	4	16	30 – 60
1-Propanol	1	4	30 – 60
1-Propanol + LiCl	1	4	30 – 60
Dodecamethylcyclhexasiloxan	1	5	20 – 90
Octamethylcyclotetrasiloxan	1	5	20 – 90
Toluol	1	1	40
Perfluordecalin	19	76	20 – 60
Benzol	3	12	20 – 50
Decalin	1	5	20 – 60
[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	13	54	20 – 60
[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	20	80	20 – 50
[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	13	52	20 – 50
[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻	10	49	20 – 60
Summe über alle Lösungsmittel	39	1074	20 – 150

3.4.1 Aufbau der Dilutor-Anlage und experimentelle Ermittlung des Grenzaktivitätskoeffizienten (γ^∞)

Die Dilutor-Technik oder auch kinetische Mitführungsmethode (engl.: inert gas stripping) basiert allgemein auf dem Messprinzip, dass ein konstanter, inerter Trägergasstrom unter isothermen Bedingungen eine hochverdünnte Komponente aus einem Lösungsmittel (oder Lösungsmittelgemisch) austrägt. Wird genau eine Gleichgewichtsstufe realisiert und die Dampfphasenzusammensetzung in der Messzelle in Abhängigkeit von der Zeit gemessen, kann der Grenzaktivitätskoeffizient der hochverdünnten Komponente bestimmt werden. Die schematische Darstellung des verwendeten Dilutors zeigt Abbildung 3.6, ein Foto von der Anlage sowie der Messzelle finden sich in den Abbildungen F.3 und F.4 im Anhang F.



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		

Abb. 3.6 Schematischer Aufbau der Dilutor-Anlage

Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Helium (Messer-Griesheim, Reinheit: 99.996 %) kann mittels eines Digitalen Massendurchflussreglers (A) (DMFC; Bronkhorst Hi-TEC; F-201C-RA-33V) online gesteuert werden. Der bei der Steuerung erhaltene Wert der Strömungsgeschwindigkeit kann entweder direkt am DMFC oder online am elektronischen Strömungsmesser (B) (Hewlett Packard Nr. 5182-3494) abgelesen werden. Zur zuverlässigen Bestimmung der Trägergasgeschwindigkeit wird diese von Zeit zu Zeit zudem an einem der Anlage nachgeschalteten Seifenblasenströmungsmesser (C) kontrolliert.

Das Trägergas wird mittels einer Heizschlange (D) auf die Messtemperatur eingestellt, die wiederum durch das umgebende Wasser- bzw. Ölbad (TH) geregelt wird (Einhängethermostat Lauda S, ± 0.01 K).

In der Vorsättigerzelle (E) wird das Trägergas mit dem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch gesättigt, wodurch eine konstante Lösungsmittelmenge in der Messzelle (F) garantiert werden kann. Bestätigt wird dies durch einen Vergleich des Einwaagegewichts der Messzelle vor und nach der Messung. Aufgrund der guten Vorsättigung und der Tatsache, dass die Lösungsmittelzusammensetzung in der

Messzelle während der Messung nahezu konstant gehalten werden kann, lassen sich auch Lösungsmittelgemische problemlos untersuchen.

Die Sättigerzelle (E) und die Messzelle (F) haben jeweils ein Fassungsvermögen von ca. 100 cm³ und wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Richon (École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Frankreich) hergestellt. Über jeweils acht dünne Edelstahl-Kapillaren mit einem Innendurchmesser von 0.1 mm wird das Trägergas in diese beiden Zellen eingeleitet. Zusätzlich befindet sich in der Messzelle (F) (Abbildung 3.7) noch ein Pt-100-Temperaturfühler, ein Septum (G) und ein durch einen Rührmotor (H) angetriebener Rührfisch. Die Ermittlung des Drucks in der Messzelle kann mittels eines mobilen Drucksensors (Druck, PDCR 911) über das Septum (G) erfolgen. Die so ermittelte Druckdifferenz zwischen dem Zelleninnendruck und dem Umgebungsdruck wird zur Bestimmung des während der Messung vorherrschenden Zelleninnendrucks herangezogen. Dies erfolgt unter Verwendung des mittleren Umgebungsdrucks, der über die Druckeinheit online registriert wurde.

Beide Zellen werden für eine Messung mit jeweils ca. 80 cm³ des Lösungsmittels, das zuvor auf Reinheit (mindestens 99.8 %) überprüft und dessen Wassergehalt (< 100 ppm) mittels Karl-Fischer-Titration [113] festgestellt wurde, befüllt. Im Anschluss an die Einwaage des Lösungsmittels in der Messzelle wird die hochverdünnte Komponente (Solute) über das Septum (G) injiziert, wobei in jedem Fall im verdünnten Bereich gearbeitet werden muss. Bereits zu Beginn der Messung liegt der Molenbruch des Solutes unterhalb $x_i < 10^{-3}$.

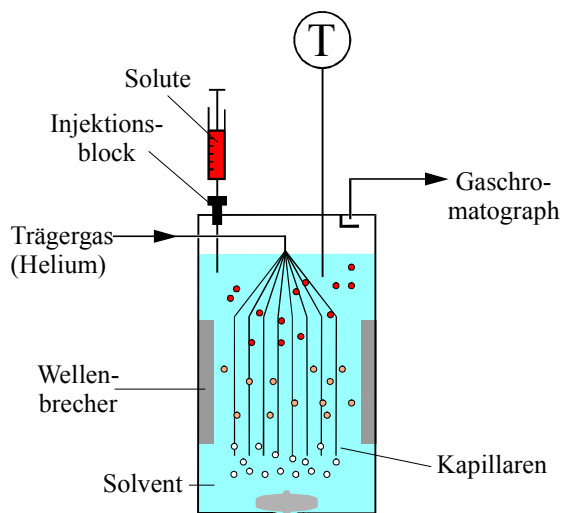


Abb. 3.7 Schematischer Aufbau der Messzelle

Das mit Lösungsmittel gesättigte Trägergas durchströmt die sehr dünnen Kapillaren, die konstant kleine Gasblasen garantieren, und perlt durch die mit Lösungsmittel gefüllte Messzelle. Es gilt: je dünner die Kapillaren, desto kleiner werden die einzelnen Gasbläschen, dies führt zu einer Vergrößerung der für den benötigten Stoffaustausch zur

Verfügung stehenden Oberfläche der Gasbläschen. Darin liegt auch der Vorteil der verwendeten Kapillaren im Vergleich zu oftmals eingesetzten Glasfritten, bei denen die Größe der erzeugten Gasblasen stark variiert [110, 111]. Zusätzlich wird die Verweilzeit der Gasbläschen durch zwei in die Zellenwand eingelassene Wellenbrecher erhöht. Bei genügender Verweilzeit der Gasbläschen in der Messzelle stellt sich im Laufe der Messung eine theoretische Trennstufe bzw. Gleichgewichtsstufe in der Messzelle ein. Die genügend große Verweilzeit wird zum einen durch eine angemessene Trägergasgeschwindigkeit (typische Trägergasgeschwindigkeiten liegen zwischen 20 und 40 cm³/min), zum anderen durch eine gleichzeitige starke Rührung gewährleistet, da hierdurch das Verweilzeitverhalten eines kontinuierlichen Rührkessels (CSTR) realisiert werden kann.

Mittels des Trägergases wird das Solute aus der Zelle im Verlauf einer Messung (Dauer i. d. R. 2 h) ausgetragen. Zur Bestimmung des Grenzaktivitätskoeffizienten wird die Abnahme der Solutekonzentration mit der Zeit ermittelt. Wurden ca. 15 % des Sutes aus der Messzelle ausgetragen, kann die Messung beendet werden.

Zur Vermeidung von Kondensationseffekten wird das die Messzelle verlassende Gas durch eine Transferleitung (I), deren Temperatur mindestens 30 °C über der Messzellentemperatur liegt, hin zu einem elektrisch beheizten Sechs-Wege-Ventil (J) (VICI; Valcon Instruments Co. Inc.) geleitet. In periodischen Abständen wird der Inhalt der Probeschleife ($V_{\text{Probeschleife}} = 250 \text{ mm}^3$) mit Hilfe eines Gaschromatographen (K) (Hewlett Packard; HP 6890) analysiert. Die Detektion kann sowohl mittels eines Flammenionisationsdetektors (FID) als auch mittels eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) erfolgen. Die erhaltenen Signale werden mit einer HP ChemStation (L) aufgenommen und verarbeitet. Die Auswertung der Peakflächen wird anschließend mit einem Auswertungsprogramm durchgeführt.

Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, kommt es im Bereich unendlicher Verdünnung zu keinerlei Solute-Solute-Wechselwirkung. Es besteht somit die Möglichkeit, mehrere Solutes gleichzeitig zu untersuchen, wobei jedoch eine ausreichende Trennung der Komponenten durch die im GC (K) befindliche Säule (z. B. Porapak P, mesh 80/100; Durchmesser 1/8", Länge 0.66 m) gewährleistet sein muss. Ein typisches Diagramm der Peak-Signale gegen die Zeit ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Dabei werden i. d. R. mindestens 15 Proben aus der Gasphase analysiert.

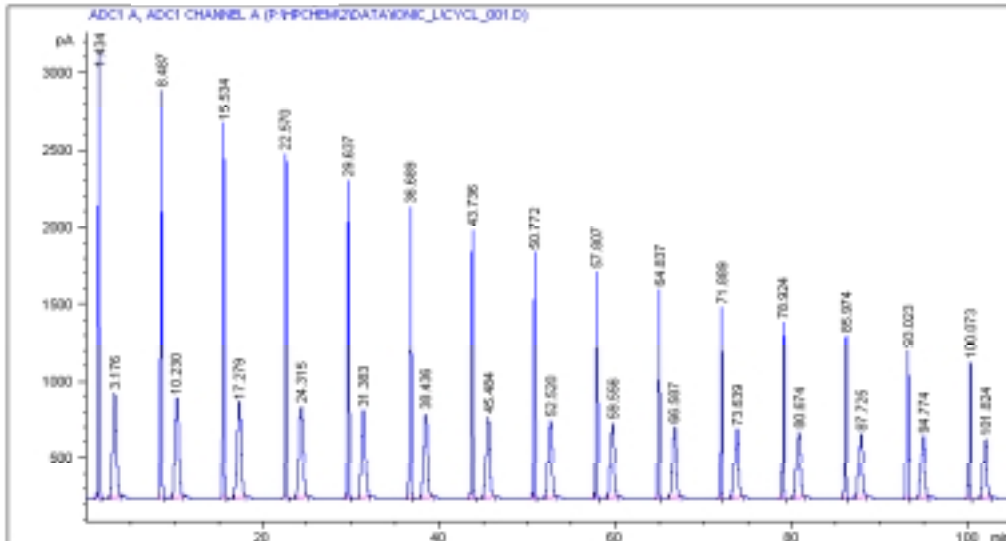


Abb. 3.8 Ein typisches Diagramm (Peak-Signal gegen die Zeit) für das System Cyclopentan und Cyclohexan in $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

Hat auch das Lösungsmittel eine nicht zu vernachlässigende Flüchtigkeit, so erscheint im Chromatogramm neben dem Solute-Peak auch ein Lösungsmittelpeak. Eine neue Analyse kann nur dann stattfinden, wenn diese Peaks vollständig auf der Säule getrennt werden. Eine Beschleunigung dieses zeitintensiven Vorgangs kann beispielsweise durch ein geeignetes Temperaturprogramm im Gaschromatographen erreicht werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur bei der Analyse des Sutes immer konstant sein muss.

In Abbildung 3.9 sind der Ablauf der gaschromatographischen Messung und das Temperaturprofil für den Fall eines Sutes in einem reinen Lösungsmittel schematisch dargestellt.

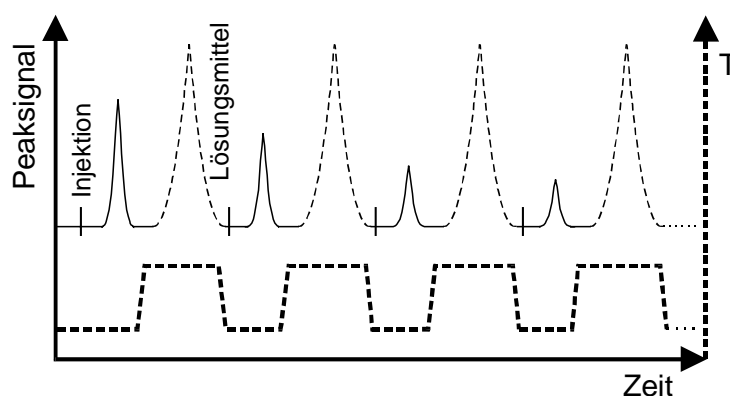


Abb. 3.9 Gaschromatographische Analyse mit Temperaturprogramm der Trennsäule

Daneben besteht die Möglichkeit, das Lösungsmittel auf der Säule "festzuhalten". So können beispielsweise rd. 15 Solute-Peaks analysiert werden, bevor das Solvent durchbricht. Diese Vorgehensweise bietet sich an, wenn vor dem Durchbruch des Lösungsmittels ausreichend Soluteproben analysiert werden (Abbildung 3.10). Hierfür

ist Voraussetzung, dass die Verweilzeit der hochverdünnten Komponente auf der Säule im Vergleich zu der des Lösungsmittels klein ist und die Trennung auf der GC-Säule nicht grundsätzlich gestört wird.

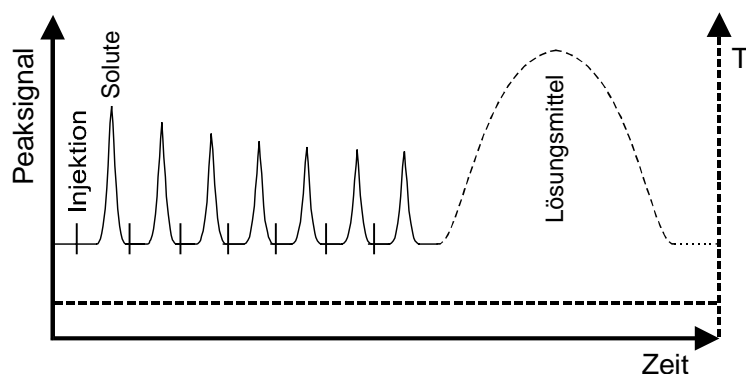


Abb. 3.10 Gaschromatographische Analyse ohne Temperaturprogramm der Trennsäule

Im Anschluss an jede Messung muss der Zelleninnendruck mit Hilfe eines mobilen Drucksensors, der über das Septum in die Messzelle eingeführt wird, ermittelt werden. Die Kenntnis des Zelleninnendrucks ist wichtig, um den Trägergasstrom auf die Zellenbedingungen korrigieren zu können.

3.4.2 Modifizierung der Dilutor-Anlage

Um die Defizite der ursprünglichen Dilutor-Anlage [70] beseitigen und die Anlage optimal nutzen zu können, waren eine Reihe von Modifizierungen notwendig. Zunächst wurde hierzu der analytische Teil verbessert, in dem der Gaschromatograph ausgetauscht wurde. Neben dem FID steht nun zusätzlich ein WLD zur Verfügung, wodurch eine Erweiterung des Anwendungsbereiches erreicht werden konnte. Beispielsweise können jetzt auch γ^∞ -Werte von H_2O bestimmt werden. Des Weiteren ist mit dem neuen GC die Analyse der Proben aus der Dilutormesszelle mit einem Temperaturprogramm möglich. Dies erlaubt, wie in Kapitel 3.4.1 gezeigt, eine Verbesserung und Verkürzung der Analyse. Eine weitere entscheidende Verbesserung der Analyse ermöglicht der eingesetzte GC durch die Aufnahme der Signale mittels der HP-Chemstation, wodurch die erhaltenen Chromatogramme computergestützt bearbeitet und ausgewertet werden können.

Zusätzlich wurde das Sechs-Wege-Ventil, das sich vorher separat in einem thermostatisierten Ölbad befand, in den Gaschromatographen integriert. Hierdurch wurde die Transferleitung zwischen der Messzelle und dem Ventil erheblich verkürzt. Ergebnis war im Vergleich zur nicht-modifizierten Anlage u. a. eine Reduzierung der Druckschwankungen im System, die eine konstantere Basislinie im GC und dadurch eine höhere analytische Genauigkeit bewirkt. Daneben minimiert sich durch die

Verkürzung der Transferleitung die Interaktion des Gases mit der Leitung, die beispielsweise Kondensationseffekte zur Folge haben kann.

Einer der wichtigsten Parameter bei der Messung mit der Dilutor-Technik ist eine konstante Geschwindigkeit des Trägergasstroms. Bei den Messungen mit der nicht-modifizierten Anlage ergab sich eine Messungenauigkeit durch einen leicht schwankenden Trägergasstrom, da dieser manuell eingestellt und deshalb während der Messung nicht exakt nachjustiert werden konnte. Um einen konstanten Trägergasstrom für den gesamten Verlauf der Messung garantieren zu können, wurde ein DMFC in die Anlage integriert. Mit dem DMFC ist es nunmehr möglich, sowohl den Trägergasstrom unverzüglich nachzujustieren als auch die Geschwindigkeit online mit einer Messungenauigkeit von $\pm 0.5\%$ auszulesen.

Die ursprüngliche Anlage ermöglichte ebenfalls keine digitale Aufnahme der Temperatur und des Umgebungsdrucks. Messungen über einen langen Zeitraum waren durch die manuelle Aufnahme dieser Parameter sehr arbeitsintensiv. In Bezug auf diesen Mangel wurde eine wesentliche Vereinfachung durch den Einsatz einer neuen Temperatur- und Druckeinheit erreicht. Nunmehr ist neben der digitalen Aufnahme der GC-Chromatogramme und der Trägergasgeschwindigkeit auch die computergestützte Auswertung der Zelltemperatur und des Umgebungsdrucks möglich.

Ein weiteres Defizit ergab sich durch die relative Schwankung der Temperatur bei niedrigen Messtemperaturen (bis $40\text{ }^\circ\text{C}$) aufgrund des Fehlens einer entsprechenden Gegenkühlung des Wasserbades, wodurch keine konstante Messtemperatur gewährleistet war. Durch den Einsatz eines Kryostaten konnten die Temperaturschwankungen minimiert und zudem die Messtemperatur zu niedrigen Temperaturen verschoben werden.

Daneben war der Temperaturbereich durch das Heizmedium (Wasser) limitiert. Der Einsatz eines Silikonöls als Heizmedium, optional zum Wasser, ermöglicht die Erhöhung des oberen Temperaturbereiches.

Zusammenfassend wurden durch die o. a. Modifizierungen der Dilutor-Anlage sowohl die Durchführung der Messungen als auch die Genauigkeit der Analyse wesentlich verbessert. Hierdurch wird es möglich, zuverlässig reproduzierbare Grenzaktivitätskoeffizienten zu bestimmen. Des Weiteren konnten die Anwendungsbereiche erweitert werden (vgl. Kapitel 3.4.4). So ist nunmehr auch die Untersuchung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten im verdünnten Bereich realisierbar (vgl. Kapitel 4.4).

3.4.3 Theoretische Grundlagen der Dilutor-Technik

Ausführlich wurden die Grundlagen der Auswertung für die Dilutor-Technik bereits von Leroi *et al.* [79] beschrieben. Von Duhem und Vidal [25] wurde in diesem Zusammenhang zudem eine Dampfdruckkorrektur eingeführt, die besonders bei Soluten mit hoher Flüchtigkeit von Bedeutung ist.

Im Gegensatz zu den genannten Arbeiten wird in der vorliegenden Arbeit zusätzlich eine Sättigerzelle verwendet, um eine konstante Lösungsmittelmenge in der Messzelle zu garantieren. Gleichmaßen wird auch beim Einsatz von Lösungsmittelgemischen verfahren. Darüber hinaus erfolgt eine Berücksichtigung des Sättigungsfugazitätskoeffizienten φ_i^s , da die Nichtbeachtung zu relativ hohen Fehlern führen würde (beispielsweise: Cyclopentan bei 60 °C mit einem Fehler von 4 %). Zudem wird hier zusätzlich die Zunahme des Trägergasstroms durch die Sättigung des Trägergases mit dem Lösungsmittel berücksichtigt [57, 71].

Um den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung bestimmen zu können, wird angenommen, dass die Gasphase mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht. Nach [40] gilt für die hochverdünnte Komponente (Solute i):

$$x_i \gamma_i \varphi_i^s P_i^s Poy_i = y_i \varphi_i^v P. \quad (3.28)$$

Analog gilt für das reine Lösungsmittel (Solvent, $solv$):

$$x_{solv} \gamma_{solv} \varphi_{solv}^s P_{solv}^s Poy_{solv} = y_{solv} \varphi_{solv}^v P. \quad (3.29)$$

Es wird weiterhin angenommen, dass

- das Solute bei unendlicher Verdünnung vorliegt ($x_i < 10^{-3}$). Für das Solute bedeutet dies:

$$\Rightarrow \gamma_i = \gamma_i^\infty$$

und für das reine Lösungsmittel:

$$\Rightarrow \gamma_{solv} = 1 \quad (x_{solv} \approx 1), \text{ da die flüssige Phase praktisch nur aus Lösungsmittel besteht.}$$

- der Poynting-Faktor Poy_i , der die Änderung der Fugazität bei Expansion bzw. Kompression der als Standardzustand gewählten reinen Flüssigkeit von deren Sättigungsdampfdruck auf den Systemdruck berücksichtigt, bei den geringen Drücken bzw. Druckdifferenzen ($P - P_i^s$) vernachlässigt werden kann. Es gilt:

$$\Rightarrow Poy_i \approx 1.$$

- die Löslichkeit des Trägergases in der flüssigen Phase zu vernachlässigen ist.

- die Fugazitätskoeffizienten ϕ_i^V für das Trägergas Helium (nahezu ideales Gasverhalten) nach Martire und Pollara [98] einen Wert von Eins aufweisen ($\phi_i^V \approx 1$).
- Für das reine Lösungsmittel gilt näherungsweise:

$$\frac{\phi_{\text{solv}}^s P_{\text{Oy solv}}}{\phi_{\text{solv}}^V} \approx 1$$

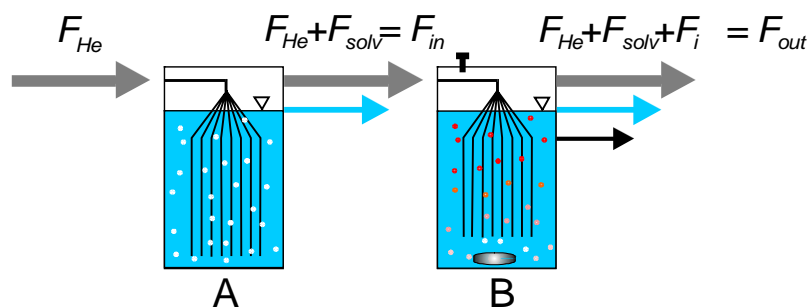
Aus diesen Annahmen folgt für das Phasengleichgewicht des Solutes:

$$x_i \gamma_i^\infty \phi_i^s P_i^s = y_i P \quad (3.30)$$

und für das Lösungsmittel:

$$P_{\text{solv}}^s = y_{\text{solv}} P. \quad (3.31)$$

Wie bereits erwähnt, basiert das Messprinzip auf dem Austrag der hochverdünnten Komponente aus der Messzelle durch ein Trägergas (hier Helium). Die Bestimmung des exakten Trägergasstroms ist somit von entscheidender Bedeutung. In Abbildung 3.11 ist die Zusammensetzung des Gasstroms in der Dilutor-Anlage schematisch dargestellt.



A	Sättigerzelle (mit Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch)	B	Messzelle (mit Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch und Solute)
F_{He}	Helium-Trägergasstrom	F_{solv}	Lösungsmittelgasstrom
F_{in}	in die Messzelle eintretender Trägergasstrom	F_{out}	die Messzelle verlassender Trägergasstrom
F_i	Solutegasstrom		

Abb. 3.11 Schema des Trägergasflusses in der Messapparatur

Bei Betrachtung des Trägergasstromes, der in die Messzelle einströmt F_{in} , ist zu erkennen, dass sich dieser zum einen aus dem in die Sättigerzelle eintretenden Helium-Trägergasstrom F_{He} und zum anderen aus dem durch Sättigung erhaltenen Lösungsmittelgasstrom F_{solv} zusammensetzt.

Es gilt für F_{in} :

$$F_{in} = F_{He} + F_{solv}. \quad (3.32)$$

Der Lösungsmittelgasstrom F_{solv} setzt sich dabei aus dem Sättigungsdampfdruck des Solvents P_{solv}^s , der vom Druck P im Sättiger beeinflusst wird, und der Strömungsgeschwindigkeit des in den Sättiger eintretenden Helium-Trägergasstroms F_{He} zusammen. Daraus folgt:

$$F_{solv} = F_{He} \frac{P_{solv}^s}{P}. \quad (3.33)$$

Die Kombination und Umstellung der Gleichungen (3.31) - (3.33) führt für den in die Messzelle eintretenden Trägergasstrom F_{in} zu folgendem Ausdruck:

$$F_{in} = F_{He} \left(1 + \frac{P_{solv}^s}{P} \right). \quad (3.34)$$

Der hier enthaltene Lösungsmittelanteil ist besonders wichtig für Messungen, bei denen der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels nicht zu vernachlässigen ist ($P_{solv}^s > 5$ mbar).

Wird jetzt der aus der Messzelle austretende Trägergasstrom F_{out} betrachtet, so setzt sich dieser aus dem in die Messzelle eintretenden Gasstrom F_{in} und dem Solute-gasstrom F_i zusammen, wobei F_i aufgrund der geringen Solutemenge zu vernachlässigen ist:

$$F_{out} = F_{in} + F_i. \quad (3.35)$$

Der Soluteanteil verringert sich weiterhin mit der Zeit, da ein stetiger Austrag der hochverdünnten Komponente aus der Zelle stattfindet (vgl. Abbildung 3.8).

Unter Annahme der Gültigkeit des idealen Gasgesetzes gilt für den Solute-gasstrom F_i :

$$F_i = -\frac{RT}{P} \frac{dn_i}{dt}. \quad (3.36)$$

Die Kombination aus (3.35) und (3.36) führt zu:

$$F_{out} = F_{in} - \frac{RT}{P} \frac{dn_i}{dt}. \quad (3.37)$$

Die Änderung der Solutemenge in der Messzelle wird über die Zeit gemessen. Für diese Änderung gilt der Zusammenhang:

$$\frac{dn_i}{dt} = -y_i \frac{PF_{out}}{RT}. \quad (3.38)$$

Die Änderung des Lösungsmittelanteils mit der Zeit ist aufgrund der Vorsättigung zu vernachlässigen. Es gilt:

$$\frac{dn_{\text{solv}}}{dt} = 0. \quad (3.39)$$

Wird Gleichung (3.38) in Gleichung (3.37) eingesetzt, erhält man:

$$F_{\text{in}} = F_{\text{out}}(1 - y_i). \quad (3.40)$$

Wird im Weiteren (3.40) und (3.30) kombiniert, ergibt sich ein Ausdruck für den aus der Messzelle austretenden Trägergasstrom:

$$F_{\text{out}} = \frac{F_{\text{in}}}{1 - \frac{x_i \gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s}{P}}. \quad (3.41)$$

Dieser Ausdruck für F_{out} wird in Gleichung (3.38) eingesetzt und mit Gleichung (3.30) kombiniert. Daraus ergibt sich für die Änderung der Solutemenge mit der Zeit:

$$\frac{dn_i}{dt} = -x_i \gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s \frac{1}{\left(1 - \frac{x_i \gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s}{P}\right)} \frac{F_{\text{in}}}{RT}. \quad (3.42)$$

Bei relativ flüchtigen Soluten, d. h. bei hohen Sättigungsdampfdrücken des Soluten oder großen γ^∞ , sollte bei der Definition des Molenbruchs x_i nur der Soluteanteil in der flüssigen Phase n_i^L berücksichtigt werden (Abbildung 3.12). Das heißt, der Anteil in der Gasphase ist abzuziehen. Es gilt:

$$n_i = n_i^L + n_i^v = x_i n_{\text{solv}} + n_i^v. \quad (3.43)$$

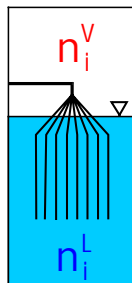


Abb. 3.12 Verteilung des Soluten i zwischen flüssiger Phase und Gasphase in der Messzelle

Der Anteil des Soluten in der Gasphase kann dabei unter Verwendung des idealen Gasgesetzes wie folgt beschrieben werden:

$$n_i^V = y_i \frac{PV_g}{RT}. \quad (3.44)$$

V_g entspricht dabei dem Volumen der Gasphase. Die Kombination von (3.44) mit (3.30) und anschließendes Einsetzen in (3.43) führt zu:

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{solv}} \left(1 + \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s V_g}{n_{\text{solv}} RT} \right)}. \quad (3.45)$$

Setzt man diesen Ausdruck für den Molenbruch in Gleichung (3.42) ein, ergibt sich Gleichung (3.46):

$$\frac{dn_i}{dt} = - \frac{n_i}{n_{\text{solv}} \left(1 + \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s V_g}{n_{\text{solv}} RT} \right)} \gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s \underbrace{\left(\frac{1}{1 - \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s n_i}{P n_{\text{solv}} (1 + \gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s V_g / (n_{\text{solv}} RT))}} \right)}_{\text{Korrekturterm}} \frac{F_{in}}{RT}. \quad (3.46)$$

Korrekturterm

Entsprechend der Abnahme der Solutekonzentration verringert sich im Verlauf einer Messung der Solutegasstrom. Bezogen auf den Trägergasstrom ist diese Änderung unter den in dieser Arbeit verwendeten Trägergasgeschwindigkeiten allerdings vernachlässigbar klein. Der Wert des Korrekturterms geht gegen Eins und muss bei der nachfolgenden Integration nicht berücksichtigt werden.

Die Integration der vereinfachten Gleichung (3.46) führt zu Gleichung (3.47):

$$\ln \left(\frac{n_i}{n_0} \right) = - \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s}{n_{\text{solv}} \left(1 + \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s V_g}{n_{\text{solv}} RT} \right)} \frac{F_{in}}{RT} t. \quad (3.47)$$

Um Kondensationseffekte zu vermeiden, werden die Probeschleife sowie die Transferleitungen hinter der Messzelle des Dilutors thermostatisiert ($\vartheta > \vartheta_{\text{meas}} + 30 \text{ }^\circ\text{C}$). Ist die in den Gaschromatographen injizierte Solutemenge proportional zum Partialdruck des Sutes über der Lösung und besitzt der Detektor im verdünnten Bereich Linearität (hierdurch entfällt die zeitaufwendige Kalibration), gilt für die Fläche des Solutepeaks A_i :

$$A_i = k y_i P. \quad (3.48)$$

k ist dabei ein Proportionalitätsfaktor. Werden im Weiteren die Gleichungen (3.45), (3.30) und (3.48) kombiniert, kann ein Zusammenhang zwischen der Peakfläche A_i und der Solutemolzahl n_i hergestellt werden:

$$A_i = k \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s}{n_{\text{solv}} \underbrace{\left(1 + \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s V_g}{n_{\text{solv}} RT} \right)}_{\text{Konstant}}} \quad (3.49)$$

Bis auf die Molmenge des Soluten n_i verändern sich die Größen im rechten Ausdruck während der Messung nicht. Wird n_i aus Gleichung (3.49) in Gleichung (3.47) eingesetzt, ergibt sich:

$$\frac{\ln(A_i/A_0)}{t} = - \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s}{n_{\text{solv}} \left(1 + \frac{\gamma_i^\infty \varphi_i^s P_i^s V_g}{n_{\text{solv}} RT} \right)} \frac{\dot{F}_{\text{in}}}{RT} \quad (3.50)$$

mit der Steigung $a = \frac{\ln(A_i/A_0)}{t}$.

Die Steigung a kann wie in Abbildung 3.13 gezeigt, mittels linearer Regression aus der Änderung der logarithmischen Peakfläche A_i gegen die Zeit t ermittelt werden. Dabei werden durch die Modifizierung der Dilutor-Anlage wesentlich bessere Regressionskoeffizienten als mit der nicht-modifizierten Anlage erreicht.

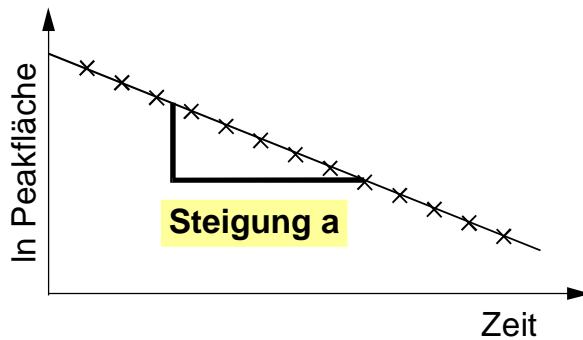


Abb. 3.13 Halblogarithmische Auftragung der durch GC-Analyse erhaltenen Peakflächen A_i gegen die Zeit t

Wird nach γ^∞ aufgelöst, ergibt sich:

$$\gamma_i^\infty = - \frac{n_{\text{solv}} RT}{\varphi_i^s P_i^s \left(\frac{\dot{F}_{\text{in}}}{a} + V_g \right)} \quad (3.51)$$

Wird die durch Gleichung (3.34) beschriebene Zunahme des eintretenden Trägergasstroms bei Lösungsmitteln mit einem zu berücksichtigenden Sättigungsdampfdruck (> 5 mbar) beachtet, ergibt sich für γ^∞ :

$$\gamma_i^\infty = - \frac{n_{\text{solv}} RT}{\phi_i^s P_i^s \left(\frac{F_{\text{He}} (1 + P_{\text{solv}}^s / P)}{a} + V_g \right)} \quad (3.52)$$

Beim Einsatz von Lösungsmittelgemischen wird die Summe der Partialdrücke der Komponenten des Lösungsmittelgemisches p_{solv} und nicht der Sättigungsdampfdruck des Solvents P_{solv}^s im Sättiger benötigt:

$$P_{\text{solv}}^s = \sum_1^i p_{\text{solv}(i)} \quad (3.53)$$

Gleiches gilt für die Gesamtanzahl des Lösungsmittelgemisches n_{solv} , die sich aus der Summe der Anzahl der einzelnen Lösungsmittelkomponenten $n_{\text{solv}(i)}$ zusammensetzt:

$$n_{\text{solv}} = \sum_1^i n_{\text{solv}(i)} \quad (3.54)$$

Für das Lösungsmittelgemisch werden entsprechende Vereinfachungen wie für die reinen Lösungsmittel angenommen.

Die Auswertung erfolgt unter Verwendung eines Computerprogramms, dessen Grundlage die Auswertungsgleichung (3.52) ist. Ein Screen-Shot der Oberfläche dieses Auswertungsprogramms zeigt Abbildung 3.14.

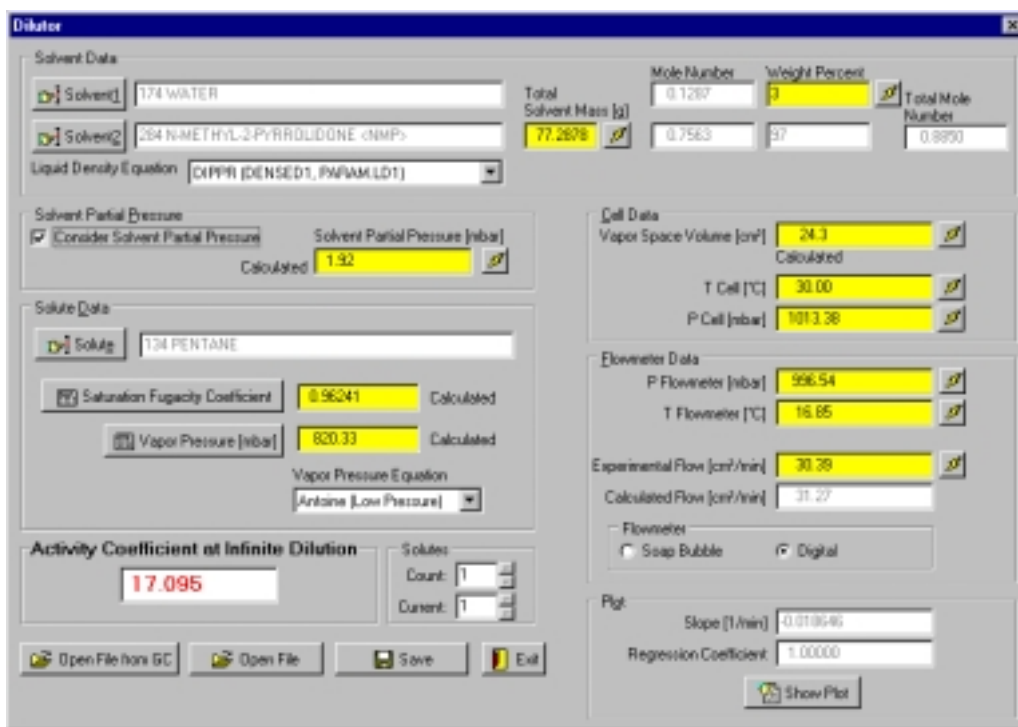


Abb. 3.14 Screen Shot des Auswertungsprogramms (DILUTOR_DENSITY.EXE)

Neben experimentellen Größen, wie der ermittelten Steigung a , dem Zellendruck P und der Messtemperatur T , werden zur Auswertung des Grenzaktivitätskoeffizienten nur noch berechenbare Größen, wie die Sättigungsdampfdrücke für das Lösungsmittel P_{solv}^s und das Solute P_i^s sowie die Sättigungsfugazitätskoeffizienten φ_i^s benötigt.

Die Molzahl des Lösungsmittels n_{solv} und das Dampfraumvolumen in der Messzelle V_g sind weitere notwendige Größen für die Auswertung. Während die Molzahl des Lösungsmittels unter Berücksichtigung des Molekulargewichtes aus der Einwaage der Messzelle bestimmt wird, wird das Dampfraumvolumen V_G aus der Masse und der Dichte des Lösungsmittels (bei gegebener Messtemperatur) unter Berücksichtigung des exakt bekannten Messzellenvolumens (99.87 cm^3) bestimmt. Darüber hinaus ist die Trägergasgeschwindigkeit F_{He} eine wichtige Größe, die entweder online mit einem elektronischen Strömungsmesser oder mit einem Seifenblasenströmungsmesser bestimmt wird. Zur Gewährleistung einer einwandfreien Strömungsmessung am Seifenblasenströmungsmesser müssen die geringen Mengen an Lösungsmittel und Solute aus dem Trägergasstrom auskondensiert werden. Anschließend wird der Trägergasstrom mit Wasserdampf gesättigt, wobei der Wasseranteil im Trägergasstrom in Gleichung (3.56) berücksichtigt wird. Der am Strömungsmesser bestimmte Gasstrom F_{He}^{exp} wird je nach Art des verwendeten Strömungsmessers auf die Zellenbedingungen umgerechnet. Es folgt:

$$F_{He} = F_{He}^{exp} \frac{T}{T_{FM}} \frac{P_{FM}}{P_{cell}} \quad (\text{elektronischer Durchflussmesser}), \quad (3.55)$$

$$F_{He} = F_{He}^{exp} \frac{T}{T_{FM}} \frac{P_{FM} - P_{H_2O}^s}{P_{cell}} \quad (\text{Seifenblasenströmungsmesser}) \quad (3.56)$$

F_{He}^{exp}	Trägergasstrom am Strömungsmesser [cm^3/min],
T	Temperatur in der Messzelle [K],
T_{FM}	Temperatur am Strömungsmesser [K],
P_{FM}	Druck am Strömungsmesser [Pa],
$P_{H_2O}^s$	Wasserdampfdruck bei T_{FM} (durch die Vorsättigung addiert sich ein Wasserdampfstrom zum Trägergasstrom) [Pa],
P_{cell}	Druck in der Messzelle [Pa].

Die Berechnung der Sättigungsdampfdrücke erfolgt über Dampfdruckgleichungen, wie beispielsweise Wagner-Gleichung [125], Antoine-Gleichung [6] oder DIPPR-Gleichung [20]. Die Sättigungsfugazitätskoeffizient φ_i^s werden, sofern die notwendigen Reinstoffdaten vorhanden sind, mit der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung (SRK) [115] über den zweiten Virialkoeffizienten berechnet. Fehlen Reinstoffdaten für die SRK-Gleichung,

erfolgt die Auswertung mit der vereinfachten Annahme $\varphi_1^s = 1$. Zur besseren Übersicht wurden die Werte für den Sättigungsdampfdruck des Solutes und der Fugazitätskoeffizient in den Tabellen im Anhang A aufgelistet.

Die benötigten Reinstoffdaten, wie Antoine-Konstanten, zweiter Virialkoeffizient und Dichten stammen aus der Dortmunder Datenbank [24], sie werden automatisch in das Auswertungsprogramm eingebunden.

3.4.4 Anwendungsbereich der Dilutor-Technik

Durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit und in Kapitel 3.4.2 dargestellten Modifizierungen der Dilutor-Anlage konnten die Anwendungsbereiche dieser Technik wesentlich erweitert werden, wie in zahlreichen experimentellen Messungen gezeigt wurde.

Der große Anwendungsbereich der Dilutor-Technik wird mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten dokumentiert. Insgesamt wurden 1 074 Grenzaktivitätskoeffizienten mit Werten zwischen 0.403 und 650 000 gemessen, wobei bei sehr hohen γ^∞ -Werten der Messfehler entsprechend stark ansteigt.

Damit eine Analyse der eingesetzten hochverdünnten Komponenten (Solutes) mit einem Molenbruch von $x_i < 10^{-3}$ möglich wird, muss die Solutekonzentration in der Gasphase der Messzelle im Nachweisbereich des FID bzw. WLD liegen. Dies ist u. a. abhängig vom Grenzaktivitätskoeffizienten des Solutes im eingesetzten Lösungsmittel und vom Sättigungsdampfdruck des Solutes. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Solutes mit Sättigungsdampfdrücken oberhalb von 700 Pa (Perfluordecalin in Benzol bei 20 °C) untersucht.

Wie in Kapitel 3.4.1 gezeigt, ist für die GC-Analyse des Solutes lediglich eine ausreichende gaschromatographische Trennung des Solutes vom Lösungsmittel erforderlich. Dies kann mit den allgemein bekannten gaschromatographischen Methoden erfolgen. Die Vergrößerung des Probeschleifenvolumens ist eine weitere Möglichkeit, um die Solute-Nachweisgrenze der GC-Detektoren zu erhöhen. Wodurch die zu analysierende Gasmenge und damit die zu analysierende Solutekonzentration erhöht wird. Ein zu großes Probeschleifenvolumen kann jedoch zu sehr breiten Peaks bei der GC-Analyse führen, da die Injektion der Probe in den GC nicht mehr pulsartig erfolgen kann und das sog. Totvolumen ansteigt. In der vorliegenden Arbeit wurden Probeschleifen mit einem Volumen von 250 mm³ und 400 mm³ verwendet, wobei die besten analytischen Ergebnisse mit der 250 mm³-Probeschleife erreicht wurden. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der verwendeten Probeschleife sollte der Sättigungsdampfdruck der untersuchten Solutes grundsätzlich nicht unter 3 kPa liegen.

Neben den Sättigungsdampfdrücken des Solutes spielen die Sättigungsdampfdrücke des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches bei der Korrektur des Trägergasstroms (bei Sättigungsdampfdrücken des Lösungsmittels über 5 mbar) eine entscheidende Rolle. In Kapitel 3.4.3 wurde dargestellt, dass der der Messzelle zugeführte Trägergasstrom durch die Sättigung mit Lösungsmittel erhöht wird. Die vorgenommene Korrektur des Trägergasstroms ermöglicht die zuverlässige Messung von leichterflüchtigen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen und dadurch auch die Messung von Systemen bei relativ hohen Temperaturen. In Abbildung 3.15 a.) und b.) ist der Einfluss der Korrektur des Trägergasstroms für die Beispiele 2-Methyl-2-penten in NMP und 2-Methyl-2-pentene in NMP + 20 mol-% Wasser dargestellt.

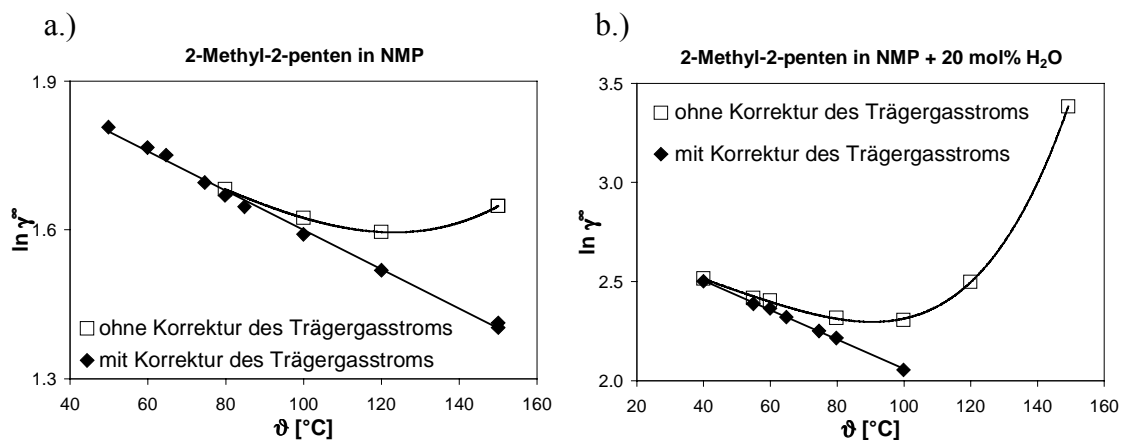


Abb. 3.15 Vergleich von $\ln \gamma^\infty$ mit und ohne Korrektur des Trägergasstroms für das System a.) 2-Methyl-2-penten in NMP und b.) 2-Methyl-2-penten in NMP + 20 mol-% H_2O

Die Abbildungen verdeutlichen die Bedeutung der Korrektur des Trägergasstroms sowohl für reine Lösungsmittel als auch für Lösungsmittelgemische. Bei niedrigen Temperaturen und damit geringen Sättigungsdampfdrücken des Lösungsmittels fällt die Korrektur unwesentlich ins Gewicht. Mit steigender Temperatur nimmt der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels zu, wodurch die Korrektur des Trägergasstroms erforderlich wird. Beim Lösungsmittelgemisch nimmt der Partialdruck des Systems mit steigender Temperatur sehr schnell zu, und dementsprechend ist die Korrektur des Trägergasstroms schon bei geringeren Temperaturen notwendig.

Die Korrektur des Trägergasstroms führt dadurch zu Abweichungen der γ^∞ -Werte von bis zu 21.7 %. Neben Messungen von Lösungsmitteln (bzw. Lösungsmittelgemischen) mit einem Sättigungsdampfdruck (bzw. Partialdruck) bis 20 kPa wurden im Rahmen der Arbeit Messungen im Temperaturbereich zwischen 20 und 150 °C durchgeführt, wobei aufgrund der Modifizierung auch Messungen bei Temperaturen von < 20 °C möglich sind. Bei der Wahl der Messtemperatur sollte grundsätzlich darauf geachtet werden, dass unterhalb der Siedetemperatur des Lösungsmittels bzw. Lösungsmittelgemisches gearbeitet wird. Für den Fall sehr hoher Sättigungsdampfdrücke (Partialdrücke) des

Lösungsmittels (bzw. Lösungsmittelgemisches) müssen die berechneten Größen einen möglichst geringen Fehler aufweisen, damit die Korrektur des Trägergasstroms zu zuverlässigen γ^∞ -Werten führt (vgl. Abb. 3.15).

Eine Begrenzung der Messtemperatur ergibt sich dann nur noch durch anlagenspezifische Parameter, wie dem Material der Mess- und Sättigerzelle (Glas), der Kühlung und dem verwendeten Heizmedium (Wasser oder Silikonöl).

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass bei den Messungen ein Soluteaustrag aus der Messzelle von mindestens 15 % anzustreben ist. Dies kann jedoch im Fall geringer Flüchtigkeit des Soluten (γ_i^∞ , P_i^s) zu extrem langen Messzeiten führen. Durch die Möglichkeit, experimentelle Messgrößen online mit dem Computerprogramm aufzunehmen, ist die Messzeit nicht mehr begrenzt. In diesem Zusammenhang sollte die Lösungsmittelmenge im Vorsättiger jedoch genügend groß bleiben ($> 60 \text{ cm}^3$), damit eine Sättigung des Trägergasstroms mit dem Lösungsmittel ermöglicht wird. In der vorliegenden Arbeit betrug die maximale Messzeit 50 h.

In den Arbeiten von Krummen [70] und Gruber *et al.* [44, 45] wurde untersucht, welche Parameter die Einstellung einer theoretischen Trennstufe bzw. Gleichgewichtsstufe in der Messzelle beeinflussen. Hierbei wurde neben anderen Parametern ein Einfluss der Trägergasgeschwindigkeit auf den γ^∞ -Wert festgestellt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen bei Trägergasströmen zwischen 10 und 50 cm^3/min sowie mit Lösungsmittelvolumen $> 80 \text{ cm}^3$ durchgeführt. Denkbar sind auch Trägergasströme bis 100 cm^3/min . Bezüglich der Füllhöhe wurde festgestellt, dass eine ausreichend große Menge ($> 70 \text{ cm}^3$) an Lösungsmittel in der Messzelle vorliegen muss. Um eine hinreichend gute Sättigung des Trägergases garantieren zu können, sollte ebenfalls eine ausreichende Menge an Lösungsmittel im Sättiger vorliegen ($> 70 \text{ cm}^3$). Es zeigte sich weiterhin, dass die Rührgeschwindigkeit keine Auswirkung auf das Erreichen der Gleichgewichtsstufe hatte. Im Rahmen der Arbeit wurde eine Rührgeschwindigkeit um 400 U/min verwendet.

3.4.5 Fehlerbetrachtung der Dilutor-Technik

Mit der Ermittlung möglicher Fehlerquellen bei der γ^∞ -Messung mit der Dilutor-Technik haben sich bereits Krummen [70] und Gruber [43] beschäftigt. In beiden Arbeiten wurden Messungen verschiedener experimenteller Parameter zur Verifikation der Anlage vorgestellt. Daneben wurde auf die gute Reproduzierbarkeit der γ^∞ -Daten (Abweichung $< 1 \%$) und die gute Übereinstimmung mit Literaturdaten eingegangen.

Zur Berechnung des Grenzaktivitätskoeffizienten werden experimentelle Größen (vgl. Kapitel 3.4.3), wie die Steigung a , die Strömungsgeschwindigkeit F_{He} , der Druck P und die Temperatur T in der Messzelle sowie zur Berechnung der Molmenge des

Lösungsmittels n_{solv} die Masse des Lösungsmittels benötigt. Die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit F_{He} ist hierbei die beherrschende Fehlerquelle bei den experimentellen Größen. Der Fehler liegt bei Messungen mittels des Seifenblasenstömungsmessers bei maximal $\pm 0.85\%$, d. h., eine Messungenauigkeit von ± 0.2 sec. über ein Volumen von 20 cm^3 bei der Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit des Helium-Trägergasstroms. Werden sämtliche oben beschriebenen Parameter berücksichtigt, liegt die Fehlerquelle im experimentellen Teil bei etwa $\pm 1.5\%$.

Eine weitere Fehlerquelle bilden die zur Berechnung benötigten Reinstoffdaten, wie z. B. Antoine-Konstanten, zweiter Virialkoeffizient und Dichten, welche aus der Dortmunder Datenbank [24] stammen. Nach Weidlich [128] liegt der Fehler bei der Berechnung dieser benötigten Größen bei $\pm 0.5\%$.

Für die Messung mit der Dilutor-Technik ergibt sich aus der Summe der experimentellen und der berechneten Fehler ein mittlerer, relativer Fehler von $\pm 2\%$.

Der berechnete Fehler ist dabei nur ein Anhaltspunkt für die Reproduzierbarkeit der Messungen. Zum absoluten Fehler der γ^∞ -Werte können ferner quantitativ schwer erfassbare systematische Fehler beitragen wie

- unvollständige Sättigung des Trägergasstroms mit Wasserdampf vor der Durchflussmessung mit dem Seifenblasenströmungsmesser,
- Leckagen in den Messzellen,
- Kondensation des Soluten in den der Messzelle nachgeschalteten Leitungen,
- starke Verunreinigungen des Lösungsmittels,
- kein Erreichen einer Gleichgewichtsstufe.

In Kapitel 3 wurde dargestellt, dass sich der Grenzaktivitätskoeffizient zur Abschätzung der Selektivität eines Lösungsmittels sehr gut eignet. Zur Bestimmung von γ^∞ -Werten können dabei eine Vielzahl von Methoden herangezogen werden. Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angewandte GLC-Methode und Dilutor-Technik wurden die theoretischen Grundlagen, der Aufbau sowie die experimentelle Vorgehensweise detailliert dargestellt. Hierbei mussten an der Dilutor-Anlage umfangreiche Modifizierungen vorgenommen werden, damit diese optimal zur systematischen Untersuchung selektiver Lösungsmittel eingesetzt werden konnte.

4 Ergebnisse der Untersuchungen mit ausgewählten Lösungsmitteln

Im Hinblick auf das Ziel der Arbeit, für Trennprobleme Lösungsmittel mit hohen Selektivitäten zu finden, werden systematische Untersuchungen verschiedener Lösungsmittel mit der GLC-Methode und der Dilutor-Technik durchgeführt. Dabei werden Zusatzstoffe untersucht, die teilweise wenig oder gar nicht beachtet wurden. Des Weiteren wird ein neues Verfahren zur Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten im verdünnten Bereich vorgestellt, das erst aufgrund der Modifizierungen an der Dilutor-Anlage möglich geworden ist.

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen vorgestellt.

Zur besseren Übersicht der ermittelten Grenzaktivitätskoeffizienten sind neben den Ergebnissen der γ^∞ -Messungen sowohl die berechneten Sättigungsfugazitätskoeffizienten als auch die Sättigungsdampfdrücke der Solutes sowie zusätzlich die bei der Dilutor-Technik verwendeten Sättigungsdampfdrücke bzw. Partialdrücke der Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische ergänzend in den Tabellen im Anhang A dargestellt (vgl. Gleichung (3.23 bzw. 3.52)).

An dieser Stelle sei bereits darauf hingewiesen, dass einige experimentelle Messpunkte doppelt gemessen wurden. Diese zusätzlichen Messungen sind ebenfalls in den Tabellen im Anhang A enthalten und zeigen die hohe Reproduzierbarkeit der Daten.

Eine Übersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Lösungsmittel und die Bestimmungsmethode (GLC (Oldenburg/Durban) bzw. Dilutor) liefert Tabelle 4.1.

Tabelle 4.1 Übersicht über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der untersuchten Lösungsmittel

DDB- Nummer	Lösungsmittel	Summen- formel	Strukturformel	Molgewicht [g/mol]	Normalsiede- punkt [K]	Schmelz- punkt [K]	CAS- Nummer
284	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon ¹	C ₅ H ₉ NO		99.13	476.15	248.45	872-50-4
12169	<i>N</i> -Ethyl-2-pyrrolidon ³	C ₆ H ₁₁ NO		113.16	484.8	k. A.	2687-91-4
1680	1,5-Dimethyl-2-pyrrolidon ³	C ₆ H ₁₁ NO		113.16	489.15	216.15	5075-92-3
1223	<i>N</i> -Formyl-morpholin ¹	C ₅ H ₉ NO ₂		115.13	519.08	295.86	4394-85-8
3068	Genosorb 300 ¹	CH ₃ O(CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₃ n = 3-8		270-280	> 523	k. A.	24991-55-7
501	Octamethyl-cyclotetrasiloxan ¹	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄		296.62	444.38	287.35	556-67-2
3777	Dodecamethyl-cyclohexasiloxan ¹	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆		444.93	518.15	268.95	540-97-6
174	Wasser ¹	H ₂ O	H-O-H	18.02	373.15	273.15	7732-18-5
161	Toluol ¹	C ₇ H ₈		92.14	383.76	178.16	108-88-3
8	Ethylenglykol ¹	C ₂ H ₆ O ₂	HO-CH ₂ -CH ₂ -OH	62.07	470.62	261.65	107-21-1
140	1-Propanol ¹	C ₃ H ₈ O	HO-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	60.1	370.31	147.05	71-23-8
3127	Perfluordecalin ¹	C ₁₀ F ₁₈		462.08	416	258	306-94-5
31	Benzol ¹	C ₆ H ₆		78.11	353.25	278.68	71-43-2
792	Decalin ¹	C ₁₀ H ₁₈		138.25	466.34	230.10	91-17-8
16582	[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ^{-1,2}	C ₇ H ₉ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂		377.28	-	k. A.	k. A.
16447	[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ^{-1,2}	C ₈ H ₁₁ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂		391.31	-	254.93	k. A.
16583	[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ^{-1,2}	C ₁₀ H ₁₅ F ₆ N ₃ O ₄ S ₂		419.36	-	267.90	k. A.
16584	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ^{-1,2}	C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₄ S		236.29	-	k. A.	k. A.

¹ untersucht mit der Dilutor-Technik² untersucht mit der GLC (Oldenburg)³ untersucht mit der GLC (Durban)

k. A. = keine Angaben

4.1 Pyrrolidon-Derivate (NMP, NEP, DMP)

Erste Messungen mit *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) sowie NMP-Wassergemischen wurden bereits im Zusammenhang mit der Arbeit von Gruber [43] in der Diplomarbeit von Krummen [70] dargestellt und wurden in verschiedenen Arbeiten publiziert [44, 45]. Aufgrund der Modifizierung der Dilutor-Anlage konnten nunmehr die systematische Untersuchung vervollständigt und gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft werden. Im Vergleich zur ursprünglichen Dilutor-Anlage [70] werden ergänzende Messungen in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt.

Daneben werden mittels der GLC-Methode *N*-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP) und 1,5-Dimethyl-2-pyrrolidon gemessen, um den Einfluss der unterschiedlichen Alkylierung am Pyrrolidonring auf die γ^∞ -Werte zu untersuchen.

Im folgenden Unterkapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung mit den selektiven Lösungsmitteln NMP¹, NEP² und DMP² dargestellt. Bei den hier vorgestellten Messungen wurden verschiedene Solutes, darunter u. a. Alkane, Alkene, cyclische Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Ketone, Ester, Ether und Alkohole sowohl in reinen Lösungsmitteln (NMP, NEP, DMP) als auch in Lösungsmittelgemischen (NMP/H₂O) bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen A.1 - A.6 im Anhang dargestellt.

NMP ist ein in der Industrie großtechnisch verwendetes selektives Lösungsmittel, das beispielsweise bei der Aliphaten/Aromaten-Trennung im Arosolvan-Prozess (Lurgi) mit 10 - 20 % Wasserzusatz kommerziell verwendet wird [124]. Hierbei hat die Zugabe von Wasser zu diesem selektiven Lösungsmittel einen positiven Effekt auf die Trennung eines Stoffgemisches.

Um den Einfluss einer unterschiedlichen Alkylierung im Vergleich zum NMP auf den Grenzaktivitätskoeffizienten und damit auf die Selektivität zu ermitteln, wurden zusätzlich die bereits publizierten Messungen [73] von NEP und DMP an der GLC-Anlage (Durban) durchgeführt. NEP und DMP, die mit NMP in einer homologen Reihe liegen und derzeit großtechnisch nicht eingesetzt werden, gehören zu den bisher kaum beachteten Lösungsmitteln.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des Grenzaktivitätskoeffizienten ($\ln \gamma^\infty$) und dem Kehrwert der absoluten Temperatur ist in Abbildung 4.1 beispielhaft für vier verschiedene Alkene im Lösungsmittel NMP dargestellt. Aufgrund der Korrektur des Trägergases (vgl. Kapitel 3.4.4) konnten in

¹ Untersucht mit der Dilutor-Technik

² Untersucht mit der GLC (Durban)

diesem Zusammenhang auch Messungen bei sehr hohen Temperaturen (bis 125 °C) durchgeführt werden.

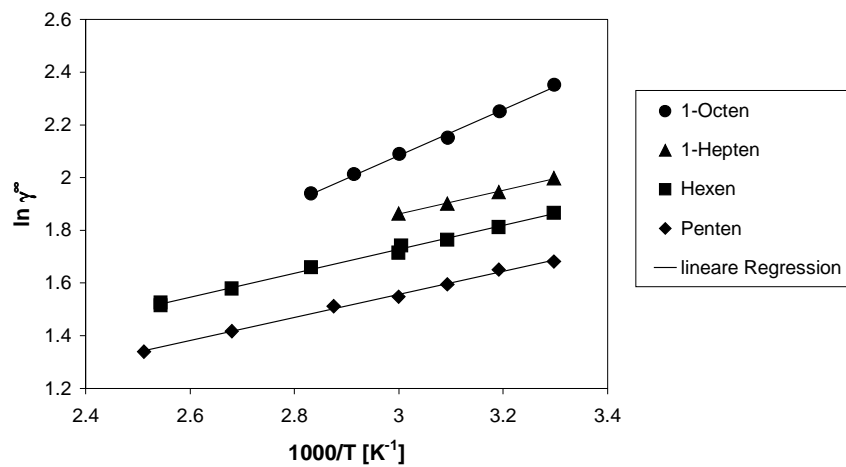


Abb. 4.1 Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Alkene in NMP als Funktion der inversen Temperatur T

Wie für die hier dargestellten Alkene, gilt für sämtliche untersuchten Solutes und Lösungsmittel, dass mit steigender Kettenlänge innerhalb einer homologen Reihe (1-Penten < 1-Hexen < 1-Hepten < 1-Octen) der Grenzaktivitätskoeffizient ansteigt. Dieser Effekt wird hauptsächlich durch die zunehmende Hydrophobie des Solutes bei Zunahme der Kettenlänge hervorgerufen.

Um den Einfluss der an der Pyrrolidon-Basis unterschiedlich alkylierten Lösungsmittel auf ein Solute zu untersuchen, wurde ein Vergleich der $\ln(\gamma^\infty)$ -Werten von n -Hexan in den Lösungsmitteln 2-Pyrrolidon [46], NMP, NEP, DMP und N -Octyl-2-pyrrolidon (NOP) [74] durchgeführt. Dieser ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

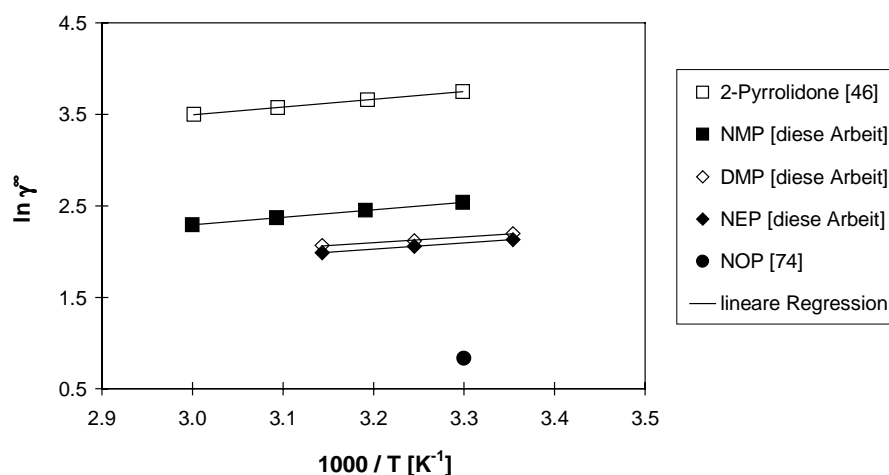


Abb. 4.2 Vergleich von $\ln(\gamma^\infty)$ -Daten von n -Hexan in unterschiedlich alkylierten Lösungsmitteln als Funktion der inversen Temperatur T

Die in Abbildung 4.2 dargestellten Ergebnisse lassen erkennen, dass eine Erhöhung des Alkylierungsgrades am Pyrrolidonring sowie die Verlängerung des Alkylrestes am Stickstoffatom des Pyrrolidonringes eine Verringerung der $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte zur Folge hat. Grund hierfür ist die Zunahme des hydrophoben Charakters des Lösungsmittels mit steigendem Grad der Alkylierung am Pyrrolidonring. Mit anderen Worten, die Lösungsmittel werden dem stark hydrophoben Solute (*n*-Hexan) mit steigendem Alkylierungsgrad immer ähnlicher. Dies gilt nicht nur für das o. a. Beispiel, sondern auch für die übrigen untersuchten hydrophoben Solutes.

Der Vergleich der sowohl mit der modifizierten als auch mit der nicht-modifizierten Dilutor-Anlage experimentell ermittelten γ^∞ -Werte mit Literaturwerten zeigte, dass die publizierten NMP-Literaturdaten eine sehr starke Streuung aufweisen (vgl. Abbildung 4.3). Um Daten für eine zuverlässige thermodynamische Betrachtung der Systeme zu erhalten, wurden ungeachtet der zahlreichen Literaturdaten im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergänzende Messungen durchgeführt.

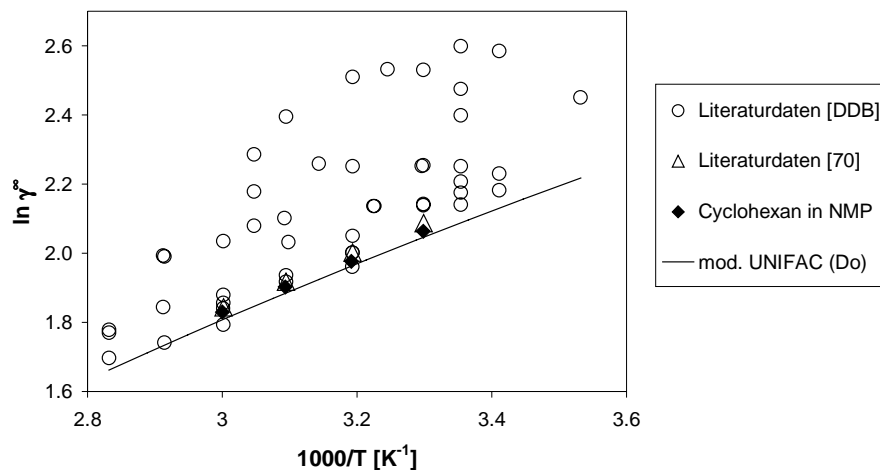


Abb. 4.3 Vergleich der Grenzaktivitätskoeffizienten von Cyclohexan in NMP mit Literaturdaten aus der DDB [24] und mit vorhergesagten Daten (mod. UNIFAC (Do)) als Funktion der inversen Temperatur T

Die Abweichungen der Literaturdaten von den hier gemessenen γ^∞ -Werten lassen sich dadurch erklären, dass einige Autoren den Wassergehalt des NMP nicht beachtet haben. Dabei zeichnet sich gerade NMP dadurch aus, dass es aufgrund des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom sehr hygroskopisch ist. Der jeweilige Wassergehalt führt dabei zu einer Erhöhung von γ^∞ . Sehr gute Übereinstimmung zeigen dagegen die Messdaten mit Daten von Grushova [47], Popescu *et al.* [107] und Hradetzky *et al.* [58] (siehe Anhang C).

Der Vergleich der γ^∞ -Werte, ermittelt sowohl mit der modifizierten als auch mit der nicht-modifizierten Dilutor-Anlage [70], zeigt eine gute Übereinstimmung und beweist die Zuverlässigkeit der Messmethode.

Ein vollständiger Vergleich sämtlicher gemessener γ^∞ -Werte mit Literaturdaten befindet sich im Anhang C (die Literaturdaten wurden der Dortmunder Datenbank [24] entnommen).

Abbildung 4.3 zeigt zudem, dass die mit der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do) vorausgerechneten γ^∞ -Werte eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit experimentell ermittelten Werten aufweisen. Ein solcher Vergleich mit vorhergesagten Daten bietet sich besonders dann an, wenn für die untersuchten Systeme keine oder nur sehr wenige Literaturdaten vorhanden sind. In Tabelle 4.2 sind für verschiedene Systeme weitere Gegenüberstellungen experimenteller mit vorhergesagten γ^∞ -Werten aufgeführt. Hierbei wird darauf hingewiesen, dass die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten γ^∞ -Werte nicht in die Anpassung der verwendeten mod. UNIFAC-Parameter eingegangen sind.

Tab. 4.2 Vergleich vorhergesagter mit experimentell ermittelten γ^∞ -Werten

Lösungsmittel	Solute	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
NMP	<i>n</i> -Heptan	14.9 (12.5) ^a	13.7 (11.9) ^a	12.4 (11.3) ^a	11.5 (10.6) ^a
	Cyclohexan	7.87 (7.74) ^a	7.22 (7.13) ^a	6.70 (6.59) ^a	6.24 (6.10) ^a
	Benzol	0.992 (0.923) ^a	1.01 (0.950) ^a	1.03 (0.975) ^a	1.05 (1.00) ^a
	Toluol	1.33 (1.15) ^a	1.33 (1.17) ^a	1.35 (1.19) ^a	1.37 (1.21) ^a
		25 °C	35 °C	45 °C	
DMP	<i>n</i> -Pentan	6.95 (6.95) ^a	6.77 (6.62) ^a	6.58 (6.30) ^a	
	<i>n</i> -Hexan	8.98 (8.48) ^a	8.31 (8.01) ^a	7.89 (7.56) ^a	
	1-Octen	6.04 (6.53) ^a	6.00 (6.32) ^a	5.95 (6.09) ^a	
	Benzol	0.894 (0.891) ^a	0.956 (0.903) ^a	1.02 (0.915) ^a	

^a mit modified UNIFAC (Dortmund) vorhergesagte γ^∞ -Werte

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Daten für NMP und DMP eine gute Übereinstimmung der experimentellen mit den vorhergesagten Daten zeigen. Zusätzlich wird der Temperaturverlauf über den untersuchten Bereich gut wiedergegeben. Dies unterstreicht für diese Lösungsmittel die Eignung von mod. UNIFAC (Do) als Vorhersagemodell.

Demgegenüber konnten die Daten beim NEP trotz der guten Vorhersage des Temperaturverlaufes nicht exakt wiedergegeben werden.

Die Wahl der optimalen Temperatur ist ebenfalls für den Einsatz der selektiven Lösungsmittel, z. B. bei der Extraktion, von entscheidender Bedeutung. Aus Abbildung 4.3 ist zu erkennen, dass die Werte für $\ln(\gamma^\infty)$ mit steigender Temperatur gegen Null laufen, d. h., das System wird mit steigender Temperatur idealer. Zur Beschreibung dieser Temperaturabhängigkeit der Grenzaktivitätskoeffizienten kann die partielle molare Exzessenthalpie bei unendlicher Verdünnung $\bar{h}_i^{E,\infty}$ herangezogen werden. Unter Verwendung der Gibbs-Helmholtz-Beziehung kann die Temperaturabhängigkeit der γ^∞ -Werte ermittelt werden. Es gilt der thermodynamische Zusammenhang [40]:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i^\infty}{\partial 1/T} \right)_{P,x} = \frac{\bar{h}_i^{E,\infty}}{R}. \quad (4.1)$$

Dabei wird angenommen, dass $\bar{h}_i^{E,\infty}$ über einen kleinen Temperaturbereich konstant ist. Die so ermittelten Temperaturabhängigkeiten der γ^∞ -Werte können mit Hilfe experimenteller h^E -Daten überprüft werden. Beispielhaft ist in Abbildung 4.4 der Temperaturverlauf der Grenzaktivitätskoeffizienten von Cyclohexan und Benzol in NMP sowie die entsprechenden h^E -Daten der beiden binären Systeme Cyclohexan/NMP und Benzol/NMP dargestellt [42].

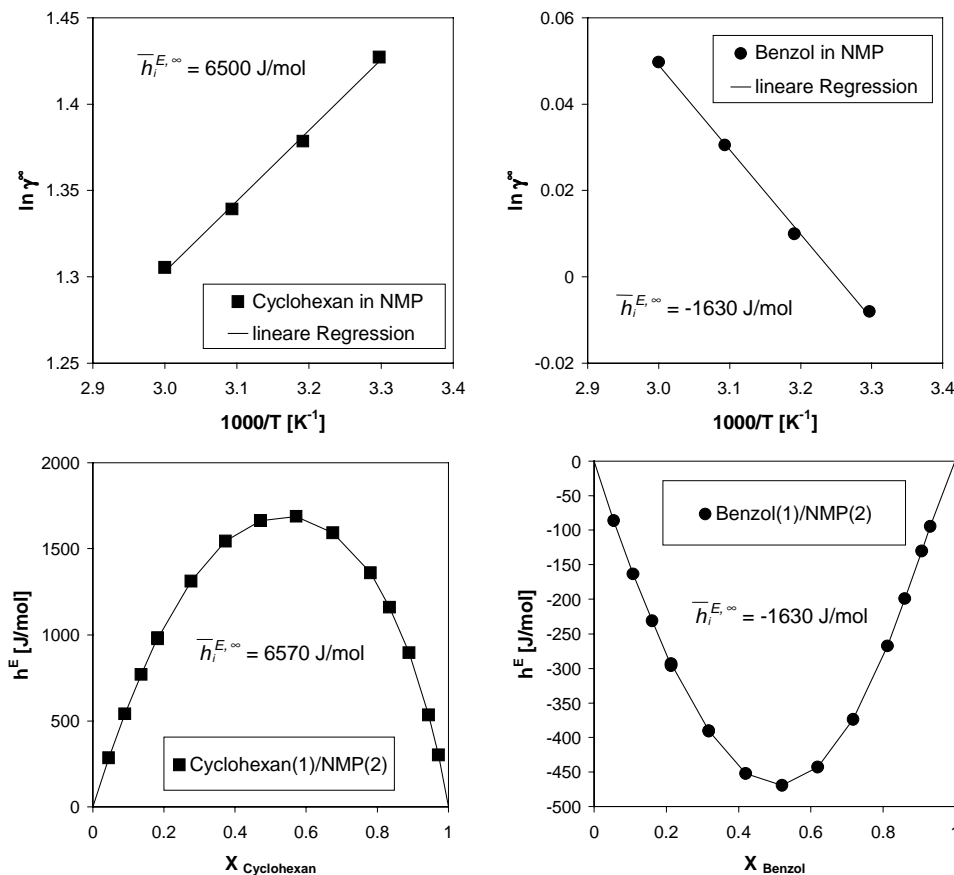


Abb. 4.4 Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung und Mischungsenthalpie für die Systeme Cyclohexan/NMP und Benzol/NMP

Abbildung 4.4 zeigt, dass die Werte für $\ln(\gamma^\infty)$ für das System Cyclohexan/NMP mit steigender Temperatur abnehmen. Für die partielle molare Exzessenthalpie bedeutet dies, dass endotherme Werte zu erwarten sind. Im Gegensatz dazu zeigt das System Benzol-NMP exothermes Verhalten, d. h. die Werte für $\ln(\gamma^\infty)$ steigen mit zunehmender Temperatur.

Der Vergleich der beobachteten partiellen molaren Exzessenthalpie, zum einen durch lineare Regression aus experimentellen γ^∞ -Werten und zum anderen unter Verwendung von Polynomen (Redlich-Kister, SSF) [15] aus experimentellen h^E -Daten ermittelt, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Damit wird die Zuverlässigkeit der experimentellen Messungen und Verbesserungen der modifizierten Dilutor-Anlage bestätigt.

In Tabelle 4.3 sind weitere $\bar{h}_i^{E,\infty}$ -Werte für NMP-Systeme aufgeführt.

Tab. 4.3 Vergleich der aus h^E - und γ^∞ -Daten abgeleiteten partiellen molaren Exzessenthalpien bei unendlicher Verdünnung für NMP-Systeme

Lösungsmittel	Solute i	$\bar{h}_i^{E,\infty*}$ [J/mol]	$\bar{h}_i^{E,\infty**}$ [J/mol]	Referenz
NMP	<i>n</i> -Pentan	6240	6900 (25 °C)	[64]
	<i>n</i> -Hexan	6870	7200 (90 °C)	[29]
	<i>n</i> -Heptan	7300	7100 (25 °C)	[64]
	1-Penten	3800	3500 (90 °C)	[29]
	1-Hexen	4200	4500 (90 °C)	[29]
	Isopren	390	120 (25 °C)	[64]
	Aceton	-1000	-830 (25 °C)	[114]
	Cyclohexan	6500	6570 (90 °C)	[42]
	Benzol	-1630	-1630 (90 °C)	[42]
	Toluol	-800	-790 (90 °C)	[42]

* Berechnet durch lineare Regression aus experimentellen γ^∞ -Werten dieser Arbeit (30 – 60 °C) unter Verwendung von Gleichung (4.1)

** Berechnet aus experimentellen h^E -Literaturdaten unter Verwendung von Polynomen (Redlich-Kister, SSF) [15]

Für die untersuchten Systeme ist eine gute bis sehr gute Übereinstimmung zwischen den aus γ^∞ -Daten und aus h^E -Daten ermittelten partiellen molaren Exzessenthalpien zu erkennen. Die geringen Abweichungen lassen sich einerseits durch einen teilweise flachen Kurvenverlauf der kalorimetrischen Daten [112] (bei Isopren und Toluol) und andererseits durch die geringe Anzahl der im verdünnten Bereich gemessenen Daten erklären. Anzumerken ist, dass für die Lösungsmittel NEP und DMP keine experimentellen h^E -Daten zur Verfügung stehen.

Messungen in NMP + Wasser

Ein großer Vorteil der Dilutor-Technik liegt in der Möglichkeit, auch γ^∞ -Werte in Lösungsmittelgemischen zu bestimmen, da durch den Einsatz der Sättigerzelle eine konstante Lösungsmittelzusammensetzung in der Messzelle garantiert werden kann. Als Beweis hierfür wurde vor und nach jedem Messtag die Lösungsmittelzusammensetzung mit Hilfe der coulometrischen Karl-Fischer-Titration [113] sowie mittels Gaschromatographie bestimmt. Im Gegensatz zur Dilutor-Technik ist die Messung dieser Lösungsmittelgemische mit der GLC-Methode außerordentlich schwierig, da aufgrund des unterschiedlichen Austrags aus der Trennsäule keine genaue Angabe über die exakte Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches zum Zeitpunkt der Messung gemacht werden kann.

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass im Arosolvan-Prozess [124] NMP/H₂O-Lösungsmittelgemische kommerziell in der Aliphaten/Aromaten-Trennung verwendet werden. Trotzdem befinden sich in der Literatur für dieses System so gut wie keine zuverlässigen Daten für die Grenzaktivitätskoeffizienten. Die Ergebnisse der Messungen von NMP in Lösungsmittelgemischen mit 3, 4.35 und 6 Gew.-% H₂O sind in den Tabellen A.2 - A.4 im Anhang dargestellt.

Abbildung 4.5 zeigt den Einfluss des Wassers auf den Grenzaktivitätskoeffizienten von Cyclohexan im System NMP/H₂O bei vier verschiedenen Temperaturen und jeweils unterschiedlichen Wassergehalten (0, 3 und 6 Gew.-% H₂O):

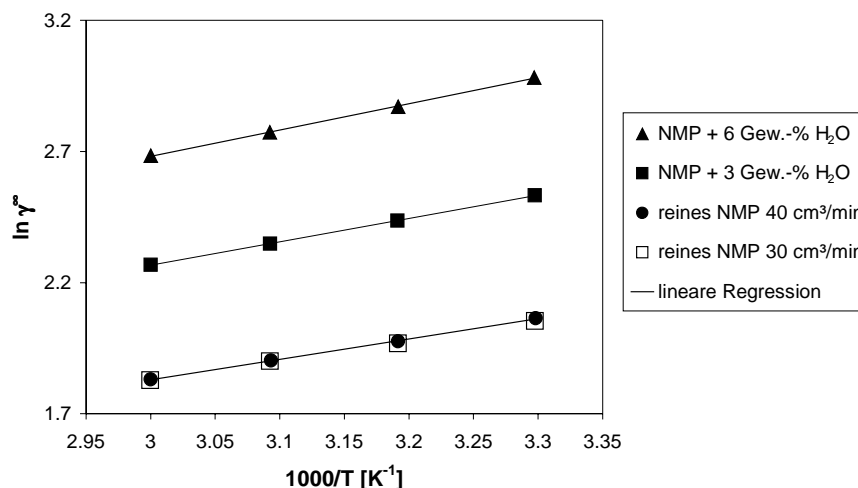


Abb. 4.5 Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung für Cyclohexan in NMP/H₂O mit verschiedenen Wasserkonzentrationen als Funktion der inversen Temperatur T

Aus Abbildung 4.5 geht die gute Reproduzierbarkeit der bei verschiedenen Trägergasdurchflussraten (30 und 40 cm³/min) erhaltenen Messdaten für Cyclohexan in reinem NMP hervor. Weiterhin ist zu erkennen, dass es durch die Wasserzugabe zu keiner

wesentlichen Veränderung des Temperaturverlaufs der $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte und damit der partiellen molaren Exzessenthalpie kommt. Nicht zuletzt zeigen die dargestellten Ergebnisse für Cyclohexan, dass durch Zugabe von Wasser die γ^∞ -Werte ansteigen und damit die Löslichkeit (oder Kapazität) des Cyclohexans im NMP abnimmt. Wie bereits erwähnt, ist NMP hygroskopisch und bindet über das freie Elektronenpaar am Stickstoff mittels Wasserstoffbrückenbindungen sehr gut Wasser. Hierdurch werden zum einen die Wechselwirkungen dieser Elektronenpaare mit dem Solute verringert und zum anderen führt das in die Lösung eingebundene Wasser zu einem stärker realen System. Von zentralem Interesse ist deshalb, inwieweit sich der Grenzaktivitätskoeffizient der Solutes mit steigendem Wassergehalt ändert.

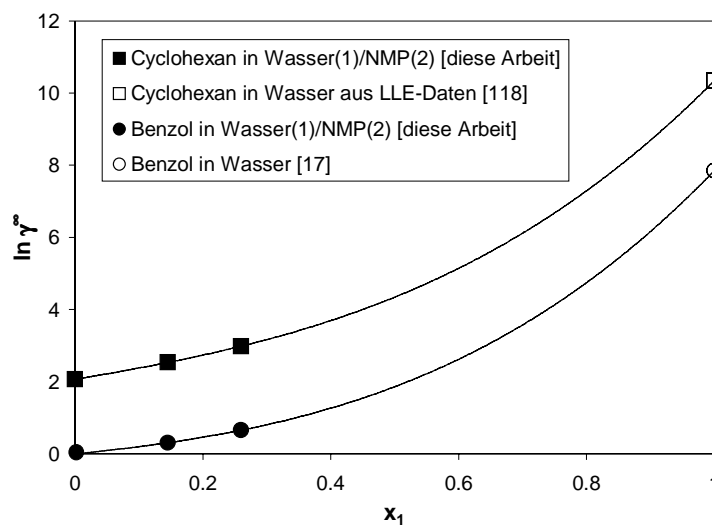


Abb. 4.6 Grenzaktivitätskoeffizient bei 30 °C von Cyclohexan und Benzol im binären System aus Wasser(1)/NMP(2)

In Abbildung 4.6 ist der natürliche Logarithmus des Grenzaktivitätskoeffizienten für die Systeme Cyclohexan und Benzol in NMP/H₂O bei 30 °C als Funktion des Wassergehaltes dargestellt. Hierbei ist ein Anstieg der $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte mit steigendem Wassergehalt zu erkennen. Dies wird auch durch das mit der nicht-modifizierten Anlage gemessene System 1-Hexen in NMP/H₂O [71] bestätigt, bei dem zusätzlich Messungen mit höheren Wasserkonzentrationen durchgeführt wurden. Allgemein wurde der Effekt des Anstiegs der γ^∞ -Werte mit zunehmender Wasserkonzentration bei allen untersuchten NMP/H₂O-Gemischen gefunden.

Ergänzend ist zu Abbildung 4.6 anzumerken, dass der letzte bei $x_1 \approx 1$ dargestellte Messpunkt für das System Cyclohexan/Wasser ($\gamma_{\text{Cyclohexan}}^\infty = 31100$) aus LLE-Daten [118] über die Beziehung $\gamma_i^\infty = 1/x_i$ berechnet und für das System Benzol/Wasser ($\gamma_{\text{Benzol}}^\infty = 2750$) aus Literaturdaten [17] ermittelt wurde.

Zur Bestätigung der Genauigkeit der experimentell erhaltenen γ^∞ -Daten ist im Anhang C ein Vergleich mit Literaturdaten aufgeführt. Ein direkter Vergleich ist hierbei lediglich mit früheren vom Autor der vorliegenden Arbeit gemessenen Daten möglich, die umfassend bei Krummen *et al.* [71] beschrieben sind.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Gemischdaten wurden zudem mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagten Daten verglichen.

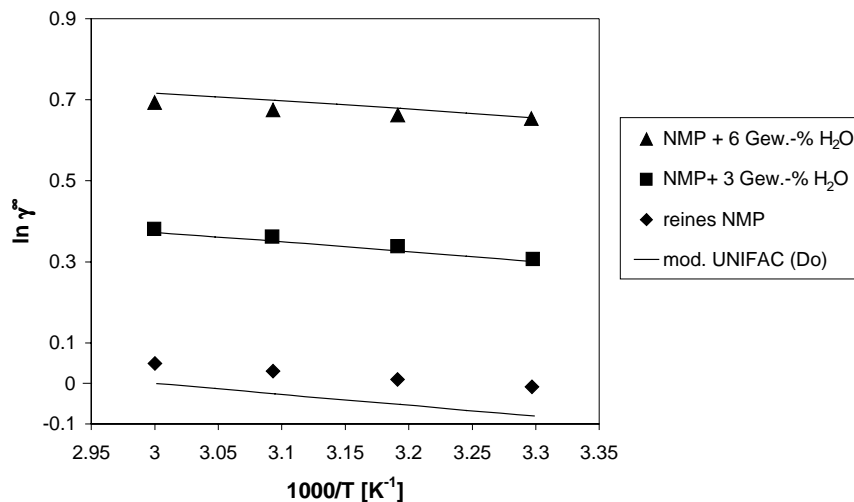


Abb. 4.7 Experimentelle $\ln(\gamma^\infty)$ -Wert im Vergleich mit mod. UNIFAC (Do) als Funktion der inversen Temperatur T

Die in Abbildung 4.7 dargestellten experimentellen Daten für das reine NMP und das NMP/H₂O-Gemisch zeigen eine gute Übereinstimmung mit den vorhergesagten Daten. Darüber hinaus wird zusätzlich der Temperaturverlauf über den untersuchten Bereich gut wiedergegeben. Hierdurch wird die Eignung von mod. UNIFAC (Do) als Vorhersagemodell auch für diese Lösungsmittelgemische bewiesen.

Ein Ziel der Arbeit war die Untersuchung selektiver Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische im Hinblick auf die Erhöhung der Selektivität bei bisher technisch realisierten Trennprozessen. Deshalb wird beispielhaft in Abbildung 4.8 für das klassische Trennproblem der Aliphaten/Aromaten-Trennung (Cyclohexan(1)/Benzol(2)) die Selektivität der in Kapitel 4.1 untersuchten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische dargestellt.

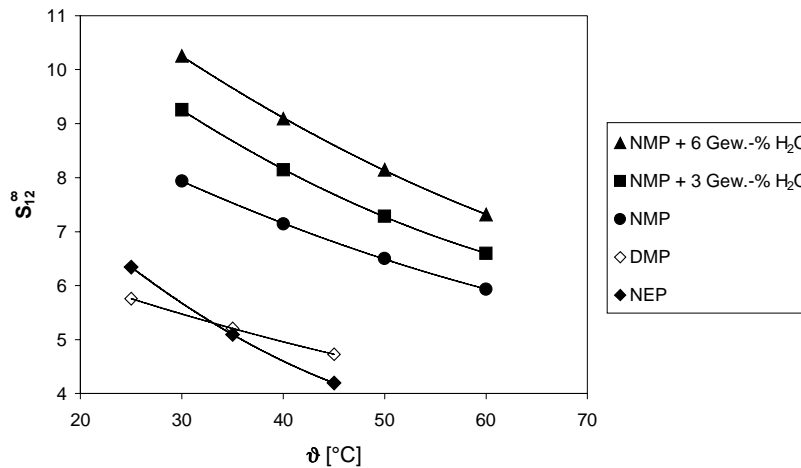


Abb. 4.8 Vergleich der Selektivität für verschiedene Lösungsmittel am Beispiel des Trennproblems Cyclohexan(1)/Benzol(2)

Der Vergleich der Selektivität der Lösungsmittel für das o. a. Trennproblem zeigt, dass die beiden Lösungsmittel NEP und DMP keine Verbesserung der Selektivität zum bereits in der Industrie großtechnisch verwendeten NMP aufweisen. Die Verlängerung der Kettenlänge des Alkylrestes am Stickstoffatom (NMP \rightarrow NEP) hat sogar eine Verschlechterung der Selektivität zur Folge. Der Temperaturverlauf bleibt dagegen vergleichbar. Ebenfalls zur Abnahme der Selektivität führt im Vergleich zum NMP die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe am Pyrrolidonring (NMP \rightarrow DMP). Hierbei wird, im Gegensatz zum NEP, der Temperaturverlauf der Selektivität nachhaltig beeinflusst.

Eine wesentliche Erhöhung der Selektivität im Vergleich zum reinen NMP kann durch Zugabe schon geringer Mengen Wasser zum NMP erreicht werden. Im Vergleich zum wasserfreien NMP kann die Selektivität bei 30 °C durch Zugabe von 6 Gew.-% H₂O um bis zu 29 % erhöht werden, wobei der Temperaturverlauf der Selektivitäten nicht wesentlich beeinflusst wird.

Eine umfassende Übersicht der Selektivität und Kapazität sämtlicher untersuchter Lösungsmittel für verschiedene Trennprobleme befindet sich im Anhang D.

In diesem Unterkapitel wurde die zuverlässige Ermittlung von γ^{∞} mittels der modifizierten Dilutor-Anlage gezeigt. In diesem Zusammenhang konnte dargestellt werden, dass sowohl die unterschiedliche Alkylierung am Pyrrolidonring als auch der Zusatz von Wasser einen Einfluss auf die γ^{∞} -Werte hat. Abschließend zeigten die Ergebnisse, dass lediglich die Zugabe von Wasser zu einer Verbesserung der Selektivität führt.

4.2 N-Formylmorpholin

Das *N*-Formylmorpholin (NFM) wird in die systematische Untersuchung selektiver Lösungsmittel einbezogen, da es, wie NMP auch, in der Praxis großtechnisch als selektives Trennhilfsmittel eingesetzt wird. In diesem Zusammenhang wird überprüft, ob durch den Zusatz von Wasser auch bei diesem Lösungsmittel eine Verbesserung der Selektivität erzielt werden kann.

Im Gegensatz zur extraktiven Rektifikation bei dem Morphylan-Prozesses (Krupp) werden dem Lösungsmittel NFM bei dem Formex-Aromaten-Extraktionsprozess (SNAM Progetti) zur Aliphaten/Aromaten-Trennung bereits geringe Mengen Wasser zugefügt [124]. Da für das NFM/H₂O-System keine Literaturdaten vorliegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit neben dem reinen NFM auch der Einfluss des Wassergehaltes auf die Grenzaktivitätskoeffizienten der Lösungsmittelgemische untersucht.

Die Messergebnisse für verschiedene Solutes, darunter Alkane, Alkene, Ketone, cyclische Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Ketone, Ester und Ether sowohl in wasserfreiem NFM als auch im NFM/H₂O-Gemisch mittels der Dilutor-Technik, sind in den Tabelle A.7 - A.9 im Anhang dargestellt. Die in den Tabellen dargestellten doppelten Messpunkte unterstreichen hierbei erneut die gute Reproduzierbarkeit der Daten.

In Abbildung 4.9 ist der lineare Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des Grenzaktivitätskoeffizienten $\ln(\gamma^\infty)$ und dem Kehrwert der absoluten Temperatur beispielhaft für drei verschiedene Alkane im reinen Lösungsmittel NFM dargestellt.

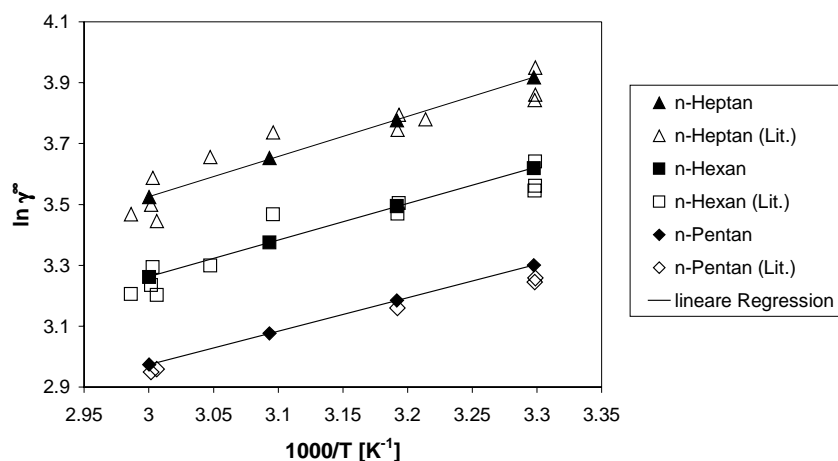


Abb. 4.9 Vergleich experimenteller $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte mit Literaturdaten verschiedener Alkane in NFM als Funktion der inversen Temperatur T

Vergleichbar mit den in Kapitel 4.1 dargestellten Solutes gilt für die hier untersuchten Solutes in NFM, dass mit steigender Kettenlänge innerhalb einer homologen Reihe (z. B. *n*-Pentan < *n*-Hexan < *n*-Heptan) der Grenzaktivitätskoeffizient ansteigt.

Des Weiteren bestätigt der in Abbildung 4.9 dargestellte Vergleich mit Literaturdaten die sehr gute Übereinstimmung mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten γ^∞ -Werten, wodurch erneut die Zuverlässigkeit der modifizierten Dilutor-Anlage unterstrichen wird. Ein vollständiger Vergleich sämtlicher gemessenen γ^∞ -Werte mit Literaturdaten befindet sich im Anhang C. Die Literaturdaten wurden wiederum der Dortmunder Datenbank [24] entnommen.

Zur Bestätigung des beobachteten Temperaturverlaufs werden wie in Kapitel 4.1 nachfolgend für verschiedene Systeme die aus γ^∞ -Werten bestimmten h^E -Daten von Kedrina *et al.* [63] verglichen.

Tab. 4.4 Vergleich der aus h^E - und γ^∞ -Daten abgeleiteten partiellen molaren Exzessenthalpien bei unendlicher Verdünnung für NFM-Systeme

Lösungsmittel	Solute i	$\bar{h}_i^{E,\infty}$ * [J/mol]	$\bar{h}_i^{E,\infty}$ ** [J/mol]
NFM	<i>n</i> -Pentan	9130	9200 (25 °C)
	<i>n</i> -Hexan	9990	10000 (25 °C)
	<i>n</i> -Heptan	10930	10900 (25 °C)
	Cyclohexan	9060	8800 (25 °C)
	Benzol	2000	1380 (25 °C)

* Berechnet durch lineare Regression aus experimentellen γ^∞ -Werten dieser Arbeit (30 – 60 °C) unter Verwendung von Gleichung (4.1)

** Berechnet aus experimentellen h^E -Daten von Kedrina *et al.* [63] unter Verwendung von Polynomen (Redlich-Kister, SSF) [15]

Die in Tabelle 4.4 dargestellten Systeme zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den aus γ^∞ -Daten und den aus h^E -Daten ermittelten partiellen molaren Exzessenthalpien. Die geringen Abweichungen können durch die teilweise geringe Anzahl der im verdünnten Bereich gemessenen h^E -Daten erklärt werden.

Ein Vergleich der mit vorhergesagten γ^∞ -Werten des NFM, wie in Kapitel 4.1, ist weder mit mod. UNIFAC (Do) noch mit dem originalen UNIFAC-Modell möglich, da keine entsprechenden Parameter in diesen Modellen zur Verfügung stehen.

Es wurde bereits erwähnt, dass bei diversen Prozessen die Trennleistung durch Zugabe von Wasser zum NFM erhöht wird. In Abbildung 4.10 sind die Messergebnisse für NFM mit 3 und 6 Gew.-% H₂O dargestellt.

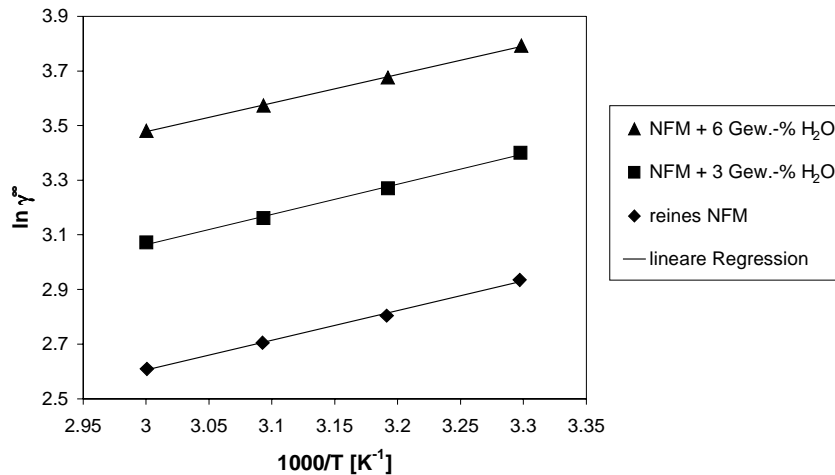


Abb. 4.10 Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung für Cyclohexan in NFM/H₂O mit verschiedenen Wasserkonzentrationen als Funktion der inversen Temperatur T

Aus der Abbildung 4.10 geht hervor, dass wie beim NMP, auch beim NFM die γ^∞ -Werte durch die Zugabe von Wasser ansteigen und damit die Löslichkeit bzw. Kapazität abnimmt. Dieses Phänomen wird auch für das Genosorb 300 beobachtet (Tabelle A.10 im Anhang), auf die Ergebnisse dieses Zusatzstoffes wird im Weiteren jedoch nicht eingegangen.

Am klassischen Beispiel der Aliphaten/Aromaten-Trennung (Cyclohexan/Benzol) wird nachfolgend der Einfluss der Wasserzugabe auf die Selektivität dargestellt.

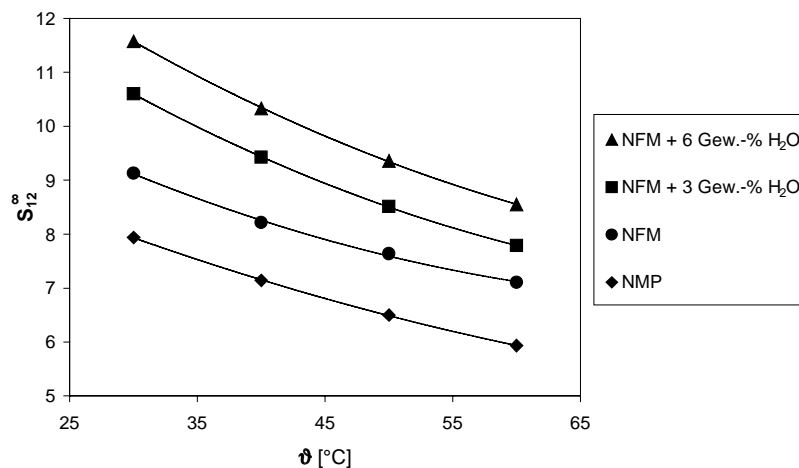


Abb. 4.11 Vergleich der Selektivität für verschiedene Lösungsmittel am Beispiel des Trennproblems Cyclohexan(1)/Benzol(2)

Bei dem in Abbildung 4.11 dargestellte Trennproblem Cyclohexan/Benzol ist zu erkennen, dass die Selektivität vom NMP zum NFM ansteigt und beim NFM ein Wasserzusatz einen erheblichen Anstieg der Selektivität von bis zu 27 % (6 Gew.-% H₂O-Zusatz, 30 °C) bewirkt. Parallel dazu ist ein ähnlicher Anstieg der Selektivität wie

bei den in Kapitel 4.1 beschriebenen NMP/H₂O-Gemischen unter Berücksichtigung gleicher Molenbrüche des Wassers beider Systeme zu erkennen. Eine umfassende Übersicht der Selektivität und Kapazität sämtlicher untersuchter Lösungsmittel für verschiedene Trennprobleme befindet sich im Anhang D.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen mit NFM, dass erneut γ^∞ -Werte zuverlässig ermittelt werden können und, wie schon zuvor beim NMP, der Zusatz von Wasser eine entscheidende Verbesserung der Selektivität bewirkt.

4.3 Elektrolyt-Lösungen

Neben Wasser sind aus der Literatur weitere flüssige Zusatzstoffe zur Änderung der thermodynamischen Eigenschaften von Lösungsmitteln bekannt, auf die im Weiteren jedoch nicht eingegangen wird. Vielmehr wird sich im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit der Frage auseinandergesetzt, inwieweit die Grenzaktivitätskoeffizienten durch die Zugabe von Salzen beeinflusst werden, da hierfür bisher nur sehr wenige Angaben in der Literatur vorliegen.

Sowohl in Prozessströmen als auch bei zahlreichen Trennverfahren, wie beispielsweise bei der Absorption saurer Gase durch alkalische Absorptionsmittel, treten vielfach elektrolythaltige Ströme auf. Zur Beschreibung dieser Prozess- und Trennverfahren ist es notwendig, Daten für eine zuverlässige thermodynamische Betrachtung der Elektrolytsysteme zu erhalten.

Bei Messungen von Salzsystemen ist die Löslichkeit der Salze ein limitierender Faktor, deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit nur Lösungsmittel mit einer vergleichsweise hohen Salzlöslichkeit näher betrachtet. Untersucht wurden hierbei verschiedene Alkohole in reinem Wasser und in unterschiedlich konzentrierten wässrigen Elektrolytlösungen mit verschiedenen Salzen, wie Natriumchlorid (NaCl), Kaliumchlorid (KCl) und Lithiumchlorid (LiCl), sowie Messungen in Ethylenglykol (1,2-Ethandiol)/Kaliumacetat (KAc) -Lösungen vorgenommen. Um Informationen über das Verhalten der Grenzaktivitätskoeffizienten von Wasser in einem Alkohol zu erhalten, wurde zudem Wasser als hochverdünnte Komponente in 1-Propanol/LiCl in die Untersuchungen einbezogen. Die zuverlässige Messung solcher leichterflüchtigen Lösungsmittel ist aufgrund der guten Vorsättigung des Trägergasstroms mit der modifizierten Dilutor-Technik möglich (vgl. Kapitel 3.4). Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabelle A.11 - A.15 im Anhang dargestellt.

In Abbildung 4.12 wird der Einfluss der Salze auf den Grenzaktivitätskoeffizienten für das Beispiel von Ethanol in verschiedenen konzentrierten wässrigen NaCl-Lösungen gezeigt. Für die untersuchten Alkohole gilt, ebenso wie für die in den Kapiteln 4.1 und 4.2 dargestellten Solutes, dass mit steigender Kettenlänge innerhalb einer homologen Reihe (z. B. Methanol < Ethanol < Propanol) der Grenzaktivitätskoeffizient ansteigt.

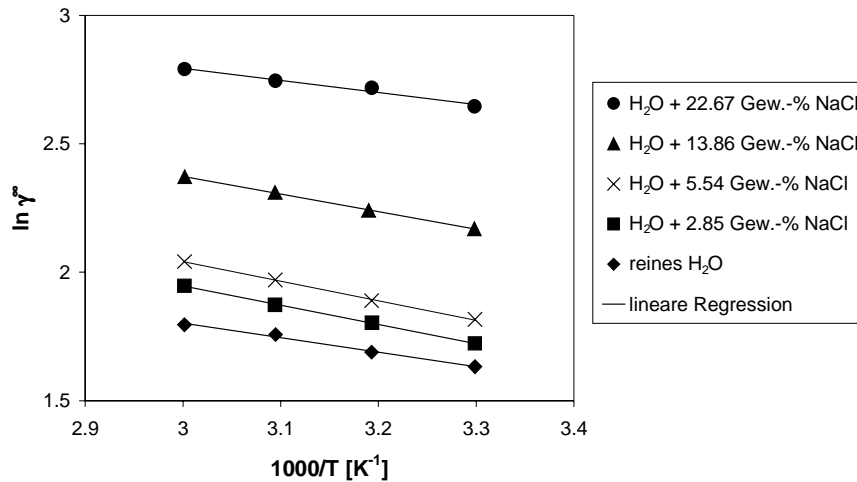


Abb. 4.12 Vergleich $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte für Ethanol in verschiedenen konzentrierten H₂O/NaCl-Lösungen als Funktion der inversen Temperatur T

Aus der Abbildung 4.12 ist zu erkennen, dass der Zusatz von NaCl zu den wässrigen Lösungen einen Anstieg der $\ln(\gamma^\infty)$ -Wert zur Folge hat. Zu berücksichtigen ist hierbei, dass die Zugabe des Salzes nicht beliebig erfolgen kann, da die Löslichkeit des Salzes im Lösungsmittel begrenzt ist. Ein Grund für den durch die Salzzugabe erfolgten Anstieg der Grenzaktivitätskoeffizienten ist der Aussalzeffekt, bezogen auf den Alkohol (Ethanol).

Der Aussalzeffekt ist in Abbildung 4.13 schematisch dargestellt.

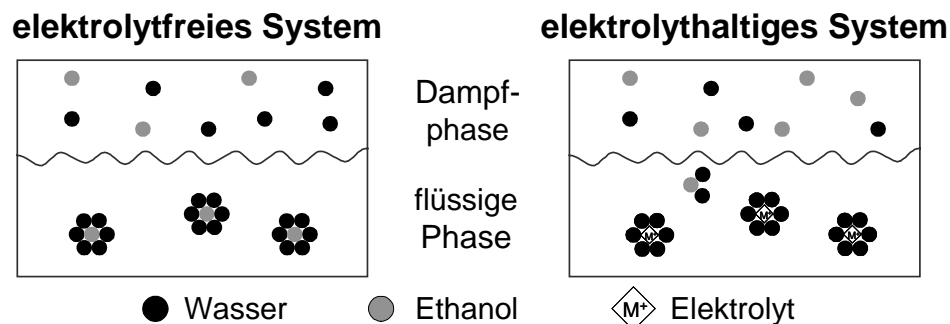


Abb. 4.13 Schematische Darstellung eines elektrolytfreien und eines elektrolythaltigen Systems

Wird dem elektrolytfreien System ein Elektrolyt zugefügt, so wird dieser (bei starken Elektrolyten) vollständig vom Wasser hydratisiert. Hierdurch werden die Ethanol-Wasser-Wechselwirkungen vermindert, wodurch das reale Verhalten des Systems

stärker wird und damit der Grenzaktivitätskoeffizienten ansteigt. Bezogen auf das Ethanol kommt es zu einem Aussalzeffekt, bezogen auf das Wasser zu einem Einsalzeffekt.

In Abbildung 4.14 ist dieser Einsalzeffekt für die Messungen des Systems Wasser in 1-Propanol/LiCl-Lösungen dargestellt.

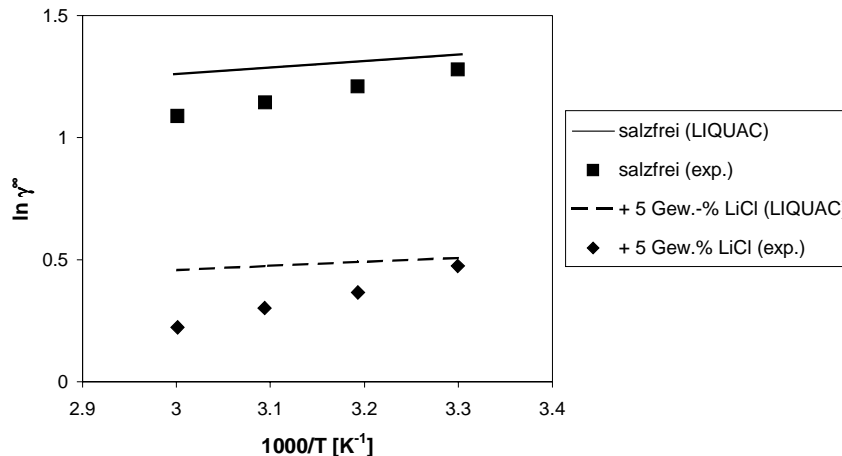


Abb. 4.14 Experimentelle $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte für Wasser in 1-Propanol/LiCl-Lösungen im Vergleich mit LIQUAC-Resultaten als Funktion der inversen Temperatur T

Abbildung 4.14 zeigt, dass beim System Wasser in 1-Propanol die Zugabe des Salzes zu einem Abfall der Grenzaktivitätskoeffizienten führt, somit im Vergleich mit den wässrigen Salzlösungen zu einem gegenläufigen Verhalten. Der hier beobachtete Einsalzeffekt bewirkt ein stärkeres ideales Verhalten des Wassers im 1-Propanol und damit einen Abfall der Grenzaktivitätskoeffizienten.

Zusätzlich wurde ein Vergleich der experimentell ermittelten γ^∞ -Werte mit vorhergesagten Werten des LIQUAC-Modells [85] durchgeführt. Die erhaltenen Daten zeigen eine gute Übereinstimmung und bestätigen den beobachteten Einsalzeffekt, wodurch die Bedeutung des LIQUAC-Modells als Vorhersagemodell für Elektrolytlösungen unterstrichen wird.

Ein vollständiger Vergleich sämtlicher gemessener γ^∞ -Werte mit Literaturdaten, die der Dortmunder Datenbank [24] entnommen wurden, ist lediglich für das reine Wasser möglich. Eine Übersicht der Ergebnisse befindet sich im Anhang C.

Sowohl aus Abbildung 4.12 als auch aus Abbildung 4.14 ist zu erkennen, dass der Temperaturverlauf der $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte durch die Zugabe des Salzes nicht wesentlich beeinflusst wird. Um den bei den experimentellen Versuchen beobachteten Temperaturverlauf und damit die Zuverlässigkeit der experimentell ermittelten γ^∞ -Daten zu bestätigen, erfolgt ein Vergleich mit h^E -Daten von Friese *et al.* [34] (vgl. Kapitel 4.1).

Tab. 4.5 Vergleich der aus h^E - und γ^∞ -Daten abgeleiteten partiellen molaren Exzessenthalpien bei unendlicher Verdünnung für Elektrolyt-Systeme

Lösungsmittel	Solute i	$\bar{h}_i^{E,\infty*}$ [J/mol]	$\bar{h}_i^{E,\infty**}$ [J/mol]
Wasser/NaCl (5 Gew.-%)	Ethanol	-6000	-5900
Wasser/NaCl (5 Gew.-%)	2-Propanol	-9200	-9000
Wasser/NaCl (5 Gew.-%)	1-Propanol	-7000	-7200
Wasser/KCl (5 Gew.-%)	Ethanol	-3000	-4500
Wasser/KCl (3 Gew.-%)	2-Propanol	-9100	-9300
Wasser/KCl (5 Gew.-%)	2-Propanol	-5100	-5300
Wasser/KCl (3 Gew.-%)	1-Propanol	-6000	-6100
Wasser/KCl (5 Gew.-%)	1-Propanol	-3700	-3900

* Berechnet durch lineare Regression aus experimentellen γ^∞ -Werten dieser Arbeit (30 – 60 °C) unter Verwendung von Gleichung (4.1)

** Berechnet aus experimentellen h^E -Daten von Friese *et al.* [34] bei 50 °C unter Verwendung von Polynomen (Redlich-Kister, SSF)

Die in Tabelle 4.5 dargestellten Systeme zeigen erneut eine gute Übereinstimmung zwischen den aus γ^∞ -Daten und aus h^E -Daten ermittelten partiellen molaren Exzessenthalpien. Die geringen Abweichungen können durch die teilweise geringe Anzahl der im verdünnten Bereich gemessenen h^E -Daten erklärt werden.

Im Folgenden wird der Einfluss der unterschiedlichen Ionengrößen ($\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$) der untersuchten Systeme auf den Grenzaktivitätskoeffizienten betrachtet.

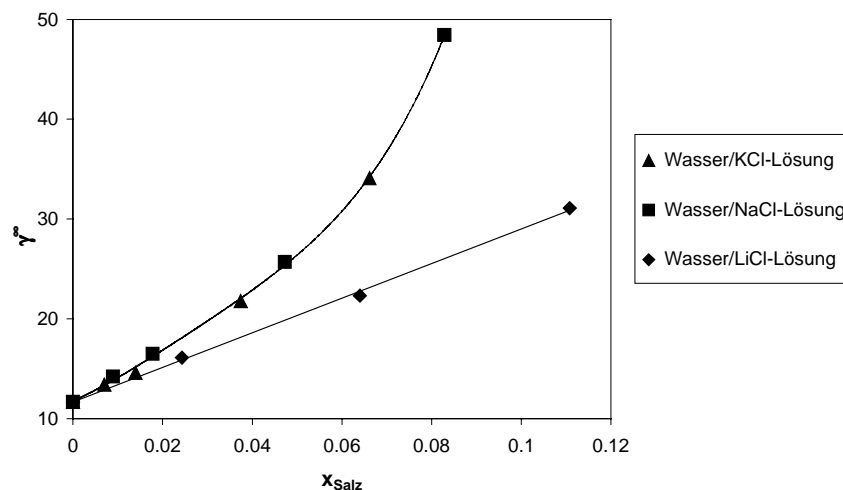


Abb. 4.15 Einfluss des Ionenradius auf den Grenzaktivitätskoeffizienten von 2-Propanol in verschiedenen Elektrolytlösungen bei 50 °C

In Abbildung 4.15 sind die Grenzaktivitätskoeffizienten als Funktion des Molenbruchs des Salzes dargestellt. Hierbei fällt auf, dass, ausgehend vom salzfreien System, die γ^∞ -Werte durch Zugabe des Salzes LiCl weniger stark ansteigen, als dies bei den Salzen

NaCl und KCl der Fall ist. Grund hierfür könnte sein, dass sich durch den geringeren Ionenradius des Li^+ -Ions (0.730 Å) eine innere Hydrathülle von $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Ionen ausbildet. Diese tetraedrische Koordinierung des Li^+ -Ions führt zu einer kleineren Hydrathülle im Vergleich zu den oktaedrisch koordinierten größeren Ionen Na^+ (1.16 Å) und K^+ (1.52 Å). Bezüglich des Li^+ -Ions wird dementsprechend weniger Wasser gebunden, und der Aussalzeffekt ist geringer. Bei den wässrigen Salzlösungen von NaCl und KCl hat der Unterschied der Ionengröße aufgrund der gleichen oktaedrischen Koordinierung der M^+ -Ionen mit Wassermolekülen ($[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ -Ionen)* keinen wesentlichen Einfluss auf den Aussalzeffekt und damit auf den Anstieg der γ^∞ -Werte. Es ist zu erkennen, dass die Ionenradien und damit die Hydratisierung bzw. Koordination der Ionen mit Wasser-Liganden einen Einfluss auf den Grenzaktivitätskoeffizienten hat. Das in Abbildung 4.15 dargestellte Verhalten wurde bei sämtlichen untersuchten wässrigen Systemen wiedergefunden.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass neben der Zugabe von Wasser auch die Zugabe von Salzen einen starken Einfluss auf den Grenzaktivitätskoeffizienten und somit auf die Trenneigenschaften der Systeme hat. Grundsätzlich konnte bei den Messungen ein Aussalzeffekt bezüglich des Alkohols und ein Einsalzeffekt bezüglich des Wassers beobachtet werden. Des Weiteren wurde der Einfluss der Ionengröße der untersuchten Systeme auf den Grenzaktivitätskoeffizienten gezeigt.

4.4 Neues Verfahren zur Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten im verdünnten Bereich

Im Zuge der systematischen Untersuchung selektiver Lösungsmittel werden zusätzlich Messungen mit reinem Wasser durchgeführt (vgl. Kapitel 4.3). Für das reine Wasser sind geringe Löslichkeiten charakteristisch, die sich in teilweise sehr hohen Werten für den Grenzaktivitätskoeffizienten gegenüber dem Solute widerspiegeln, die häufig in Mischungslücken resultieren. Deshalb wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht, inwieweit die modifizierte Dilutor-Anlage zur Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (LLE) im verdünnten Bereich herangezogen werden kann. Somit wird im Folgenden nicht explizit die Selektivität eines Lösungsmittels, sondern das im Zuge der Modifizierung der Dilutor-Anlage neu entwickelte Verfahren zur

* M = Na, K

Bestimmung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten im verdünnten Bereich sowie die Ergebnisse vorgestellt.

Die Messungen mit der modifizierten Dilutor-Anlage beinhalteten neben Messungen von Dodecamethylcyclhexasiloxan (DMCHS), Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS), 2-Ethyl-1-hexanol und Acrylsäure-2-ethylhexylester in Wasser auch Messungen von Wasser in DMCHS, OMCTS und Toluol. Die Ergebnisse sowie die hieraus resultierenden Molanteile sind in den Tabellen A.16 - A.17 im Anhang dargestellt.

Die exakte Bestimmung des LLE bzw. der Mischungslücke ist für die Berechnung und Auslegung thermischer Trennverfahren, wie beispielsweise der Extraktion, von großer Bedeutung. Dabei können bei vielen Lösungsmitteln oftmals geringe Löslichkeiten mit sehr breiten Mischungslücken beobachtet werden, wie dies beispielhaft für das System Wasser(1)/Toluol(2) in Abbildung 4.16 dargestellt ist.

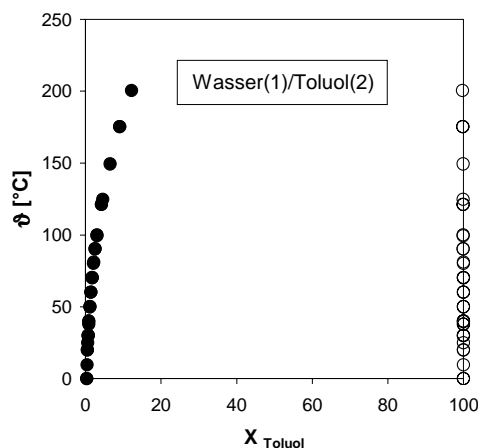


Abb. 4.16 Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht für das System Wasser(1)/Toluol(2); Daten aus der DDB [24]

In diesem verdünnten Bereich sind die Messungen mit der *normalen* analytischen Messmethode [90] außerordentlich schwierig, da die verdünnte Komponente im ppm-Konzentrationsbereich liegt und damit außerhalb des Nachweisbereiches der GC-Analyse. Um die Mischungslücke dennoch bestimmen zu können, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstmals die Dilutor-Technik herangezogen.

Grundgedanke war dabei, dass im Bereich der Mischungslücke ein gleich bleibender Austrag aus der Messzelle erfolgt. Erst jenseits der Mischungslücke kommt es zu einem Abfall des ausgetragenen Solutes. Dies kann, wie in den meisten Fällen, spontan geschehen, so dass für die Auswertung meist nur wenige Messpunkte zur Verfügung stehen. Abbildung 4.17 zeigt den typischen Verlauf einer mit der Dilutor-Technik durchgeführten LLE-Messung, in der die Peakflächen als Funktion der Zeit für das Beispiel DMCHS in H₂O bei 40 °C dargestellt sind.

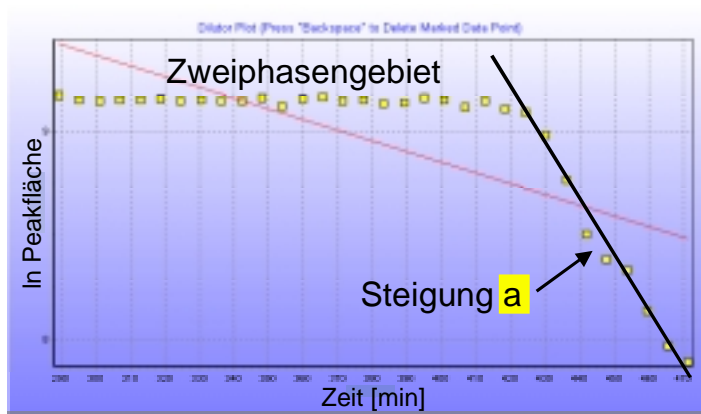


Abb. 4.17 Screen Shot des Dilutor-Plots in dem der natürliche Logarithmus der Peakflächen gegen die Zeit für das Beispiel DMCHS in H₂O bei 40 °C dargestellt ist.

Zu Beginn der Messung ($t = 0$) wird, abweichend von der Vorgehensweise in Kapitel 3.4.1, zunächst soviel Solute in die Messzelle injiziert, dass die Messung im Bereich der Mischungslücke beginnt ($x_i > 10^{-3}$). Im Verlauf der Messung wird dann mit Hilfe des gesättigten Trägergasstroms der Anteil des Solutes in der Messzelle verringert, bis die organische Phase verschwunden ist (homogen ist). Hierbei kommt es innerhalb der Mischungslücke zu keiner Änderung der Dampfphasenzusammensetzung, wie das vereinfachte VLE-Diagramm in Abbildung 4.18 zeigt. Das heißt, die durch die GC-Analyse erhaltenen Peaksignale des Solutes zeigen keinen Abfall mit der Zeit.

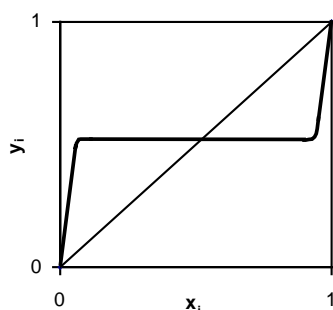


Abb. 4.18 Vereinfachtes Phasengleichgewichtsdiagramm für ein System mit Mischungslücke

Hingegen ergibt sich jenseits der Mischungslücke durch die Änderung der Solutekonzentration in der Flüssigkeit eine Änderung der Dampfphasenzusammensetzung: die durch die GC-Analyse erhaltenen Peaksignale des Solutes fallen ab. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 3.4.3 beschriebenen Vorgehensweise kann dann die Steigung a der durch die abfallenden Peakflächen gelegten Geraden zur Ermittlung des Grenzaktivitätskoeffizienten (bei bekanntem Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels) herangezogen werden. Mittels der so erhaltenen Grenzaktivitätskoeffizienten kann unter Verwendung des Isoaktivitätskriteriums des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes ($x_i' \gamma_i' = x_i'' \gamma_i''$) mit der Annahme $x_i'' \gamma_i'' = 1$ für die Phase (") näherungsweise die

Löslichkeit der hochverdünnten Komponente ($x_i = 1/\gamma_i^\infty$) ermittelt werden. Diese wird zur Berechnung des LLE herangezogen.

Um die Funktionalität und die Genauigkeit der Dilutor-Anlage in Bezug auf die vorliegenden Messungen zu untermauern, wurden vorab LLE-Messungen von Wasser in Toluol bei 40 °C durchgeführt, dabei ergab sich eine Konzentration von $x_{H_2O} = 0.0045$ für Wasser in der organischen Phase. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit den Literaturdaten von Chen und Wagner [14] ($x_{H_2O} = 0,0042$) überein.

Im Folgenden werden Ergebnisse der mit der Dilutor-Technik ermittelten LLE vorgestellt.

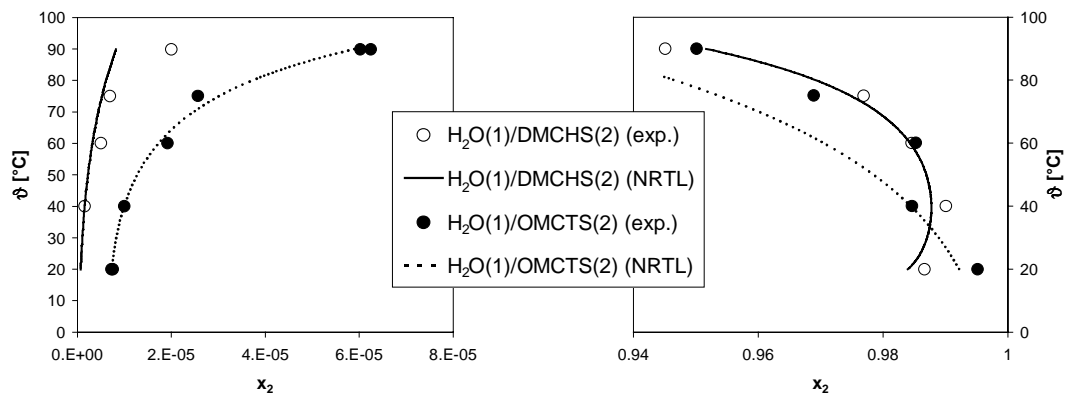


Abb. 4.19 Experimentelle Ergebnisse und mit NRTL berechnetes Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht der Systeme H₂O(1)/DMCHS(2) und H₂O(1)/OMCTS(2)

In Abbildung 4.19 sind die für die Systeme OMCTS/Wasser und DMCHS/Wasser ermittelten Molenbrüche und die aus NRTL-Berechnungen erhaltenen Daten als Funktion der Temperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Seiten der Mischungslücke bis in den verdünnten Bereich reichen. Mit der gängigen analytischen Methode wären diese LLE-Messungen nicht möglich gewesen, da die Konzentration der "verdünnten Komponente" bis in den ppm-Bereich reicht (Bsp.: ca. 5 ppm bei 40 °C für H₂O in DMCHS). Die Messungen mit der Dilutor-Technik führen dagegen, wie gezeigt, zu guten Ergebnissen.

Ein Vergleich mit mod. UNIFAC (Do) ist aufgrund fehlender Parameter nicht möglich, deshalb wurden die Ergebnisse der Dilutor-Messung zur Anpassung von NRTL-Parametern herangezogen. Die NRTL-Berechnungen zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (vgl. Abbildung 4.19).

In Kapitel 4.4 wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung von LLE im verdünnten Bereich vorgestellt. Die Ergebnisse bestätigen, dass mittels der Modifizierung eine Erweiterung des Anwendungsbereiches der Dilutor-Anlage erreicht werden konnte.

4.5 Perfluorierte Kohlenwasserstoffe

Neben den klassischen Lösungsmitteltypen werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zusätzlich Perfluorkohlenwasserstoffe unter dem Aspekt ihrer Selektivität untersucht, da diese in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen haben. In diesem Zusammenhang wird der Einfluss der Perfluorierung auf den Grenzaktivitätskoeffizienten untersucht.

Perfluorkohlenwasserstoffe können in der Trenntechnik als Zusatzstoff für die extraktive Rektifikation oder als Lösungsmittel für Extraktionsprozesse eingesetzt werden. Darüber hinaus können sie in der Reaktionstechnik bei der Zweiphasenreaktion, wie beispielsweise der Hydroformylierung [124], verwendet werden. Nicht zuletzt finden Perfluorkohlenwasserstoffe in der Medizin, wie zum Transport von Organen, in Fällen von Atemnot, bei Schlaganfällen oder auch als Blutersatzstoff (Perfluordecalin in einer Mischung mit Perfluortripropylamin) Verwendung. Dabei kommen den perfluorierten Kohlenwasserstoffen ihre äußerst interessanten Eigenschaften, beispielsweise die hohe Löslichkeit von Gasen, zu Gute. Diese Eigenschaft ist in mehreren spektakulären medizinischen Versuchen mit Perfluorkohlenwasserstoffen genutzt worden, bei denen u. a. eine Maus in einer mit Sauerstoff gesättigten Lösung aus Perfluorkohlenwasserstoffen überlebt, indem sie statt Luft die gesättigte Flüssigkeit atmet.

Eine weitere interessante Eigenschaft der Perfluorkohlenwasserstoffe ist die geringe Löslichkeit in Wasser, aufgrund der sich eine Mischungslücke mit Wasser ausbildet. Daneben sind die hohe Dichte und die hohe chemische Stabilität weitere interessante Eigenschaften der Perfluorkohlenwasserstoffe.

Nachteilig an den Perfluorkohlenwasserstoffen ist der vergleichsweise hohe Preis, der ein Grund dafür sein wird, weshalb nur sehr wenige thermodynamische Daten in der Literatur vorliegen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen verschiedener Solute, darunter Alkane, Alkene, Ketone, Alkohole, cyclische Kohlenwasserstoffe und Wasser in einem Isomerengemisch aus Perfluordecalin untersucht. Zudem wurden Messungen mit perfluorierten Kohlenwasserstoffen als Solute in den Lösungsmitteln Decalin, Perfluordecalin und Benzol durchgeführt. Um die Zuverlässigkeit dieser Messungen zu bestätigen, wurden außerdem noch die Exzessenthalpien von acht Systemen bei 50 °C mittels eines isothermen Durchflusskalorimeters [37] bestimmt. Die Ergebnisse der Dilutor-Messungen sind in den Tabellen A.18 - A.20 und die der h^E -Messungen in den Tabellen B.1 - B.8 im Anhang dargestellt. Die doppelten Messpunkte der γ^∞ -Messungen unterstreichen erneut die gute Reproduzierbarkeit der Messungen mit der Dilutor-Technik.

Aufgrund der zur Auswertung der Grenzaktivitätskoeffizienten mit der Dilutor-Technik (Gleichung (3.52)) notwendigen Größen mussten aufgrund fehlender Reinstoffinformationen die Dichten für Decalin und Perfluordecalin sowie zusätzlich die Sättigungsdampfdrücke für Perfluordecalin ermittelt werden. Die Daten sind in den Tabellen B.29 und B.15 im Anhang aufgeführt.

Wie in den vorherigen Kapiteln, wurde für die Perfluorkohlenwasserstoffe das Verhalten der homologen Reihe der Solute in den Lösungsmitteln untersucht. Dabei wurde für die hier untersuchten Solute ebenfalls ein Anstieg der Grenzaktivitätskoeffizienten mit steigender Kettenlänge innerhalb einer homologen Reihe (z. B. n -Pentan < n -Hexan < n -Heptan) gefunden.

Nachfolgend ist das Verhalten von Perfluor-2-methylpentan (PFMP) sowohl in Decalin als auch in Perfluordecalin (PFD) bei vier verschiedenen Temperaturen dargestellt.

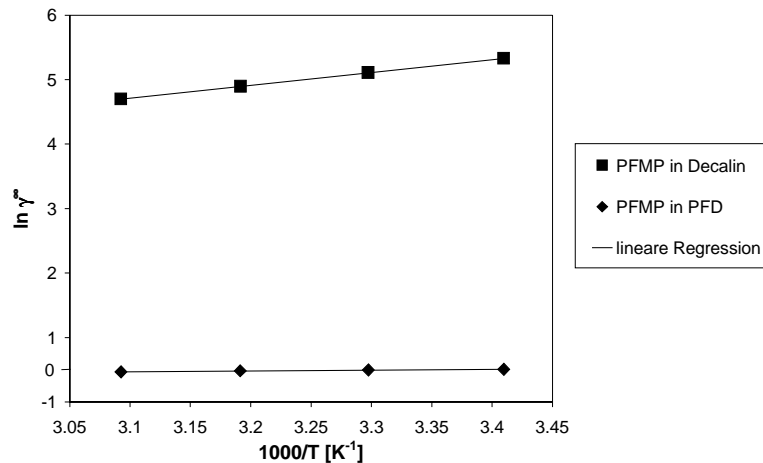


Abb. 4.20 Experimentelle $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte für Perfluor-2-methylpentan (PFMP) in Decalin und PFMP in Perfluordecalin (PFD) als Funktion der inversen Temperatur T

Die Ergebnisse zeigen, wie zu erwarten, dass die Fluorierung des Lösungsmittels einen starken Einfluss auf den Grenzaktivitätskoeffizienten hat, denn nach der Faustregel "similia similibus solvuntur" (lat. für: Ähnliches löst sich in Ähnlichem) ergeben sich niedrige γ^∞ -Werte für das fluorierte System PFMP/Perfluordecalin und damit eine gute Löslichkeit des Solute im Lösungsmittel. Im Gegensatz hierzu ergeben sich für das System PFMP/Decalin sehr hohe γ^∞ -Werte, die zwischen 125 und 55.1 liegen. Derart große Grenzaktivitätskoeffizienten (125) lassen, wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt, auf eine Mischungslücke schließen, wie sie bei Zweiphasenreaktionen benötigt werden. Bei diesen Zweiphasenreaktionen kann die beobachtete starke Temperaturabhängigkeit der γ^∞ -Werte und die damit einhergehende Mischungslücke ausgenutzt werden. Mit steigender Temperatur nehmen die Werte für γ^∞ ab, d. h., die Löslichkeit steigt und das

System wird idealer. Wird die Zweiphasenreaktion bei hohen Temperaturen durchgeführt, liegt in diesem Bereich also keine Mischungslücke vor, sondern ein homogenes Reaktionsgemisch, und die Vorteile der homogenen Katalyse (keine Stofftransportprobleme) können hier ausgenutzt werden. Soll anschließend eine Abtrennung der Reaktionsprodukte vom in der fluorigen Phase gebundenen Katalysator erfolgen, kann dies durch Abkühlung des Reaktionsgemisches bis in den Bereich der Mischungslücke (Zweiphasengebiet) erreicht werden.

Die Ergebnisse für cyclische Verbindungen in Perfluordecalin sind in Abbildung 4.21 dargestellt.

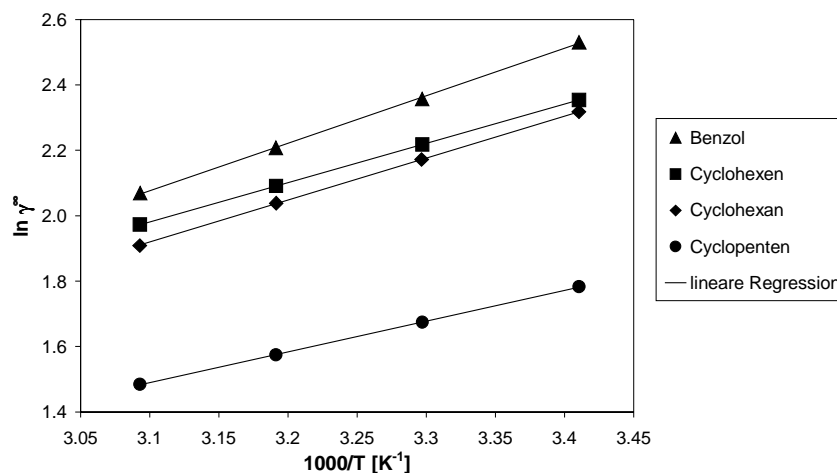


Abb. 4.21 Experimentelle $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte für verschiedene cyclische Verbindungen in Perfluordecalin als Funktion der inversen Temperatur T

Die Daten zeigen, dass die Werte für $\ln(\gamma^\infty)$ zum einen mit steigender Ringgröße und zum anderen mit steigender π -Elektronenzahl ansteigen und damit die Löslichkeit der cyclischen Verbindung abnimmt. Im Unterschied zu den meisten anderen Lösungsmitteln ergeben sich für Benzol und Cyclohexen höhere γ^∞ -Werte als für Cyclohexan.

Um den bei den experimentellen Versuchen beobachteten Temperaturverlauf und damit die Zuverlässigkeit der experimentell ermittelten γ^∞ -Daten zu bestätigen, werden diese anschließend mit h^E -Daten verglichen.

Tab. 4.6 Vergleich der aus h^E - und γ^∞ -Daten abgeleiteten partiellen molaren Exzessenthalpien bei unendlicher Verdünnung für Perfluorkohlenwasserstoff-Systeme

Lösungsmittel	Solute i	$\bar{h}_i^{E,\infty}$ * [J/mol]	$\bar{h}_i^{E,\infty}$ ** [J/mol]
Perfluordecalin	1-Hexen	10100	9000
	1-Hepten	17000	9200
	Cyclopentan	8200	8180
	Cyclopenten	7900	7100
	Cyclohexen	10000	9000
	Benzol	12000	11700
	Ethanol	28000	29000
	1-Propanol	31000	38000
Benzol	Perfluor-2-methylpentan	19300	19000 ***

* Berechnet durch lineare Regression aus experimentellen γ^∞ -Werten dieser Arbeit (30 – 60 °C) unter Verwendung von Gleichung (4.1)

** Berechnet aus experimentellen h^E -Daten aus den Tabellen B.1 - B.8 bei 50 °C, unter Verwendung von Polynomen (Redlich-Kister, SSF)

*** Literaturdaten von Lohmann *et al.* [89]

Die in Tabelle 4.6 dargestellten Systeme zeigen überwiegend eine gute bis sehr gute Übereinstimmung mit denen aus γ^∞ -Daten und aus h^E -Daten ermittelten partiellen molaren Exzessenthalpien. Geringe Abweichungen können durch die teilweise geringe Anzahl der im verdünnten Bereich gemessenen h^E -Daten erklärt werden.

Da zur weiteren Bestätigung der gemessenen γ^∞ -Daten ein Vergleich mit Literaturdaten nicht möglich ist, werden nachfolgend die experimentell ermittelten γ^∞ -Daten mit vorhergesagten γ^∞ -Werten (mod. UNIFAC (Do)) verglichen.

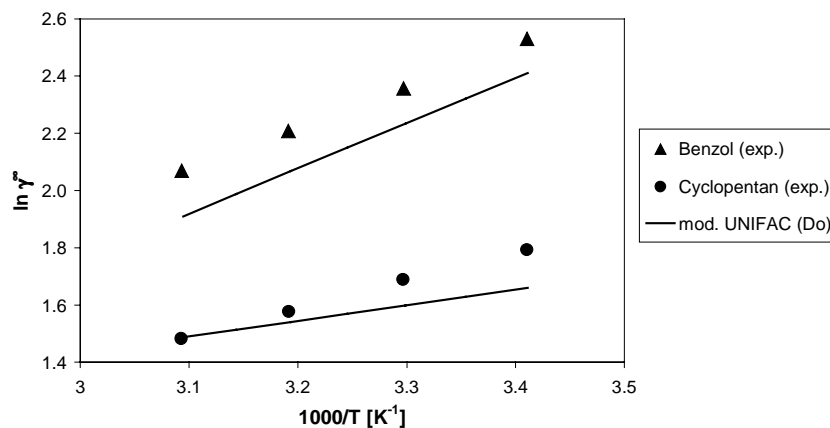


Abb. 4.22 Experimentelle $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte im Vergleich mit mod. UNIFAC (Do) als Funktion der inversen Temperatur T

Die zur Vorhersage notwendigen, von Wittig [132] neu angepassten, mod. UNIFAC (Do)-Parameter zeigen für die dargestellten Systeme eine genügend gute Übereinstimmung mit den experimentellen γ^∞ -Daten. Hierbei sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten γ^∞ -Werte nicht in die Anpassung von Wittig [132] eingegangen. Gut wiedergegeben wird ebenfalls der Temperaturverlauf der γ^∞ -Werte über den untersuchten Bereich.

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Lösungsmitteln eignen sich die untersuchten Perfluorkohlenwasserstoffe nicht als selektive Lösungsmittel, deshalb wird an dieser Stelle auf eine Darstellung der Selektivität verzichtet. Ungeachtet dessen sind in Anhang D die Selektivitäten für verschiedene Trennprobleme dargestellt.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das untersuchte Perfluordecalin trotz der Einsatzmöglichkeit für die Zweiphasenreaktion kein geeignetes selektives Lösungsmittel darstellt.

4.6 Ionische Flüssigkeiten

Abschließend wird eine neue Klasse von nicht-molekularen, ionischen Lösungsmitteln in die systematische Untersuchung selektiver Lösungsmittel einbezogen. Diese ionischen Flüssigkeiten werden zunehmend bedeutender und zeichnen sich durch ihre außergewöhnlichen Eigenschaften aus. Ihr Einsatz wird in der Reaktionstechnik bei der Zweiphasenreaktionen sowie aktuell in der Trenntechnik als Zusatzstoff für die extraktive Rektifikation und als Lösungsmittel für die Extraktion [22] diskutiert.

Da bisher nur sehr wenige thermodynamische Daten für das Verhalten ionischer Flüssigkeiten in der Literatur vorliegen, wird der Grenzaktivitätskoeffizient im Hinblick auf die Erhöhung der Selektivität bei bisher technisch realisierten Trennprozessen untersucht. Hierzu wird nachfolgend der Einfluss unterschiedlicher Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeit auf verschiedene Solutes dargestellt.

Die ionischen Flüssigkeiten dürfen nicht mit Salzschnmelzen verwechselt werden, da letztgenannte gewöhnlich hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien sind, wohingegen ionische Flüssigkeiten per Definition Salze oder Gemische aus Salzen sind, deren Schmelzpunkt unterhalb 100 °C liegt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich ionische Flüssigkeiten eingesetzt, deren Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur (< 25 °C) liegen. Neben dem niedrigen Schmelzpunkt zeichnen

sich ionische Flüssigkeiten durch einen sehr niedrigen Sättigungsdampfdruck, eine moderate Viskosität, eine hohe thermische Stabilität sowie eine begrenzte gegenseitige Mischbarkeit mit vielen organischen Komponenten aus.

Bei den Eigenschaften ist neben dem niedrigen Schmelzpunkt der sehr niedrige Sättigungsdampfdruck der ionischen Flüssigkeiten hervorzuheben. Dieser vernachlässigbare Dampfdruck hat eine Reihe von Vorteilen, u. a. wird die Aufarbeitung der ionischen Flüssigkeiten vereinfacht. Hierbei kommt es zu keiner Azeotropbildung bei der Produktabtrennung und der Einsatz eines kostengünstigeren Flash-Apparates anstelle der rektifikativen Rückgewinnung der ionischen Flüssigkeit wird ermöglicht.

Im Prinzip besteht die Struktur der ionischen Flüssigkeiten aus einer Kombination von Kationen und Anionen, die bei Raumtemperatur noch keine feste Kristallstruktur ausbilden können und dementsprechend als flüssiges Salz vorliegen. Dies wird erreicht, indem die räumliche Anordnung zu den Kristallen durch die Größe und Form der verwendeten Ionen erschwert wird. In diesem Zusammenhang sind eine Vielzahl von möglichen Strukturen der Anionen und Kationen denkbar (vgl. Abbildung 4.23 sowie Anhang E). Durch Variation der Anionen und Kationen lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften und damit das thermodynamische Verhalten der ionischen Flüssigkeiten verändern. Wird beispielsweise die Kettenlänge des Alkylrestes am Kation verlängert, führt dies zu einer Verringerung des Schmelzpunktes der ionischen Flüssigkeit. Hingegen hat eine Veränderung des Anions einen Einfluss auf die allgemeinen Eigenschaften der ionischen Flüssigkeit, wie beispielsweise die Stabilität gegenüber Wasser und Luft. Somit lassen sich die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten maßschneidern und damit an ein gegebenes Trenn- oder Lösungsproblem anpassen. Aufgrund dieser Optimierungseigenschaften werden die ionischen Flüssigkeiten auch als "designer solvent" bezeichnet.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden zunächst Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung verschiedener Solutes, darunter Alkane, Alkene, Ketone, Alkohole, Aromaten, cyclische und chlorierte Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, Ether und Wasser in den ionischen Flüssigkeiten 1-Methyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$), 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$), 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{BMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$) und 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfat ($[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$) mit der GLC-Methode und der Dilutor-Technik bestimmt (die Ergebnisse der Dilutor-Messungen sind bei Krummen *et al.* [72] publiziert).

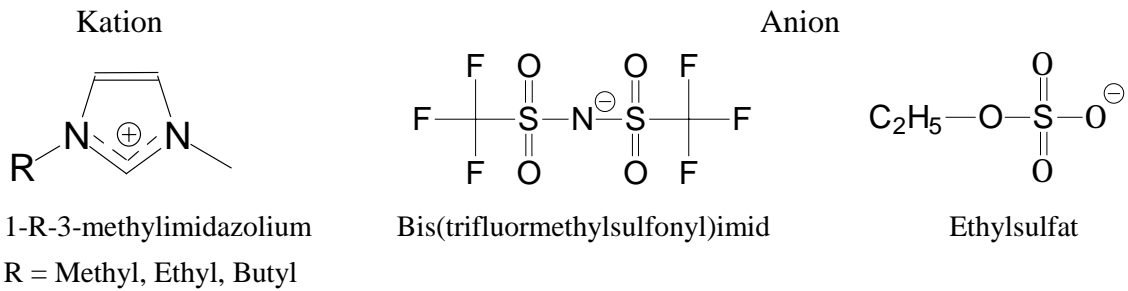


Abb. 4.23 Beispiel für Kationen und Anionen der untersuchten ionischen Flüssigkeiten

Aufgrund des vernachlässigbar geringen Sättigungsdampfdruckes der ionischen Flüssigkeiten konnte bei der Dilutor-Technik auf die Vorsättigung des Trägergases mit Lösungsmittel verzichtet werden. Ein Verlust der ionischen Flüssigkeit aus der Messzelle wurde dabei trotz der fehlenden Vorsättigung nicht festgestellt. Zudem vereinfachte sich die GC-Analyse durch das Fehlen des Lösungsmittelaustrages. Gleichermaßen vereinfachten sich die Messungen mit der GLC (Oldenburg) durch den sehr geringen Sättigungsdampfdruck der ionischen Flüssigkeit, da es zu keinem unerwünschten Lösungsmittelaustrag während der Messung kam.

Zur Bestätigung der γ^∞ -Messungen wurden Exzessenthalpien mittels eines isothermen Durchflusskalorimeters [37] und Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) mittels der statischen Messtechnik [28] für verschiedene Systeme untersucht.

Die Ergebnisse der γ^∞ -Messungen sind in den Tabellen A.21 - A.27, die der h^E -Messungen in den Tabellen B.9 - B.14 und die der VLE-Messungen in den Tabellen B.16 - B.28 im Anhang dargestellt.

Zur Auswertung der Grenzaktivitätskoeffizienten mussten zudem aufgrund fehlender Reinstoffinformationen die notwendigen Dichten der untersuchten ionischen Flüssigkeiten ermittelt werden (vgl. Tabelle B.30 im Anhang).

In Abbildung 4.24 ist der lineare Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus der Grenzaktivitätskoeffizienten $\ln(\gamma^\infty)$ und dem Kehrwert der absoluten Temperatur $1/T$ beispielhaft für verschiedene Alkane in der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ dargestellt.

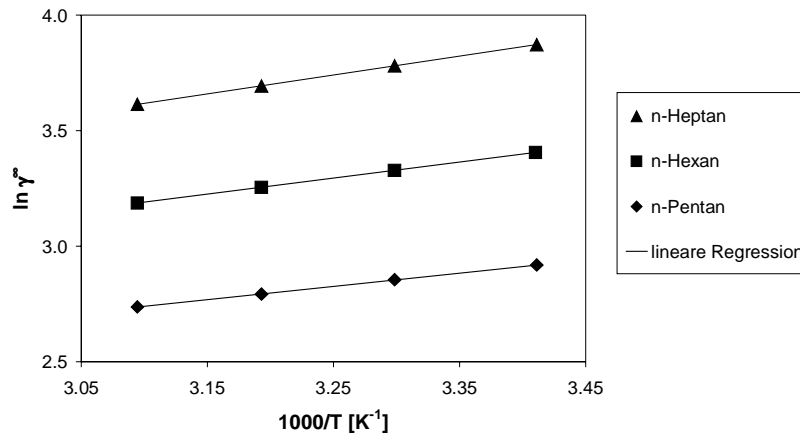


Abb. 4.24 Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Alkane in $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ als Funktion der inversen Temperatur T

Wie in den Kapiteln zuvor, wird auch in diesem Unterkapitel das Verhalten von Soluten einer homologen Reihe im Lösungsmittel $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ untersucht. Ebenso wie bei den bereits dargestellten Ergebnissen gilt für die untersuchten Alkane, dass mit steigender Kettenlänge innerhalb einer homologen Reihe (z. B. n -Pentan < n -Hexan < n -Heptan) die Grenzaktivitätskoeffizienten ansteigen.

Nachfolgend wird der Einfluss der Variation des Kations bzw. Anions der ionischen Flüssigkeit auf den Grenzaktivitätskoeffizienten untersucht. Der Vergleich der $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte von n -Hexan als Funktion der inversen Temperatur in vier verschiedenen ionischen Flüssigkeiten ($[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{BMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$) ist in Abbildung 4.25 dargestellt.

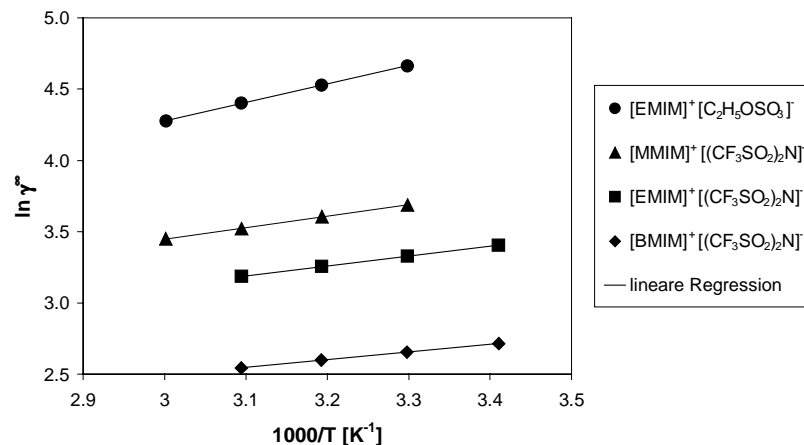


Abb. 4.25 Vergleich von $\ln(\gamma^\infty)$ -Daten von n -Hexan in unterschiedlich alkylierten Lösungsmitteln als Funktion der inversen Temperatur T

Abbildung 4.25 zeigt, dass die Struktur bzw. die Kettenlänge des Alkylrestes am Kation der ionischen Flüssigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die γ^∞ -Werte hat. Die γ^∞ -Werte fallen mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes ($[\text{MMIM}]^+ \rightarrow [\text{BMIM}]^+$). Die

Ursache hierfür liegt in der Zunahme des hydrophoben Charakters des Lösungsmittels mit steigendem Grad der Alkylierung an der Imidazolium-Basis des Kations. Mit anderen Worten, die Lösungsmittel werden dem stark hydrophoben Solute (*n*-Hexan) mit steigendem Alkylierungsgrad immer ähnlicher. Daneben ist zu erkennen, dass auch die Änderung des Anions ($[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^- \rightarrow [\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$) einen Anstieg der γ^∞ -Werte zur Folge hat.

Durch Variation der Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeit lässt sich somit der Grenzaktivitätskoeffizient und damit die Löslichkeit des Sutes ($x_i \approx 1/\gamma_i^\infty$) beeinflussen. Dabei führen die hohen γ^∞ -Werte, wie schon in Kapitel 4.4 erwähnt, zu geringen Löslichkeiten und resultieren damit in einer Mischungslücke, wie diese beispielsweise bei der Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Extraktionsmittel bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion benötigt wird.

Die aufgrund der hohen γ^∞ -Werte mit nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen zu erwartenden Mischungslücken werden durch die VLE-Messungen (Tabelle B.16 - B.28 im Anhang) bestätigt.

Neben den sehr hohen γ^∞ -Werten sind die sehr geringen γ^∞ -Werte für die Ketone in den untersuchten ionischen Flüssigkeiten erwähnenswert (vgl. Tabellen A.22 - A.24 und A.26 im Anhang). Diese niedrigen γ^∞ -Werte weisen auf starke Wechselwirkungen zwischen den ionischen Flüssigkeiten und den Ketonen hin.

Da zur Bestätigung der mittels der Dilutor-Technik gemessenen γ^∞ -Daten weder ein Vergleich mit Literaturdaten noch mit mod. UNIFAC (Do) vorhergesagten γ^∞ -Werten möglich ist, wurden die ionischen Flüssigkeiten zur Kontrolle mit der GLC (Oldenburg) untersucht. Ein Vergleich der γ^∞ -Werte zeigt Abbildung 4.26

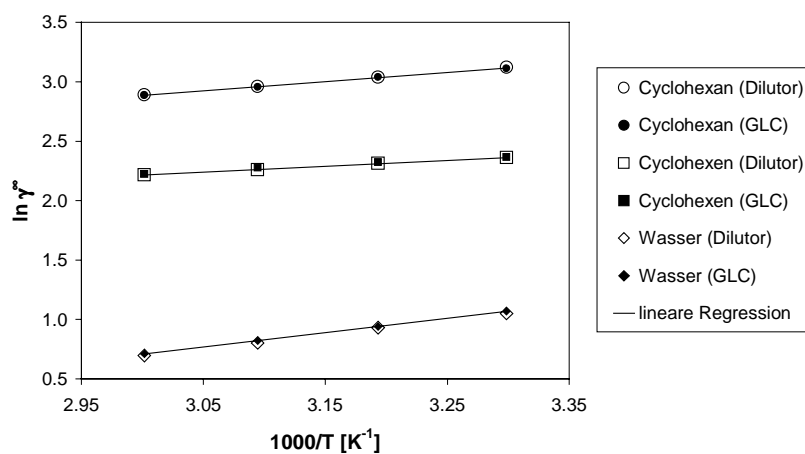


Abb. 4.26 Vergleich der mit der Dilutor-Technik und der GLC (Oldenburg) gemessenen $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte verschiedener Solute in $[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ als Funktion der inversen Temperatur T

Der in Abbildung 4.26 dargestellte Vergleich der ermittelten $\ln(\gamma^\infty)$ -Werte von Cyclohexan, Cyclohexen und Wasser in $[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der mit beiden Methoden ermittelten Daten. Ein vollständiger Vergleich sämtlicher mit beiden Messmethoden gemessenen γ^∞ -Werte befindet sich im Anhang C.

Zur Untermauerung der experimentellen γ^∞ -Werte ist zusätzlich ein Vergleich mit denen aus der statischen Messtechnik [28] erhaltenen VLE-Messungen möglich. Um die aus isothermen P_x -Daten berechneten γ^∞ -Werte mit denen aus den Dilutor- und GLC-Messungen erhaltenen Daten vergleichen zu können, müssen zunächst die γ^∞ -Werte mit Ausnahme der $[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ -Daten auf die Messtemperatur der VLE-Messungen (bei 80 °C) extrapoliert werden.

Tab. 4.7 Vergleich der experimentellen γ^∞ -Werte mit den aus VLE-Messungen berechneten Daten bei 30 und 80 °C

Lösungsmittel	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞ (exp.)	γ_i^∞ (VLE)***
$[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$	Cyclohexan	80	15.7*	14.2
	Benzol	80	1.39*	1.39
$[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$	<i>n</i> -Hexan	80	20.2*	17.6
	Cyclohexan	80	11.3*	11.1
	Cyclohexen	80	6.51*	6.52
	Benzol	80	1.24*	1.23
	2-Propanol	80	1.37*	1.35
	Wasser	80	1.86*	1.98
	Tetrahydrofuran	80	0.949**	1.04
$[\text{BMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$	Cyclohexan	80	6.71*	6.76
	Benzol	80	0.932*	1.00
$[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$	Cyclohexan	30	56.7	77.0
	Benzol	30	2.73	2.75

* Mittels experimenteller γ^∞ -Werte (Dilutor-Technik) auf 80 °C extrapoliert

** Mittels experimenteller γ^∞ -Werte (GLC (Oldenburg)) auf 80 °C extrapoliert

*** Berechnet aus P_x -Daten der VLE-Messungen (Tabellen B.16 - B.28)

In Tabelle 4.7 sind die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten γ^∞ -Werte aus den Dilutor- und GLC-Messungen denen aus VLE-Messungen berechneten γ^∞ -Werten gegenübergestellt. Ausgehend von einer linearen Temperaturabhängigkeit der Grenzaktivitätskoeffizienten über einen kleinen Temperaturbereich ist zu erkennen, dass

die Extrapolation der γ^∞ -Daten sowie der direkte Vergleich der Messdaten (bei 30 °C) zu einer sehr guten Übereinstimmung mit den VLE-Daten führen. Die geringen Abweichungen der ermittelten Werte lassen sich durch die geringe Zahl von VLE-Messpunkten im verdünnten Bereich erklären, die bei kleinsten Messungenauigkeiten zu Fehlern bei der Extrapolation führen.

Zusammenfassend untermauern die Ergebnisse die mit der Dilutor-Technik und der GLC (Oldenburg) ermittelten Werte.

Zur Bestätigung der bei den experimentellen Versuchen beobachteten Temperaturverläufe und damit der Zuverlässigkeit der experimentell ermittelten γ^∞ -Daten erfolgt in diesem Zusammenhang ebenfalls ein Vergleich mit h^E -Daten.

Tab. 4.8 Vergleich der aus h^E - und γ^∞ -Daten abgeleiteten partiellen molaren Exzessenthalpien bei unendlicher Verdünnung für Systeme mit ionischen Flüssigkeiten

Lösungsmittel	Solute <i>i</i>	$\bar{h}_i^{E,\infty*}$ [J/mol]	$\bar{h}_i^{E,\infty**}$ [J/mol]
[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	1-Hexen	2800	2860
	Cyclohexan	6000	6200
	Cyclohexen	3900	3700
	Benzol	-480	-670
	Ethanol	7200	7500
	1-Propanol	6900	7300

* Berechnet durch lineare Regression aus experimentellen γ^∞ -Werten dieser Arbeit (20 – 50 °C) unter Verwendung von Gleichung (4.1)

** Berechnet aus experimentellen h^E -Daten aus den Tabellen B.9 - B.14 bei 50 °C, unter Verwendung von Polynomen (Redlich-Kister, SSF)

Die in Tabelle 4.8 dargestellten Systeme zeigen eine gute bis sehr gute Übereinstimmung der aus γ^∞ -Daten und aus h^E -Daten ermittelten partiellen molaren Exzessenthalpien. Die geringen Abweichungen können einerseits durch einen teilweise flachen Kurvenverlauf der kalorimetrischen Daten [112] (bei Benzol) und andererseits durch die geringe Anzahl der im verdünnten Bereich gemessenen Daten erklärt werden. Damit wird erneut die Zuverlässigkeit der mit der Dilutor-Technik ermittelten Daten bestätigt.

Wie bereits erwähnt, ist ein Ziel der Arbeit, selektive Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische im Hinblick auf die Erhöhung der Selektivität bei bisher technisch realisierten Trennprozessen zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurde bei den durchgeführten γ^∞ -Messungen der verschiedenen ionischen Flüssigkeiten festgestellt, dass die Aliphaten (z. B. Cyclohexan) im Gegensatz zu den Aromaten (z. B. Benzol)

eine sehr viel stärkere Abweichung vom Raoult'schen Gesetz zeigen, als dies sowohl bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten als auch bei den bisher technisch eingesetzten Lösungsmitteln zu beobachten war. Dieser Effekt weist ionische Flüssigkeiten als ideale Zusatzstoffe für verschiedene Trennprobleme, in diesem Fall die Aliphaten/Aromaten-Trennung, mittels extraktiver Rektifikation bzw. Flüssig-Flüssig-Extraktion, aus. Die für die Auswahl des selektiven Zusatzstoffs wichtigen Selektivitäten und Kapazitäten sind in einer umfassenden Übersicht für verschiedene Trennprobleme im Anhang D dargestellt.

In Abbildung 4.27 sind die Selektivitäten bei unendlicher Verdünnung der untersuchten vier ionischen Flüssigkeiten ($[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{BMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, $[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$) sowie NMP und NMP + H_2O für verschiedene Trennprobleme (Cyclohexan(1)/Benzol(2), Cyclohexen(1)/Benzol(2), *n*-Hexan(1)/Benzol(2), *n*-Heptan(1)/Toluol(2)) abgebildet.

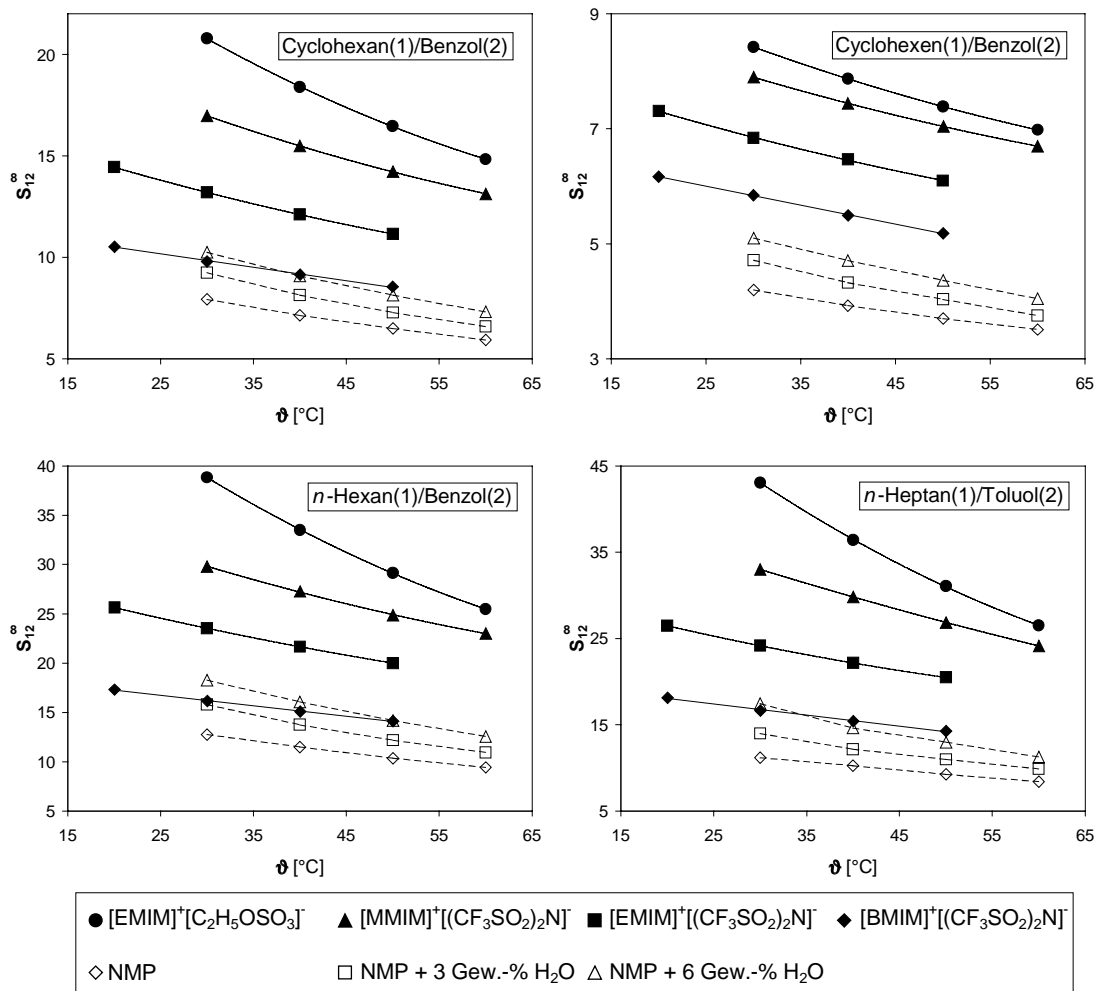


Abb. 4.27 Vergleich der Selektivität bei unendlicher Verdünnung verschiedener selektiver Lösungsmitteln für verschiedene Trennprobleme

In sämtlichen dargestellten Vergleichen ist zu erkennen, dass die Selektivität für die ionischen Flüssigkeiten wesentlich höher ist als für das industriell verwendete NMP. Ausnahmen bilden lediglich NMP + 6 Gew.-% H₂O-Gemische, für die die Selektivitäten der ionischen Flüssigkeit [BMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ geringer sind. Daneben ist zu erkennen, dass die Selektivität bei den dargestellten Trennproblemen mit fallender Kettenlänge der Alkylreste am Kation der ionischen Flüssigkeit ([BMIM]⁺ → [MMIM]⁺) ansteigt.

Die höchste Selektivität für die dargestellten Trennprobleme zeigt die ionische Flüssigkeit [EMIM]⁺[C₂H₅OSO₃]⁻, mit der die Selektivität für das Trennproblem Cyclohexan(1)/Benzol(2) im Vergleich zum NMP um bis zu 168 % (bei 30 °C) gesteigert werden kann. Die ionische Flüssigkeit [EMIM]⁺[C₂H₅OSO₃]⁻ ist somit ein ideales selektives Lösungsmittel für das Trennproblem der Aliphaten/Aromaten-Trennung. Gleichmaßen zeigen auch die anderen untersuchten ionischen Lösungsmittel eine bedeutende Erhöhung der Selektivität bei allen untersuchten Trennproblemen.

Die bei den γ^∞ -Messungen beobachtete deutliche Selektivitätssteigerung wird ebenfalls durch die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen VLE-Daten untermauert. In Abbildung 4.28 sind die isothermen P_x -Daten der binären VLE-Messungen Cyclohexan(1)/[EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) im Vergleich zu den Literaturdaten von Gierycz *et al.* [36] des Systems Cyclohexan(1)/NMP(2) dargestellt.

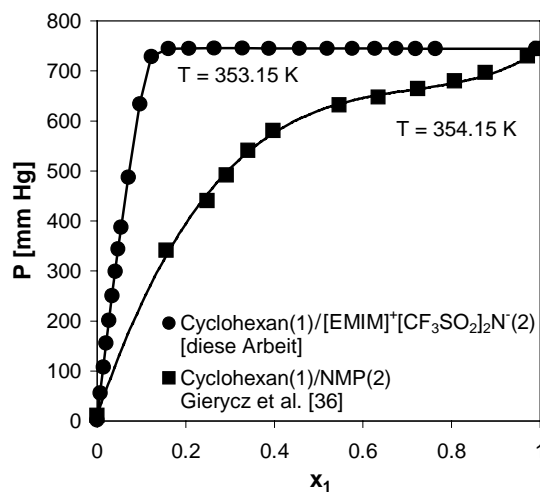


Abb. 4.28 Vergleich des Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsverhaltens von Cyclohexan mit [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ bzw. NMP bei 80 °C

Die Abbildung 4.28 verdeutlicht, dass bei Anwesenheit der ionischen Flüssigkeit ([EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻) die Flüchtigkeit ($\gamma_i P_i^s$) des Cyclohexans wesentlich höher ist, als dies bei den technisch eingesetzten NMP der Fall ist. Aus der Abbildung ist weiter zu erkennen, dass [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ mit Cyclohexan eine große Mischungslücke aufweist. Solch große Mischungslücken wurden auch bei anderen aliphatischen

Kohlenwasserstoffen mit den untersuchten ionischen Flüssigkeiten gefunden. Diese großen Mischungslücken werden ohne Zugabe von Wasser ausgebildet, wie dies beispielsweise beim NMP nötig wäre, und können direkt für die Trennung der aromatischen von den nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen durch Flüssig-Flüssig-Extraktion ausgenutzt werden.

Die o. a. Beispiele der ionischen Flüssigkeiten zeigen, dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein neues selektives Lösungsmittel zur Trennung aromatischer von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen mit einer deutlich höheren Selektivität im Vergleich zu den bisher technisch eingesetzten Lösungsmitteln (z. B. NMP und NMF) gefunden wurde. Die ionischen Flüssigkeiten führen zu einer Vielzahl von Vorteilen bei den Trennprozessen. So erreichen die hier erstmals eingesetzten ionischen Flüssigkeiten eine im Vergleich zum technisch eingesetzten NMP deutlichere Selektivitätserhöhung von > 160 %.

Daneben sind die Reinstoffeigenschaften ionischer Flüssigkeiten für den Einsatz als Trennhilfsmittel vorteilhaft. Der sehr geringe Sättigungsdampfdruck bewirkt, dass es zu keinen Lösungsmittlemissionen kommt. Die Produkte der extraktiven Rektifikation weisen keine Verunreinigungen mit der ionischen Flüssigkeit auf, wodurch eine kostengünstige Rückgewinnung des Trennhilfsmittels möglich ist, indem anstatt einer Rektifikationskolonne ein kostengünstiger Flash-Apparat verwendet wird. Nicht zuletzt erleichtern ionische Flüssigkeiten den Einsatz bei der Extraktion, da sie aufgrund der hohen Aktivitätskoeffizienten mit den nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen die für die Extraktion erforderliche Mischungslücke aufweisen. Bei den meisten technisch eingesetzten Extraktionsmitteln wird dies nur durch den Zusatz von Wasser erreicht. Nachteile der untersuchten ionischen Flüssigkeiten sind der zur Zeit noch vergleichsweise hohe Preis und die in den Versuchen beobachtete vergleichsweise geringe Stabilität des $[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$ gegenüber Wasser.

Der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten wird ebenfalls bei der überkritischen Extraktion diskutiert. In der Arbeit von Blanchard *et al.* [12] wird die extrem gute Löslichkeit von CO_2 in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten vorgestellt. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass die Anreicherung des CO_2 scheinbar ohne nennenswerte Änderung des Volumens der Lösung geschieht.

4.6.1 Technische Anwendung ionischer Flüssigkeiten

Im Folgenden wird die technische Anwendbarkeit der ionischen Flüssigkeiten bei verschiedenen Trennverfahren beschrieben und eine zusammenfassende Darstellung der unterschiedlichen Trennprozesse gegeben. Beispielhaft wird in diesem Zusammenhang

der Einsatz der ionischen Flüssigkeit in diesen Trennverfahren diskutiert. Anschließend wird für die extraktive Rektifikation mit Hilfe des Prozesssimulators Aspen Plus [8] der Einfluss wichtiger Betriebs- und Design-Parameter auf den resultierenden Gesamtprozess untersucht. Dabei werden systematisch die selektiven Zusatzstoffe NMP und die ionische Flüssigkeit $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ für das Trennproblem Cyclohexan(1)/Benzol(2) verglichen.

4.6.1.1 Einsatz spezieller Trennverfahren zur Aufarbeitung von Reaktionsgemischen

Liegt bei einem Trennproblem ein Azeotrop ($\alpha_{ij} = 1$) oder ein ungünstiger Trennfaktor vor (z. B. $0.95 \leq \alpha_{ij} \leq 1.05$), kommen spezielle thermische Trennverfahren, wie die azeotrope Rektifikation, die extraktive Rektifikation und die Flüssig-Flüssig-Extraktion zum Einsatz. Die Unterschiede zwischen diesen Trennverfahren im Vergleich zur normalen Rektifikation werden hier kurz vorgestellt.

Im Trennprozess werden bei der normalen Rektifikation die Konzentrationsdifferenzen der verschiedenen Komponenten in der Dampf- und Flüssigkeitsphase ausgenutzt. Eine Trennung durch normale Rektifikation ist nicht möglich bzw. nur mit einem sehr hohen Trennaufwand zu erreichen, wenn entweder keine Konzentrationsdifferenz, wie am azeotropen Punkt, vorhanden ist oder eine sehr geringe Konzentrationsdifferenz vorliegt.

Bei der *azeotropen Rektifikation* bildet der selektive Zusatzstoff ein leichter siedendes Azeotrop mit der zu entfernenden Komponente. Das so neu gebildete Azeotrop muss dabei leicht in Stoffströme unterschiedlicher Zusammensetzung, beispielsweise mittels eines Dekanters, zerlegbar sein. Diese Art von Trennverfahren ist beim Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Trennhilfsmittel nicht zu realisieren, da die untersuchten ionischen Flüssigkeiten aufgrund der großen Sättigungsdampfdruckdifferenzen keine Azeotrope mit den zu entfernenden Komponenten bildet.

Im Gegensatz hierzu beeinflusst der schwersiedende Zusatzstoff bei der *extraktiven Rektifikation* direkt das Verhältnis der absoluten Flüchtigkeiten K_i beider Komponenten. Die Aktivitätskoeffizienten γ_i ändern sich in unterschiedlichem Maße durch die Zugabe des Zusatzstoffes, und zwar dahingehend, dass das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten bzw. der Flüchtigkeiten der zu trennenden Komponenten zueinander Werte aufweist, die sich deutlich vom Wert Eins unterscheiden. Für den Trennfaktor ergeben sich hierdurch Werte, die eine wirtschaftliche rektifikative Trennung zulassen. Üblicherweise werden bei der extraktiven Rektifikation Konzentrationen des selektiven Zusatzstoffes von 50 – 80 % in der Kolonne realisiert. Der Einsatz

ionischer Flüssigkeiten als selektives Lösungsmittel bei der extraktiven Rektifikation ist denkbar und wird in Kapitel 4.6.1.2 näher erläutert.

Bei der *Flüssig-Flüssig-Extraktion* beeinflusst das selektive Lösungsmittel ebenfalls das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten. Grundvoraussetzung für die Extraktion ist die Ausbildung einer Mischungslücke. Das Extraktionsmittel muss gleichzeitig eine entsprechende Selektivität aufweisen. Das heißt, die zu trennenden Komponenten sollten eine möglichst unterschiedliche Löslichkeit in dem eingesetzten Extraktionsmittel besitzen. Besonders bei wärmeempfindlichen oder schwerflüchtigen Komponenten bietet sich die Extraktion als alternatives Trennverfahren an.

Der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als selektives Lösungsmittel bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion ist denkbar und wird in Kapitel 4.6.1.2 näher erläutert.

4.6.1.2 Anwendung ionischer Flüssigkeiten als selektiver Zusatzstoff

Im Folgenden wird beispielhaft der Einsatz ionischer Flüssigkeiten für die Trennung aromatischer von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen durch extraktive Rektifikation und Flüssig-Flüssig-Extraktion eines C₆-Kohlenstoffschnittes dargestellt.

Bei der Trennung eines C₆-Kohlenwasserstoffschnittes durch *extraktive Rektifikation* kann die ionische Flüssigkeit zunächst unterhalb des Kolonnenkopfes eingespeist werden. Eine Kolonnenkonfiguration für die extraktive Rektifikation mit einer ionischen Flüssigkeit als selektiver Zusatzstoff ist in Abbildung 4.29 gezeigt.

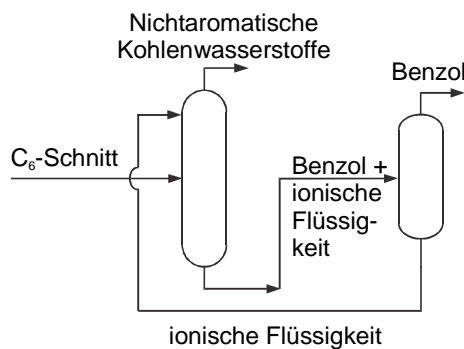


Abb. 4.29 Schematische Darstellung der extraktiven Rektifikation mit einer ionischen Flüssigkeit als selektiver Zusatzstoff

Durch die speziellen Wechselwirkungen mit den ionischen Flüssigkeiten wird der Trennfaktor (α_{ij}) der zu trennenden Kohlenwasserstoffe, die deutlich unterhalb der ionischen Flüssigkeiten in die Kolonne eingespeist werden, beeinflusst. Aufgrund der im Vergleich zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen hohen Flüchtigkeit der nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart der ionischen Flüssigkeiten fallen diese als Kopfprodukt bzw. Destillat an. Die wegen der starken Wechselwirkungen mit der ionischen Flüssigkeit weniger flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe wandern

mit der ionischen Flüssigkeit zum Sumpf der Kolonne und werden von dort in eine zweite Kolonne eingespeist. In dieser sog. Strippkolonne werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe, für den Fall der C_6 -Kohlenwasserstoffschnittees ist dies Benzol, von der ionischen Flüssigkeit in üblicher Weise getrennt. Die ionische Flüssigkeit kann anschließend in reiner Form in die Kolonne zurückgeführt und damit in den Kreislauf rückgeführt werden. Der vernachlässigbare Sättigungsdampfdruck der ionischen Flüssigkeit ermöglicht, wie bereits erwähnt, den Einsatz einer kostengünstigen Flash-Apparatur.

Um das Potenzial der ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zum NMP abschätzen zu können, wurde mittels des Prozesssimulators Aspen Plus [8] in Kapitel 4.6.1.3 eine Modellierung der extraktiven Rektifikation am Beispiel des Trennproblems Cyclohexan(1)/Benzol(2) durchgeführt.

Aufgrund der bei den nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen gefundenen hohen Aktivitätskoeffizienten und den daraus resultierenden Mischungslücken können ionische Flüssigkeiten direkt für die Trennung der aromatischen von den nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen durch *Flüssig-Flüssig-Extraktion* ausgenutzt werden. Dabei wird die ionische Flüssigkeit als Extraktionsmittel in einer mehrstufigen Extraktionskolonne mit dem zu trennenden Kohlenwasserstoffgemisch (Feed = z. B. Pyrolysebenzin, das jedoch zunächst mittels Hydrierung von polymerisierbaren Mono- und Diolefinen befreit werden muss) im Gegenstrom in Kontakt gebracht. Das Schema einer Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonne mit einer ionischen Flüssigkeit als Extraktionsmittel ist in Abbildung 4.30 dargestellt.

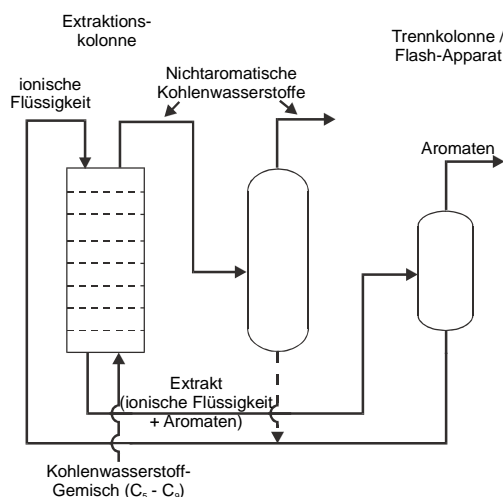


Abb. 4.30 Schematische Darstellung einer typischen Flüssig-Flüssig-Extraktionskolonne mit einer ionischen Flüssigkeit als Extraktionsmittel

Bedingt durch die unterschiedlichen Löslichkeiten der nichtaromatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe in dem Extraktionsmittel (ionische Flüssigkeit)

nimmt dieses während der Verweilzeit in der Kolonne die aromatischen Kohlenwasserstoffe auf. Im Gegensatz hierzu reichern sich die nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe in der Raffinatphase an. In Abhängigkeit von der Selektivität des Extraktionsmittels und der realisierten Stufenzahl ergibt sich in der gewünschten Reinheit ein Extraktstrom von ionischer Flüssigkeit und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Anschließend können aus diesem Extraktstrom die Aromaten mit den üblichen Verfahren, wie beispielsweise der Rektifikation, gewonnen und das gereinigte Extraktionsmittel im Kreislauf wieder in die Extraktionskolonne eingespeist werden. Auch hier lässt der niedrige Sättigungsdampfdruck der ionischen Flüssigkeit die kostengünstige Abtrennung mittels eines Flash-Apparates zu. Die Raffinatphase wird in der Regel ebenfalls mit weiteren Trennprozessen aufgearbeitet, um den gelösten Entrainer zurückzugewinnen. Beim Einsatz der ionischen Flüssigkeit ist die Löslichkeit in der Raffinatphase vernachlässigbar gering, so dass je nach Raffinatspezifikation auf die Aufarbeitung der Raffinatphase verzichtet werden kann.

4.6.1.3 Modellierung der extraktiven Rektifikation mit ionischen Flüssigkeiten

Zur Abschätzung des Potenzials der untersuchten ionischen Flüssigkeiten als selektiver Zusatzstoff für die extraktive Rektifikation wurde beispielhaft für die Trennung aromatischer von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen ein Vergleich der verschiedenen selektiven Zusatzstoffe mittels des Prozesssimulators Aspen Plus [8] durchgeführt. Als Modellsystem für die Aromaten/Aliphaten-Trennung wurde das System Cyclohexan/Benzol ausgewählt. Als selektive Zusatzstoffe wurden für die Modellrechnung das häufig in der Praxis verwendete NMP und die im Rahmen dieser Arbeit untersuchte ionische Flüssigkeit $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ verwendet.

Zur Durchführung der Berechnungen mittels des Prozesssimulators werden zunächst Modellparameter benötigt, die an experimentell ermittelte Grenzaktivitätskoeffizienten, Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten sowie Mischungsenthalpien sowohl für die ionische Flüssigkeit als auch für NMP angepasst wurden.

Da bislang noch kein Modell zur thermodynamisch konsistenten Beschreibung der Gibbsschen Exzessenthalpie für ionische Flüssigkeiten zur Verfügung steht, wurde in einem ersten Ansatz das NRTL-Modell zur Darstellung des VLE-Verhaltens im ternären System verwendet.

Abbildung 4.31 zeigt einen Vergleich der experimentellen mit den vorhergesagten γ^∞ -Werten für Benzol bzw. Cyclohexan sowohl in $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ als auch in NMP.

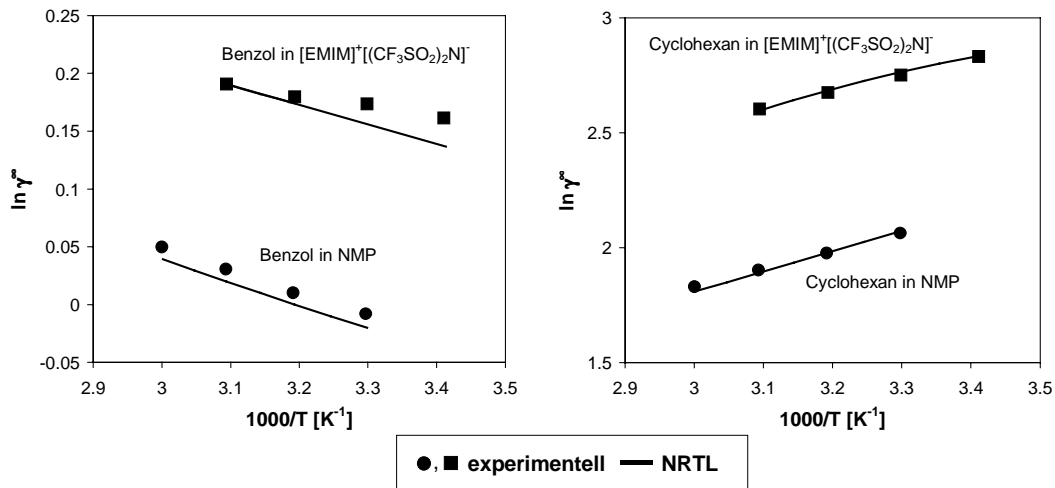


Abb. 4.31 Experimentelle und mit NRTL berechnete Grenzkoeffizienten für Benzol und Cyclohexan in $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ und NMP

Darüber hinaus zeigt Abbildung 4.32 den Vergleich der mittels angepasster NRTL-Modellparameter berechneten Werte mit denen im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsdaten.

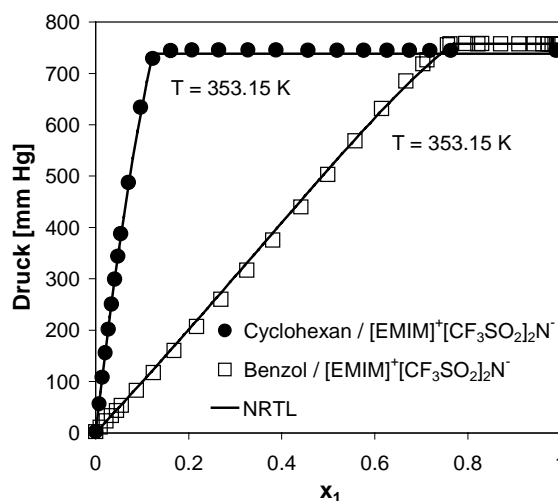


Abb. 4.32 Experimentelle und mit NRTL berechnete Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsdaten von $[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$

Aus den Abbildungen 4.31 und 4.32 ist die gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen γ^∞ -Werten und den mittels des NRTL-Modells berechneten Werten zu erkennen.

Die erhaltenen Modellparameter können jetzt zur Abschätzung des Potenzials der ionischen Flüssigkeit bei der extraktiven Rektifikation in den Prozesssimulator Aspen Plus [8] integriert werden. Zur Kolonnenberechnung wurde das rigorose Gleichgewichtsstufenmodell Aspen Radfrac verwendet.

Die Berechnung selbst wurde für eine typische Extraktivrektifikationskolonne (vgl. Abbildung 4.29) durchgeführt, bei der als Zulauf ein Aromatengehalt von 70 % angenommen wurde. Dies entspricht einer typischen Pyrolysebenzin-Zusammensetzung [130].

Als ein Ergebnis der Berechnung wird der wichtigste Faktor bei der Entwicklung von Extraktivrektifikationskolonnen, die benötigte Menge an selektivem Zusatzstoff, erhalten. In Abbildung 4.33 ist der Einfluss der Menge an selektivem Zusatzstoff ($[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ bzw. NMP) auf die Reinheit des Benzols bzw. Restanteil des Cyclohexans im Sumpf dargestellt.

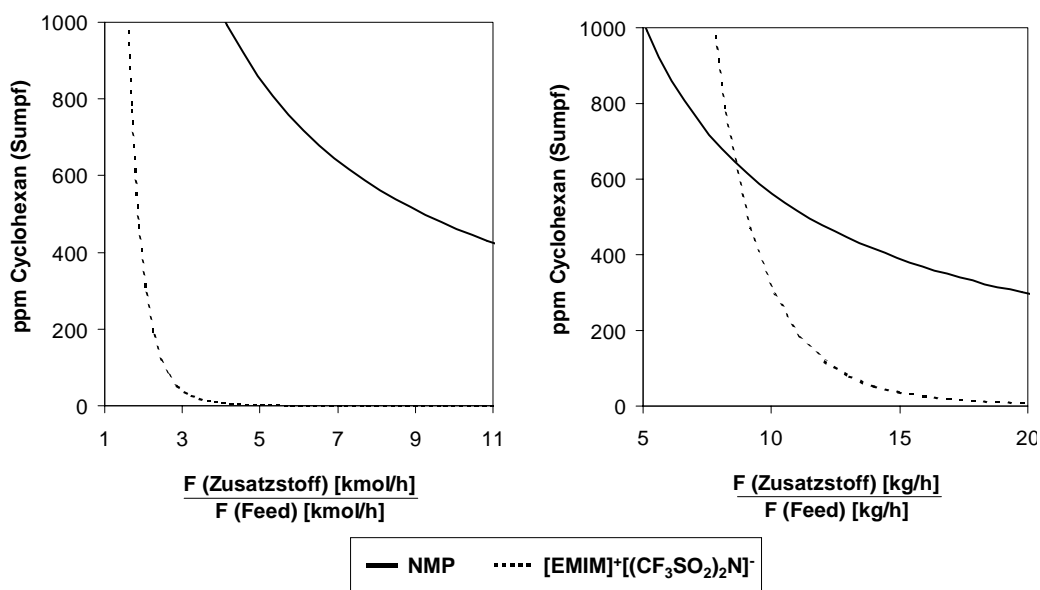


Abb. 4.33 Einfluss der Menge an selektivem Zusatzstoff auf den Cyclohexan-Anteil im Sumpf der Extraktivrektifikationskolonne (Kolonne mit $N_{\text{th}} = 25$, Feed in Kolonnenmitte, Entrainerzulauf direkt unterhalb des Kondensators, Gesamtfeed = 80 kg/h, Destillatmenge = eingesetzte Cyclohexanmenge, Rücklaufverhältnis $v = 1$, $P = 1$ bar)

Abbildung 4.33 verdeutlicht, dass aufgrund der wesentlich höheren Selektivität der ionischen Flüssigkeit im Vergleich zum NMP höhere Benzolreinheiten mit den ionischen Flüssigkeiten erreicht werden. Zudem zeigen weitere Berechnungen, dass der mittlere Trennfaktor zwischen Cyclohexan und Benzol in einer Extraktivrektifikationskolonne mit 25 theoretischen Trennstufen bei der ionischen Flüssigkeit etwa doppelt so hoch ist wie bei NMP.

Aufgrund der hohen Molmasse der eingesetzten ionischen Flüssigkeit ($M = 236.29$ g/mol) ist, bezogen auf die eingesetzte Masse, die benötigte Menge an Zusatzstoff relativ hoch. Jedoch zeigt die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls untersuchte ionische Flüssigkeit ($[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$) bei geringer Molmasse eine deutlich höhere Selektivität. Hierdurch kann die für die Trennung benötigte Menge an selektivem Zusatzstoff verringert werden.

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Entwicklung von Extraktivrektifikationskolonnen ist die benötigte Stufenzahl. In Abbildung 4.34 ist der Einfluss der beiden selektiven Zusatzstoffe ($[\text{EMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ bzw. NMP) auf den Anteil des Cyclohexans im Sumpf der Kolonne als Funktion der benötigten Trennstufen dargestellt.

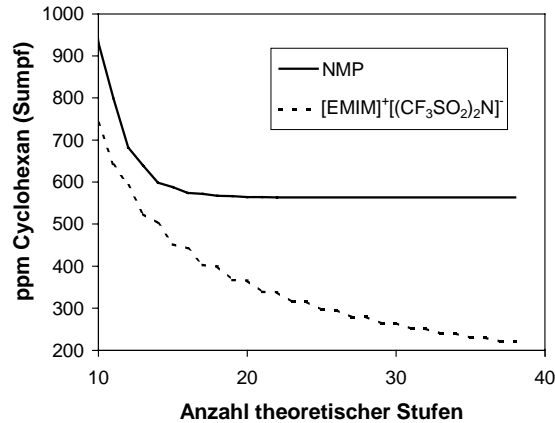


Abb. 4.34 Einfluss des selektiven Zusatzstoffes auf den Cyclohexan-Anteil im Sumpf der Extraktivrektifikationskolonne als Funktion der theoretischen Stufenzahl (Feed in Kolonnenmitte, $\text{Feed}_{(\text{Cyclohexan/Benzol})} = 80 \text{ kg/h}$, Entrainerzulauf direkt unterhalb des Kondensators, Rücklaufverhältnis $v = 1$, $P = 1 \text{ bar}$)

Abbildung 4.34 zeigt, dass im Vergleich zum NMP bei Verwendung der ionischen Flüssigkeit aufgrund der höheren Selektivität wesentlich weniger theoretische Stufen für höhere Benzolreinheiten benötigt werden. Im Vergleich zum NMP wird beim Einsatz der ionischen Flüssigkeit als selektiver Zusatzstoff die benötigte Stufenzahl und damit die Höhe einer Kolonne wesentlich verringert.

Zusammenfassend steht mit den ionischen Flüssigkeiten ein neues selektives Lösungsmittel zur Verfügung, mit dem eine deutliche Verbesserung der Selektivität im Hinblick auf in der Praxis vorkommende Trennprobleme erreicht werden kann. Dabei unterstreichen die Berechnungen mittels Aspen Plus [8] die experimentellen Ergebnisse.

Im Hinblick auf das Ziel der Arbeit, für Trennprobleme Lösungsmittel mit hohen Selektivitäten zu finden, zeigen die experimentellen Ergebnisse der untersuchten Lösungsmittel aus Kapitel 4, dass mit Hilfe der modifizierten Dilutor-Anlage zum einen eine Selektivitätssteigerung der in der Praxis bereits verwendeten Lösungsmittel (z. B. NMP, NFM) durch Zusatz von Wasser erzielt werden konnte. Zum anderen wurde mit den ionischen Flüssigkeiten ein Lösungsmittel gefunden, das eine deutlichere Verbesserung der Selektivität im Vergleich mit den durch den Einsatz von Wasser optimierten Lösungsmitteln aufweist. Ionische Flüssigkeiten eignen sich zudem aufgrund ihrer außergewöhnlichen Reinstoffeigenschaften ideal für den Einsatz als selektives Lösungsmittel.

5 Erweiterung des Programmpakets zur Auswahl selektiver Zusatzstoffe

Im Rahmen der Verfahrensentwicklung ist die Auswahl selektiver Zusatzstoffe für verschiedene Trennprozesse von Bedeutung. Für die Auswahl werden verschiedenste Stoffdaten, wie beispielsweise γ^∞ , azeotrope Daten, Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten, Gas-Flüssig-Gleichgewichtsdaten und auch Henry-Konstanten benötigt. Die Ermittlung dieser benötigten Stoffdaten kann hierbei entweder, wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, experimentell oder bei Vorhandensein einer geeigneten Datenbasis mittels Datenbankrecherche erfolgen. Zur deutlichen Verkürzung der zeitaufwendigen Datenbankrecherche und der Bewertung der verschiedenen Kriterien ist es möglich, das hier vorgestellte Programmpaket zur Auswahl selektiver Zusatzstoffe heranzuziehen. In den Arbeiten von Möllmann [100] und Gruber [43] wurde bereits die computergestützte Auswahl selektiver Zusatzstoffe für verschiedene Trennverfahren, die azeotrope und extraktive Rektifikation sowie für die Flüssig-Flüssig-Extraktion, vorgestellt. Das aus den Arbeiten resultierte Programmpaket "Entrainer Selection" wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit modifiziert und um ein weiteres wichtiges Trennverfahren, die Absorption, erweitert.

Im Anschluss an die folgende Darstellung der Absorption als Trennverfahren wird das modifizierte Programmpaket "Entrainer Selection" im Hinblick auf die Auswahl selektiver Zusatzstoffe vorgestellt. In diesem Zusammenhang werden die Modifizierungen, die Datenbankrecherche und die damit verbundenen Berechnungen beschrieben. Abschließend wird die Effizienz der Auswahl von Absorptionsmitteln durch Datenbankrecherche anhand einiger Beispiele gezeigt.

5.1 Absorption

Die Absorption ist neben der extraktiven und azeotropen Rektifikation sowie der Flüssig-Flüssig-Extraktion ein weiteres wichtiges Trennverfahren, das in der Praxis zur Anwendung kommt. Ziel der Absorption ist es, mit Hilfe geeigneter Absorptionsmittel selektiv Komponenten aus einem Gasstrom zu entfernen, um so Gasgemische zu trennen oder zu reinigen. Im Gegensatz zur extraktiven und azeotropen Rektifikation, bei der Wärme als Trennhilfsmittel verwendet wird, wird bei der Absorption, wie auch bei der Extraktion, ein flüssiger Zusatzstoff als Trennhilfsmittel verwendet.

Die Trennleistung hängt davon ab, inwieweit das selektive Lösungsmittel (Absorptionsmittel) das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten beider Komponenten beeinflusst. Dabei sollte das Absorptionsmittel eine entsprechende Selektivität aufweisen.

Grundvoraussetzung für eine hinreichende Trennleistung bei der Absorption ist die unterschiedliche Löslichkeit der Gase im Absorptionsmittel.

Die Auswahl eines geeigneten Absorptionsmittels für das jeweilige Trennproblem ist von verschiedenen Faktoren abhängig (vgl. Kapitel 2.4). So sollte kein Lösungsmittel verwendet werden, das technische Probleme, wie beispielsweise Korrosion, Giftigkeit oder niedrigen Flammpunkt aufwirft. Des Weiteren ist es wichtig, dass die vorgesehene Trennung aus wirtschaftlichen Gründen mit einem Minimum an zirkulierendem Absorptionsmittel erfolgt. Dieser Aspekt ist nur dann erfüllt, wenn das Absorptionsmittel eine ausreichende Kapazität bei gleichzeitig hoher Selektivität besitzt. Um abschätzen zu können, wie selektiv ein Zusatzstoff in Bezug auf ein gegebenes Trennproblem ist, genügt als Auswahlkriterium in den meisten Fällen die Kenntnis des Trennfaktors (α_{ij}^∞) bei unendlicher Verdünnung. Der Trennfaktor kann unter der Voraussetzung ($x_{Gas} \rightarrow 0$) mit Hilfe von Henry-Konstanten beschrieben werden (vgl. Kapitel 2.1.2):

$$\alpha_{12}^\infty \equiv \frac{K_{1,3}^\infty}{K_{2,3}^\infty} = \frac{H_{1,3}}{H_{2,3}}. \quad (2.29)$$

Die erste Absorptionsanlage wurde bereits vor fast 150 Jahren als Konsequenz aus dem ersten Umweltgesetz (Alkaliakte 1863) mit dem Ziel entwickelt, die HCl-Emissionen, die bei der Glaubersalzdarstellung beim Leblanc-Verfahren [54] entstanden, zu reduzieren. Dabei wurde das entstandene HCl mit Wasser absorbiert und die entstandene Salzsäure zur Herstellung von Bleichmitteln in der Textilindustrie oder zur Chlorgewinnung nach Weldon bzw. Deacon verwendet. Heute gibt es eine Vielzahl von Absorptionsprozessen, zu denen beispielsweise die Abtrennung von sauren Gasen (CO_2 und H_2S) aus dem Erdgas oder die verschiedenen Rauchgaswäschen zur Emissionsreduzierung gehören.

Bei der Absorption wird zwischen zwei Arten unterschieden, der *physikalischen* und der *chemischen Absorption*. Während die physikalische Absorption lediglich die Gaslöslichkeit zur selektiven Abtrennung aus dem Gasstrom ausnutzt, wird bei der chemischen Absorption zusätzlich noch die chemische Reaktion (Kinetik, Gleichgewichtslage) zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften berücksichtigt. In manchen Fällen kann die chemische Absorption so intensiv sein, dass eine einzige theoretische Trennstufe ausreicht, um die gewünschte Reinheit eines Gases zu erhalten. Ein typisches Beispiel für eine chemische Absorption ist die "Pottaschewäsche", bei der in einer reversiblen Reaktion aus Kaliumcarbonat und Kohlendioxid in wässriger Lösung Kaliumhydrogencarbonat entsteht:



Aufgrund fehlender Daten für die chemische Reaktion berücksichtigt das im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Programmpaket ausschließlich die physikalische Absorption. Um das eingesetzte Absorptionsmittel ohne große Verluste erneut in den Absorptionsprozess zurückzuführen, ist eine Regeneration notwendig, die durch Änderung der Umgebungsbedingungen (Temperatur, Druck) erfolgen kann. Die Absorption und Regeneration wird in sog. Absorbern und Desorbern durchgeführt, die im nachfolgenden Kapitel erläutert werden.

5.1.1 Aufbau einer typischen Absorptionsanlage

Bei der Absorption wird das zu reinigende Rohgas zunächst in den unteren Teil der Absorptionskolonne eingeleitet, wo es entsprechend dem Druckgefälle nach oben strömt und im Gegenstrom mit dem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht wird. Dabei werden die gewünschten Komponenten selektiv ausgewaschen. Am Kopf der Kolonne fällt das gereinigte Gas und im Sumpf der Kolonne das beladene Absorptionsmittel an. Im Absorber wird in der Regel bei erhöhtem Druck und tiefen Temperaturen gearbeitet, um die Gaslöslichkeit zu erhöhen und damit eine hohe Anreicherung des abzutrennenden Gases im Absorptionsmittel zu ermöglichen. Der typische Aufbau einer Absorptionsanlage ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

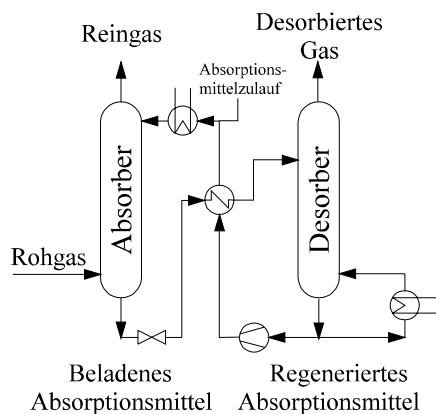


Abb. 5.1 Aufbau einer typischen Absorptionsanlage [39]

Die Regeneration des beladenen Absorptionsmittels wird in einer Desorptionskolonne durch Änderung der Betriebsbedingungen (Temperatur und Druck) oder durch Strippen mit beispielsweise einem inerten Gasstrom (N_2) erreicht. Am Kopf des Desorbers werden die abgetrennte Gaskomponente und im Sumpf der Kolonne das regenerierte Absorptionsmittel erhalten. Das regenerierte Absorptionsmittel wird im Kreislauf in den Absorber zurückgeführt. Sollen mehrere Stoffe absorbiert werden, die große Siedepunktdifferenzen besitzen und chemisch verwandt sind (z. B. eine homologe Reihe von Kohlenwasserstoffen), so kann es zweckmäßig sein, mehrere hintereinander

geschaltete Absorptionsanlagen zu verwenden, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken arbeiten. In diesen Anlagen werden die höhersiedenden Anteile des Rohgases meistens im ersten Absorber mit verhältnismäßig wenig Absorptionsmittel ausgewaschen. Im zweiten Absorber, in dem eine wesentlich höhere Absorptionsmittelmenge umläuft, werden die niedrigsiedenden Anteile aus dem Gas entfernt. Jede Absorberstufe besitzt dabei eine eigene Regeneration.

Die Kombination von chemischer und physikalischer Absorption in nachgeschalteten Absorbern ist ebenfalls denkbar, wenn bestimmte Reinheiten im Gasstrom erreicht werden sollen. Für die Grobwäsche wird die physikalische Absorption verwendet, für die Feinwäsche hingegen ein chemisches Verfahren (z. B. beim Purisol[®]/Alkazid[®]-M-Verfahren) [51].

Der Absorber wird, abhängig von der Zahl der theoretischen Trennstufen, gemäß dem Verhältnis des Gas- zum Flüssigkeitsstrom sowie der benötigten Verweilzeit ausgelegt. Erfolgt die Trennung mittels physikalischer Absorption, ist die Art des Absorbers ähnlich der der Gegenstromkolonnen, wie sie auch bei der Rektifikation verwendet wird. Daneben werden, abhängig vom Verhältnis Gas- zu Flüssigkeitsstrom, noch Sprühtürme, Blasensäulen sowie Filmkolonnen genutzt. Für den Fall, dass die Zahl der theoretischen Trennstufen gering und die Verweilzeiten kurz ist, können auch Venturi- und Strahlwäscher eingesetzt werden [39].

5.2 Programm zur Auswahl selektiver Lösungsmittel für die Absorption

Die Auswahl geeigneter selektiver Lösungsmittel für ein gegebenes Trennproblem lässt sich mittels einer großen Datenbasis, wie beispielsweise der Dortmunder Datenbank (DDB) [24], realisieren. Schnell und einfach kann eine solche Recherche mittels eines Computerprogramms erfolgen, wie dies durch das modifizierte Programmpaket "Entrainer Selection" geleistet wird. Die extraktive und die azeotrope Rektifikation sowie die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden bereits von Möllmann [100] und Gruber [43] in dieses Programmpaket implementiert. In der vorliegenden Arbeit wird dieses um ein Programm zur Auswahl selektiver Lösungsmittel bei der Absorption erweitert. In diesem Zusammenhang erfolgt eine Modifizierung der graphischen Oberfläche sowie der Vorauswahlliste der Lösungsmittel.

Bei der folgenden Darstellung der Datenbankrecherche mittels des Programms zur Auswahl von Absorptionsmittel werden die Arbeitsweise des Programmpakets sowie die Veränderungen zur ursprünglichen Version von Möllmann und Gruber vorgestellt.

Zur Auswahl der selektiven Zusatzstoffe mittels des Programmpakets "Entrainer Selection" werden zunächst in der Vorauswahl ("Entrainer Preselection List") Suchkriterien für die Lösungsmittel angegeben. Im Anschluss wird das Trennverfahren ausgewählt. Unabhängig von den Auswahlkriterien und dem Trennverfahren besteht zusätzlich die Möglichkeit, eine Recherche bezüglich der Selektivität der Lösungsmittel durchzuführen.

Anhand der Suchkriterien kann dann eine Datenbankrecherche unter Verwendung der entsprechenden Datenbankeinträge erfolgen. Als Ergebnis werden, je nach Trennprozess, eine Liste verschiedener infrage kommender Lösungsmittel für das Trennproblem sowie weitere Informationen angezeigt. Hierbei besteht die Möglichkeit, die Liste nach verschiedenen Kriterien zu sortieren.

Nachfolgend werden die o. a. Schritte in Bezug auf das Trennverfahren der Absorption näher betrachtet.

5.2.1 Vorauswahl ("Entrainer Preselection List")

Im Gegensatz zu der bei Gruber [43] dargestellten Programmversion besteht bei dem hier beschriebenen Programmpaket die Möglichkeit, direkt in der "Entrainer Preselection List" Kriterien für die Suche nach selektiven Lösungsmitteln einzugrenzen. Hierzu können eine Komponente, mehrere Komponenten, ein Komponentenbereich (z. B. DDB-Code-Nr. 20 bis 1000) oder aber keine Komponente vorab als selektive Lösungsmittel ausgewählt werden. Optimieren lässt sich die Suche nach geeigneten Lösungsmitteln zusätzlich durch die Einteilung nach funktionellen Gruppen. Diese Einteilung basiert auf den Gruppen der Gruppenbeitragsmethode mod. UNIFAC (Do). So können beispielsweise Lösungsmittel ausgeschlossen werden, die eine Aldehydgruppe (Hauptgruppe 10) enthalten.

Im Rahmen der Vorauswahl ist eine Einschränkung der gesuchten Komponenten besonders dann empfehlenswert, wenn keine experimentellen Daten zur Berechnung herangezogen werden können. Auf diese Weise lässt sich eine sehr rechenintensive und damit zeitaufwendige Suche beschleunigen, wie dies beispielsweise bei der Berechnung des Trennfaktors mit der PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung [52, 53] (vgl. Kapitel 2.3.1) der Fall ist.

Zudem besteht die Möglichkeit, die physikalischen Eigenschaften, wie maximaler Schmelzpunkt und maximale Viskosität der Lösungsmittel, als weiteres Auswahlkriterium festzulegen. Die Überprüfung des Schmelzpunktes ist wichtig, damit es zu keiner Kristallisation des Lösungsmittels während der Absorption kommt. Eine geringe Viskosität ist vorteilhaft, um den Stofftransportwiderstand gering zu halten und die Pumpkosten zu minimieren.

Abschließend können in der Vorauswahl die für die Berechnungen der Trennfaktoren notwendigen Dampfdruckgleichungen (Antoine, Cox, DIPPR, Wagner) ausgewählt werden.

5.2.2 Datenbankrecherche

Nach der Vorauswahl in der "Entrainer Preselection List" kann im zweiten Schritt das gewünschte Trennverfahren auf der graphischen Oberfläche aufgerufen werden. Für das hier beschriebene Programm wird die Absorption als Trennverfahren gewählt.

In dem entsprechenden Programmdialog müssen zunächst das Trennproblem (Komponente 1 und 2) sowie die Systemtemperatur spezifiziert werden. Im Anschluss wird die zu absorbierende Komponente gewählt, d. h. die Komponente, die eine höhere Löslichkeit in dem gesuchten Absorptionsmittel besitzen soll.

Um die Selektivität eines Lösungsmittels abschätzen zu können, kann der Trennfaktor als Maß für die Trennleistung des Absorptionsmittels herangezogen werden. Dieser kann in der Vorauswahl eingegrenzt werden, wobei Absorptionsmittel, deren Trennfaktor größer als der geforderte Minimalwert bzw. kleiner als der Kehrwert des Minimalwertes ist, berücksichtigt werden. Die Bestimmung der Trennfaktoren erfolgt mittels binärer Henry-Konstanten. Im Rahmen des Programms können diese durch eine Vielzahl von experimentellen Daten der Dortmunder Datenbank [24], hier explizit die Gas-Flüssig-Gleichgewichts-Datenbank (Gas Solubility Databank; GLE, rd. 14 000 Datensätze) und die Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Datenbank niedrig siedender Substanzen (HPV, rd. 19 500 Datensätze), ermittelt werden. Während die GLE-Datenbank direkt Henry-Konstanten liefert, müssen die aus der HPV-Datenbank erhaltenen P_xT -Datensätze umgerechnet werden. Daneben besteht zusätzlich die Möglichkeit, mit der PSRK-Methode [52, 53] Henry-Konstanten zu berechnen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass bei der GLE-Datenbank mittels einer Bibliotheksfunktion die Datenbankeinträge nach Henry-Konstanten aus Kuenen-, Oswald- und Bunsen-Absorptionskoeffizienten sowie aus P_xT -Daten umgerechnet werden [129], sofern dies notwendig ist.

Das Programm bietet zudem die Möglichkeit, manuell bearbeitete oder abgeschätzte GLE- und HPV-Datensätze als Berechnungsgrundlage zur Bestimmung der Henry-Konstanten heranzuziehen. Dies hat den Vorteil, dass im Vorfeld überprüfte Datensätze als Berechnungsgrundlage und zusätzliche Daten zu den in der DDB enthaltenen verwendet werden können.

Weitere Servicefunktionen in diesem Dialogfeld ermöglichen weiterreichende Informationen über die herangezogenen GLE- und HPV-Daten. Hierdurch ist die

Möglichkeit gegeben, einen Überblick über die verwendeten Datensätze zu erhalten, um damit die Genauigkeit der Ergebnisse vorab einschätzen zu können.

In Abbildung 5.2 ist ein "Screen Shot" der modifizierten graphischen Oberfläche Programms dargestellt.

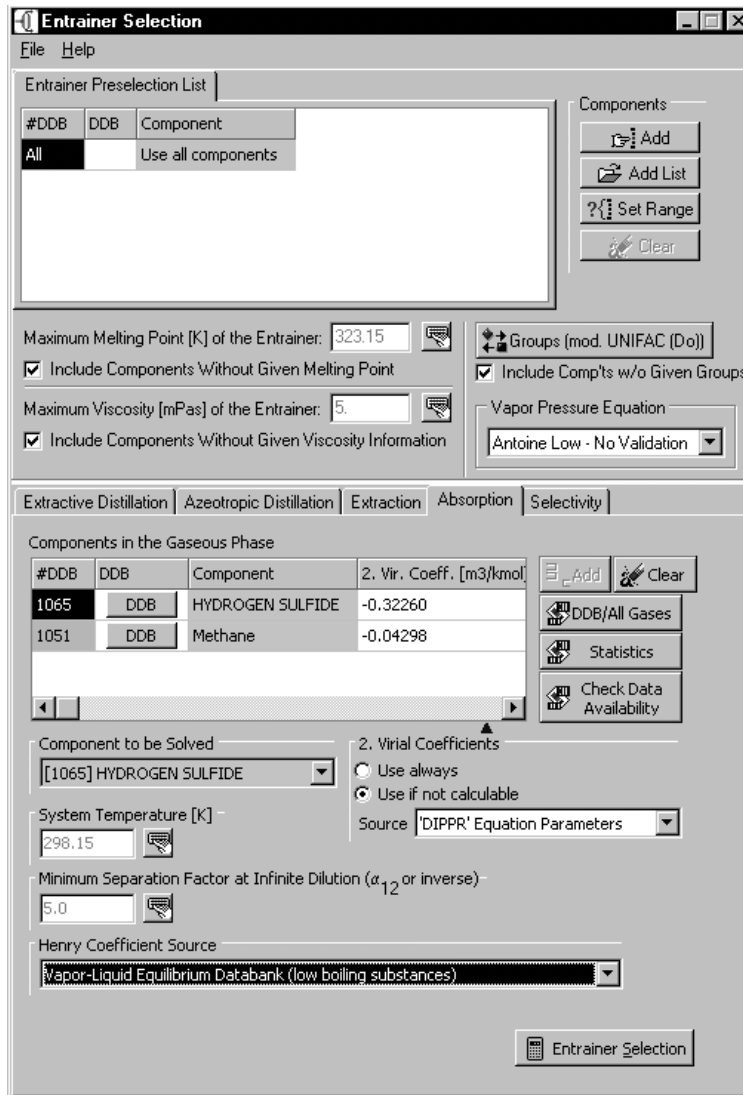


Abb. 5.2 Graphische Oberfläche des Programms "Entrainer Selection"

Nach Eingabe sämtlicher Parameter erfolgt die Datenbankrecherche in Abhängigkeit von der gewählten Datenquelle.

Nachfolgend wird die Datenbankrecherche mit den verschiedenen Datenquellen sowie die Bestimmung der Henry-Konstanten detailliert beschrieben.

5.2.2.1 Datenquelle: Gas-Flüssig-Gleichgewichts (GLE)-Datenbank

Mittels der GLE-Datenbank findet eine Datenbankrecherche des zu trennenden binären Systems statt, um Henry-Konstanten zu erhalten. Hierzu wird je nach Vorauswahl für jedes der infrage kommenden Lösungsmittel mit jeweils einer der zu trennenden Komponenten (1 und 2) eine Liste mit binären Datensätzen erstellt. Führt die Suche nach Henry-Konstanten für das Trennproblem zu keinem Ergebnis, erfolgt eine Rückmeldung des Programms. In diesem Fall muss auf eine andere Datenquelle zurückgegriffen werden.

Sind experimentelle GLE-Daten für die binären Systeme in der Datenbank vorhanden, können die dort enthaltenen Henry-Konstanten unter Berücksichtigung verschiedener Kriterien verwendet werden.

Die Datenbankrecherche führt i. d. R. für binäre Stoffgemische zu einer Vielzahl von Henry-Konstanten bei unterschiedlichen Temperaturen. Um die Henry-Konstanten bei der gewählten Systemtemperatur zu bestimmen, ist eine Regression der erhaltenen binären Datensätze notwendig. Sind mindestens drei Datenbankeinträge für das gegebene Trennproblem in einem Temperaturbereich von > 10 K vorhanden und liegen diese im Bereich von ± 50 K zur Systemtemperatur, werden durch Inter- bzw. Extrapolation die Henry-Konstanten für das binäre Stoffgemisch bei der gegebenen Systemtemperatur ermittelt. Um Fehler bei der Extrapolation zu vermeiden, wird die Extrapolationsweite im Verhältnis zu den verwendeten Datenbankeinträgen auf maximal 25 K gesetzt.

Ist der für die Extrapolation über die Gleichung 5.1 erhaltene Regressionskoeffizient < 0.5 oder sind weniger als drei Datenpunkte für den Temperaturbereich (< 25 K) vorhanden, wird überprüft, ob ein oder mehrere Datenbankeinträge zu der angegebenen Systemtemperatur existieren. Existieren mehrere Henry-Konstanten bei der gewählten Systemtemperatur, wird aus diesen Daten ein Mittelwert berechnet und dieser dann zur Berechnung des Trennfaktors herangezogen. Steht nur ein Wert zur Verfügung, wird dieser zur Berechnung verwendet. Existieren keine Datenbankeinträge bei der angegebenen Systemtemperatur, wird der nächstliegende Datenpunkt im Verhältnis zur Systemtemperatur zur Bestimmung der Henry-Konstante herangezogen. Hierbei sind Toleranzgrenzen einzuhalten, die vom Nutzer in der Ergebnisliste als Differenz zur ausgewählten Systemtemperatur im Bereich zwischen 5 und 25 K variiert werden können. Der Regressionskoeffizient R wird über folgende Gleichung bestimmt:

$$R = \frac{\sum_i (H_{i,j}^{exp} - \bar{H}_{i,j}^{exp}) (H_{i,j}^{ber} - \bar{H}_{i,j}^{ber})}{\sqrt{\sum_i (H_{i,j}^{exp} - \bar{H}_{i,j}^{exp})^2} \sqrt{\sum_i (H_{i,j}^{ber} - \bar{H}_{i,j}^{ber})^2}}, \quad (5.1)$$

wobei $H_{i,j}^{exp}$ experimentelle und $H_{i,j}^{ber}$ aus der linearen bzw. quadratischen Regression berechneten Werte sind. $\bar{H}_{i,j}^{exp}$ und $\bar{H}_{i,j}^{ber}$ sind Mittelwerte der experimentellen bzw. berechneten $H_{i,j}^{exp}$ und $H_{i,j}^{ber}$ -Werte.

In der Ergebnisliste wird durch einen Kommentar hinter der jeweiligen Temperatur der binären Henry-Konstante mitgeteilt, auf welche Weise die Abstimmung mit der vorgegebenen Systemtemperatur erfolgt ist (z. B.: Henry bestimmt mittels linearer Interpolation ($R > 0.9$) oder Henry bestimmt mittels Einzelwert bei Systemtemperatur). Um Aussagen über die Genauigkeit der durch lineare Regression erhaltenen Henry-Konstanten machen zu können, wird zusätzlich der Regressionskoeffizient angegeben.

5.2.2.2 Datenquelle: Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Datenbank niedrig siedender Komponenten (HPV)

Wird die Datenbankrecherche mittels der Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Datenbank niedrig siedender Komponenten (HPV) durchgeführt, ist - wie bei der GLE-Datenbankrecherche - zunächst eine Überprüfung des zu trennenden binären Systems notwendig. Sind keine experimentellen Daten für das gegebene Trennproblem in der HPV-Datenbank vorhanden, gibt auch hier das Programm eine entsprechende Rückmeldung, und es kann auf eine andere Datenquelle zugegriffen werden.

Im Gegensatz zur GLE-Datenbankrecherche können bei Verwendung der HPV-Datenbank die Henry-Konstanten nicht direkt ermittelt, sondern müssen aus PxT -Datensätze berechnet werden. Dazu werden, abhängig von der Vorauswahl, zunächst alle binären Datensätze unter Berücksichtigung verschiedener Kriterien durchsucht. Datenpunkte der binären Stoffgemische, deren Molenbruch $x_i < 0.1$ ist, werden in einer Datenliste abgelegt und zur weiteren Bearbeitung verwendet.

Die vom Programm durchgeführte Berechnung binärer Henry-Konstanten aus den PxT -Daten wird für das Beispiel des binären Systems $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 323 K exemplarisch für einen Datenbankeintrag gezeigt.

Die Henry-Konstante selbst kann für den Grenzfall, dass die Konzentration des Gases x_i gegen Null geht und der Aktivitätskoeffizient γ_i^* den Wert Eins hat, mit Hilfe der Fugazität f_1 und dem Molenbruch x_1 bestimmt werden:

$$H_{1,3} = \lim_{\substack{x_1 \rightarrow 0 \\ x_3 \rightarrow 1}} \frac{f_1}{x_1}. \quad (2.25)$$

Damit mit der Fugazität eine Beziehung zu messbaren Größen hergestellt werden kann, werden Hilfsgrößen, wie beispielsweise der Fugazitätskoeffizienten (vgl. Gleichung

(2.8)), benötigt. Mittels dieser Hilfsgröße und dem Molanteil x_i als Konzentrationsmaß lässt sich dann die Fugazität wie folgt beschreiben:

$$f_i = y_i \varphi_i P \quad (5.2)$$

bzw. $f_i = \varphi_i p_i \quad (5.3)$

mit $p_i = y_i P$.

Zur Berechnung der Fugazität und damit der Henry-Konstante werden neben den P_x -Daten aus der HPV-Datenbank weitere Größen, wie der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels H_2O (P_{Solv}^s) und der Fugazitätskoeffizient des Gases CO_2 (φ_i) benötigt. Dabei wird der Sättigungsdampfdruck mittels der zuvor ausgewählten Dampfdruckgleichung und der Fugazitätskoeffizient der reinen Komponente über die Gleichung (5.4) berechnet:

$$\ln \varphi_i^\infty = \frac{B_{ii} P}{RT} \quad (5.4)$$

Der zweite Virialkoeffizient (B_{ii}) kann wahlweise über die Methode von Tsonopoulos [123] oder mit der DIPPR-Gleichung, deren Parameter aus der Dortmunder Datenbank (Stand 1994) stammen, bestimmt werden. Bei der Tsonopoulos-Methode [123] kann der zweite Virialkoeffizient für nicht polare und polare (aber nicht assoziierende) Moleküle mittels kritischer Daten (T_{kr} , P_{kr}) und dem azentrischen Faktor (ω) berechnet werden. Im Programmdialog hat der Nutzer die Möglichkeit, neben der Auswahl der Berechnungsmethoden für den zweiten Virialkoeffizient, zusätzlich diesen zu überprüfen und gegebenenfalls manuell zu ändern.

In Tabelle 5.1 sind exemplarisch für das Rechenbeispiel $CO_2(1)/H_2O(3)$ bei 323 K die aus der Dortmunder Datenbank [24] erhaltenen experimentellen P_x -Daten (P_{Gesamt} und x_1) von Fischer *et al.* [31], die mittels der Antoine-Gleichung [6] berechneten Sättigungsdampfdrücke des Absorptionsmittels H_2O (P_{Solv}^s), die nach Gleichung (5.4) berechneten Fugazitätskoeffizienten des Gases CO_2 (φ_1) sowie das Verhältnis f_1/x_1 dargestellt.

Tab. 5.1 Experimentelle und berechnete Daten für das System CO₂(1)/H₂O(3) bei 323 K

x_1^*	P_{Gesamt}^* [bar]	φ_1^∞ (berechnet bei P_{Gesamt})	P_{Solv}^s [bar]	p_1 [bar]	f_1/x_1 [bar]
2.99E-04	1.0228	0.9961	0.1250	0.8978	2987
5.34E-04	1.7292	0.9934	0.1250	1.6042	2982
8.60E-04	2.7120	0.9896	0.1250	2.5870	2977
1.19E-03	3.7075	0.9858	0.1250	3.5825	2968
1.50E-03	4.6680	0.9822	0.1250	4.5430	2966
1.84E-03	5.6800	0.9784	0.1250	5.5550	2961
2.16E-03	6.6721	0.9747	0.1250	6.5471	2954
2.45E-03	7.5833	0.9712	0.1250	7.4583	2952
2.80E-03	8.6503	0.9673	0.1250	8.5253	2945
3.10E-03	9.5945	0.9638	0.1250	9.4695	2944
3.43E-03	10.6150	0.9600	0.1250	10.4900	2936
3.78E-03	11.7192	0.9559	0.1250	11.5942	2932
4.06E-03	12.5962	0.9527	0.1250	12.4712	2926
4.35E-03	13.5273	0.9493	0.1250	13.4023	2925
4.72E-03	14.7183	0.9449	0.1250	14.5933	2922
5.03E-03	15.6980	0.9414	0.1250	15.5730	2915

* Experimentelle Px -Daten von Fischer *et al.* [31]

Zusätzlich befindet sich in der Tabelle 5.1 der jeweilige Partialdruck des Gases (p_1) beim entsprechenden Systemdruck (P_{Gesamt}). Unter der Annahme, dass in erster Näherung der Gesamtdruck einer Mischung gleich der Summe der Partialdrücke ($P_{Gesamt} \equiv \sum p_i$) ist, kann bei einem binären System ($P_{Gesamt} = p_1 + P_{Solv}^s$) der Partialdruck des Gases wie folgt berechnet werden:

$$p_i = P_{Gesamt} - P_{Solv}^s, \quad (5.5)$$

wobei P_{Gesamt} aus den experimentellen Px -Daten der HPV-Datenbank erhalten und der Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels P_{Solv}^s über die vorher erwähnten Dampfdruckgleichungen berechnet wird.

Die Henry-Konstante lässt sich dann aus den berechneten Größen durch Auftragen des Verhältnisses f_1/x_1 als Funktion von x_1 (vgl. Abbildung 5.3) als Achsenabschnitt $x_1 = 0$ aus dem Diagramm ablesen.

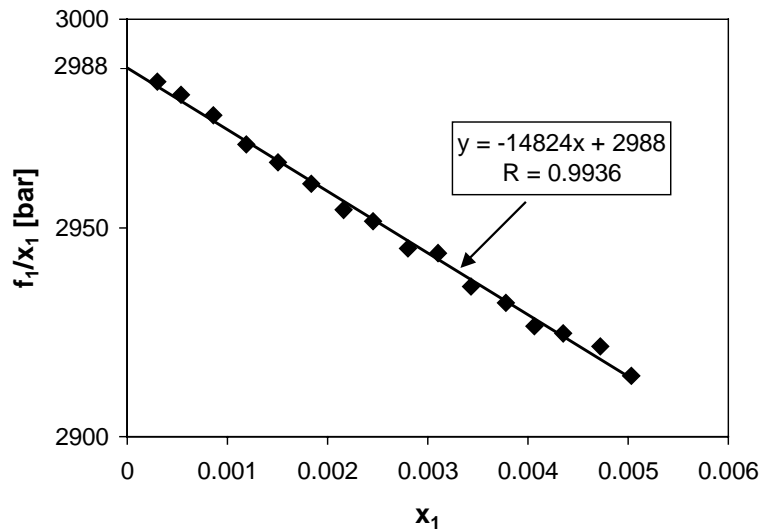


Abb. 5.3 Verhältnis f_1/x_1 als Funktion des Molanteils x_1 am Beispiel $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$

Für das Beispiel des binären Systems $\text{CO}_2(1)/\text{H}_2\text{O}(3)$ berechnet das Programm auf der Grundlage des Datenbankeintrages von Fischer *et al.* [31] bei der Temperatur von 323 K eine Henry-Konstante von $H_{1,3} = 2988$ bar.

Da für binäre Stoffgemische häufig mehrere HPV-Datensätze verschiedener Autoren bei der gleichen Temperatur vorliegen, ist eine Regression der Daten zur Abstimmung unverzichtbar. Hierzu werden zunächst nur Datenpunkte, deren Molbruch $x_i < 0.1$ ist und im entsprechenden Temperaturbereich liegen, verwendet. Sind unter diesen Voraussetzungen mindestens drei Datenpunkte für das System vorhanden, werden aus den entsprechenden Werten durch lineare Regression die Gradengleichung und zudem der Regressionskoeffizient (R) (vgl. Gleichung 5.1) ermittelt. Ist $R > 0.5$, erfolgt die Bestimmung der Henry-Konstante. Ist die Bedingung $R > 0.5$ nicht erfüllt oder sind nur zwei entsprechende Datenbankeinträge vorhanden, wird der Datenpunkt mit dem kleinsten Molanteil x_i zur Berechnung herangezogen. Damit kein fehlerhafter Messpunkt für die Berechnung der Henry-Konstante herangezogen wird, wird sichergestellt, dass dieser Punkt keine starke Abweichung zu den Datenpunkten in nächster Nähe aufweist.

Ist nur ein infrage kommender Datenbankeintrag in nächster Temperaturumgebung (wahlweise ± 5 K, ± 10 K, ± 25 K) vorhanden, so wird dieser für die weitere Berechnung verwendet.

In der Ergebnisliste wird hinter der jeweiligen binären Henry-Konstante in einem Kommentar aufgezeigt, auf welche Weise die Henry-Konstante bestimmt wurde (z. B.: Henry bestimmt mittels linearer Extrapolation oder Henry bestimmt mittels Einzelwert).

Nachdem für jedes der infrage kommenden Lösungsmittel mit jeweils einer der zu trennenden Komponenten (1 und 2) eine binäre Datensatzliste der berechneten Henry-

Konstanten erstellt wurde, werden diese, wie bereits bei der GLE-Datenbankrecherche beschrieben, zum Abgleich mit der ausgewählten Systemtemperatur weiterbearbeitet.

5.2.2.3 Datenquelle: PSRK

Anders als bei den o. a. Datenbankrecherchen, bei denen aus experimentellen Daten Henry-Konstanten bestimmt werden, beruht die Vorgehensweise zur Auswahl von Absorptionsmitteln mit Hilfe der PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung [52, 53] auf vorhergesagten Henry-Konstanten. Diese bietet sich besonders für die Vorhersage von überkritischen Komponenten an, wenn keine oder sehr wenige experimentelle Daten zur Verfügung stehen. Dabei beruht die Vorhersage der PSRK-Methode auf UNIFAC-Parametern und insbesondere bei Gasen zusätzlich auf direkt an die PSRK-Zustandsgleichung angepasste Parameter. Damit ist es möglich, bei einer genügend großen Anzahl an Parametern eine entsprechend große Zahl von Molekülen zur Auswahl eines geeigneten Absorptionsmittels heranzuziehen.

In zahlreichen Arbeiten (z. B. Horstmann *et al.* [55]) wurde die Qualität der mit PSRK-Zustandsgleichung vorhergesagten Daten nachgewiesen. Abbildung 5.4 zeigt einen Vergleich zwischen experimentellen Literaturdaten und mit PSRK vorhergesagten Henry-Konstanten für die Gase Methan (CH_4), Kohlendioxid (CO_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S) im Absorptionsmittel Methanol.

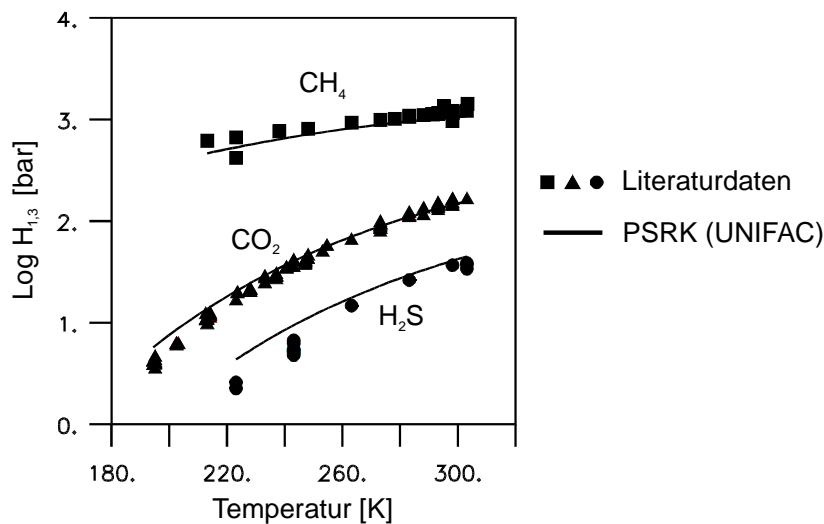


Abb. 5.4 Vergleich zwischen experimentellen Literaturdaten und mit PSRK vorhergesagten Henry-Konstanten der Gase CH_4 , CO_2 und H_2S im Absorptionsmittel Methanol

Für die dargestellten Systeme zeigt Abbildung 5.4, dass die mit der PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung vorausberechneten $H_{1,3}$ -Werte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Literaturdaten aufweisen. Hierdurch wird die Bedeutung der

PSRK-Methode als Vorhersagemodell bei der Suche nach geeigneten Absorptionsmitteln unterstrichen.

Die Auswahl der Absorptionsmittel erfolgt bei der Systemtemperatur über die vorhergesagten Henry-Konstanten. Aufgrund der großen Parametermatrix und Anzahl an kritischen Daten ist mit der PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung die Berechnung einer entsprechend großen Zahl von Systemen möglich (rd. 1 000 Komponenten). Um eine rechenintensive und damit zeitaufwendige Suche zu vermeiden, empfiehlt es sich, vor der eigentlichen Suche in der "Entrainer Preselection List" den Suchbereich für die Lösungsmittel einzugrenzen.

Als Ergebnis werden für jedes der infrage kommenden Lösungsmittel mit jeweils einer der zu trennenden Komponenten (1 und 2) die entsprechenden binären Henry-Konstanten in einer Datenliste abgelegt. Bei der PSRK-Methode erfolgt die Berechnung der Henry-Konstanten direkt bei der Systemtemperatur, so dass ein Abgleich, wie bei den anderen Datenbankrecherchen beschrieben, nicht notwendig ist.

Aus der binären Datenliste der GLE-Datenbank, HPV-Datenbank und PSRK-Methode wird aus den darin enthaltenen Henry-Konstanten anschließend der Trennfaktor bei unendlicher Verdünnung über die Gleichung (2.29) bestimmt:

$$\alpha_{12}^{\infty} \equiv \frac{H_{1,3}}{H_{2,3}} \quad (2.29)$$

- 1 = zu trennende Komponente 1
- 2 = zu trennende Komponente 2
- 3 = selektives Lösungsmittel

Dabei wird vom Programm die Henry-Konstante im Nenner ($H_{2,3}$) immer gleich dem Wert der Henry-Konstante des binären System der zu absorbierenden Komponente gesetzt.

Die Ergebnisse werden neben anderen Informationen in einer Liste dargestellt.

5.2.3 Ergebnisliste

Nach Beendigung der Datenbankrecherche werden in der Ergebnisliste eine Auswahl selektiver Lösungsmittel für das Trennproblem sowie weitere Informationen zum Lösungsmittel ausgegeben. Die Liste beinhaltet neben dem Trennfaktor (α_{12}^{∞}) und dem reziproken Wert des Trennfaktors ($1/\alpha_{12}^{\infty}$) die berechneten binären Henry-Konstanten und gleichzeitig weitere in der DDB [24] gespeicherte Größen, wie Oberflächen-

spannung, Viskosität, Dichte, Schmelzpunkt, Sättigungsdampfdruck und DDB-Codenummern.

Die Ergebnisliste kann nach unterschiedlichen Kriterien, wie Trennfaktor oder Reinstoffeigenschaften der Zusatzstoffe (Oberflächenspannung, Viskosität, Dichte, Schmelzpunkt, Sättigungsdampfdruck) sortiert werden.

Im Feld "Maximum Psat" kann der maximale Sättigungsdampfdruck, den ein Zusatzstoff haben soll, angegeben werden. Ein geringer Sättigungsdampfdruck ist von Interesse, damit zum einen eine spätere Aufarbeitung leichter erfolgen kann und zum anderen der Austrag des Zusatzstoffes mit dem gereinigten Gas gering bleibt. Der Wert für den Sättigungsdampfdruck wird mittels der im Vorfeld gewählten Dampfdruckgleichung bestimmt. Liegt die Systemtemperatur hierbei über den Gültigkeitsgrenzen der zugrunde gelegten Dampfdruckgleichung, wird auf den Wert des Sättigungsdampfdruckes extrapoliert und dieses in einem Kommentar hinter dem entsprechenden Eintrag angegeben.

Sind für die Absorptionsmittel keine Reinstoffdaten vorhanden, werden diese Lösungsmittel dennoch aufgeführt, jedoch an das Ende der Liste gestellt. Fehlende Reinstoffinformationen werden mit dem Kürzel n. a. (not available) versehen.

Es besteht weiter die Möglichkeit, mittels der Inkrementierung nach mod. UNIFAC (Do) (vgl. Kapitel 2.2.2) die selektiven Lösungsmittel in Stoffklassen einzuteilen. Das Programm gibt so einen Überblick, welche Stoffklasse sich bevorzugt für das gegebene Trennproblem anbietet. Die Stoffklassen, nach denen eingeteilt werden kann, sind:

- Alkane
- Aldehyde
- Alkohole
- Amide
- Aromaten
- Carbonsäuren
- Ester
- Ether
- Ketone
- Halogenierte Verbindungen
- Ungesättigte Verbindungen
- Wasser
- andere Komponenten
- Nicht inkrementierbare Komponenten

Eine zusätzliche Sortierung nach DDB-Codenummern ist dann empfehlenswert, wenn ein Vergleich verschiedener Ausgabenlisten erfolgen soll, da so die einzelnen Zusatzstoffe in der jeweiligen Liste schnell wiedergefunden werden können.

Neben den Reinstoffdaten werden die zur Berechnung des Trennfaktors verwendeten binären Henry-Konstanten (in bar) und die Temperatur, auf die sich diese beziehen, aufgeführt. Es besteht zudem die Möglichkeit in der Ergebnisliste den maximalen $H_{2,3}$ -Wert, der auch ein Maß für die Löslichkeit ist, anzugeben. Damit kann die minimale Löslichkeit und damit eine entsprechende Kapazität der zu absorbierenden

Komponente (2) im Absorptionsmittel (3) angegeben werden. Hierdurch werden Absorptionsmittel aus der Liste eliminiert, die entsprechend geringere Werte als den gewünschten Minimalwert aufweisen.

In der Ergebnisliste können zudem die Toleranzgrenzen erweitert werden, indem die Differenz zur ausgewählten Systemtemperatur im Bereich von ± 5 K, ± 10 K und ± 25 K variiert wird. Dies hat den Vorteil, dass für ein Lösungsmittel mit geringer Datenbasis ein größerer Temperaturbereich für die Suche herangezogen werden kann. Nachteilig ist allerdings, dass die Genauigkeit, bezogen auf die Systemtemperatur, entsprechend abnimmt.

Zur besseren Übersicht besteht zudem die Möglichkeit, einzelne Eigenschaften des Zusatzstoffes auszublenden.

5.3 Ergebnisse der Auswahl selektiver Absorptionsmittel mittels des modifizierten Programmpakets

Um die Zuverlässigkeit des neu implementierten Programmteils zu unterstreichen, wird im Folgenden die Suche von Absorptionsmitteln für einige typische Trennprobleme dargestellt.

Zu einem der wichtigsten Absorptionsprozesse in der Industrie gehört die Abtrennung von sauren Gasen (H_2S und CO_2) aus Erdgas (CH_4). In der Praxis kommen zur Abtrennung von H_2S und CO_2 unterschiedliche Absorptionsmittel zum Einsatz. So werden die sauren Komponenten aus dem Erdgas beim Rectisol-Verfahren mittels des Absorptionsmittels Methanol entfernt. Bei der Purisol-Wäsche wird *N*-Methylpyrrolidon (NMP), beim Selexol-Verfahren Glykolether (1,2-Ethandiol) und beim Sulfinol-Verfahren Sulfolan verwendet.

Mittels des Programms "Entrainer Selection" wird für dieses Trennproblem zunächst die Absorptionsmittelsuche der binären Systeme $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ und CO_2/CH_4 unter Verwendung unterschiedlicher Datenquellen (HPV, GLE und PSRK) durchgeführt. Der anschließende Vergleich der erhaltenen Ergebnislisten führt dann zu geeigneten Absorptionsmitteln für das gegebene ternäre Trennproblem.

Tabelle 5.2 zeigt das Ergebnis der Suche für die Trennung H_2S von CH_4 bei 298.15 K unter Verwendung der HPV-Datenbank. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden einige Eigenschaften der Absorptionsmittel (Schmelzpunkt, Sättigungsdampfdruck des Lösungsmittels, Viskosität, Oberflächenspannung und Dichte) nicht mit aufgeführt. Zusätzlich wurden Lösungsmittel mit Sättigungsdampfdrücken über 20 kPa ausgeschlossen und der minimale Trennfaktor auf 10 voreingestellt.

Tab. 5.2 Ergebnis der Absorptionsmittelsuche für die Trennung H₂S von CH₄ bei 298.15 K unter Verwendung der HPV-Datenbank.

[CH ₄] Methan (1) [H ₂ S] Schwefelwasserstoff (2)* Systemtemperatur: 298.15 K				
DDB Nr.	Absorptionsmittel (3)	α_{12}^{∞}	$H_{1,3}$ bei T [K]	$H_{2,3}$ bei T [K]
284	N-Methyl-2-pyrrolidon	173.371	955.50 (298.15)	5.51 (298.15)
443	Triethylenglykol	154.413	1820.14 (298.15)	11.79 (298.15)
542	Sulfolan**	147.551	2101.03 (298.15)	14.24 (298.15)
463	Diethylenglykol	142.132	2649.74 (298.15)	18.64 (298.15)
8	1,2-Ethandiol	77.589	6550.50 (298.15)	84.43 (298.15)
174	Wasser	73.165	38925.62 (298.15)	532.03 (298.15)
84	Essigsäure	49.372	1719.66 (298.15)	34.83 (298.15)
728	Propylencarbonat	32.112	707.31 (298.15)	22.03 (298.15)
110	Methanol	29.186	1171.32 (298.15)	40.13 (298.15)

Anforderungen an das Absorptionsmittel:

- minimaler Trennfaktor α_{12}^{∞} bzw. α_{21}^{∞} : 10
- maximaler Sättigungsdampfdruck: 20 kPa
- maximale Viskosität 5 mPa s
- maximaler Schmelzpunkt 302 K

* Gas, das absorbiert werden soll
** Schmelzpunkt oberhalb der Systemtemperatur

In der Tabelle 5.2 sind die Absorptionsmittel nach Trennfaktoren (vgl. Gleichung 2.29) geordnet, wobei sich der Wert auf die Temperaturen der Henry-Konstanten bezieht. Als Absorptionsmittel mit dem besten Trennfaktor gibt das Programm das in der Praxis im Purisol-Verfahren eingesetzte NMP an. Zudem sind weitere, ebenfalls in der Industrie verwendete, selektive Lösungsmittel für das Trennproblem aufgeführt. Zur Vollständigkeit ist auch das Sulfolan (DDB-Nr. 542) in der Liste enthalten, obwohl dieses aufgrund des hohen Schmelzpunktes (301.65 K) bei der gegebenen Systemtemperatur nicht einsetzbar ist. Durch Veränderung der maximal zulässigen Schmelztemperatur des Absorptionsmittels in der "Entrainer Preselection List" kann dieses jedoch ausgeblendet werden.

In der Ergebnisliste sollte nicht nur der Trennfaktor Berücksichtigung finden, sondern auch die Henry-Konstante. Grundsätzlich sind für die Trennung große Henry-Konstanten für das nicht zu absorbierende Gas (CH₄) vorteilhaft, da sehr wenig Gas im Absorptionsmittel gelöst wird und so das nicht zu absorbierende Gas nahezu komplett abgetrennt werden kann. Im Gegensatz hierzu sollte das zu absorbierende Gas (H₂S) geringe Henry-Konstanten besitzen, damit nur geringe Absorptionsmittelmengen im

Kreislauf geführt werden müssen. Für das Absorptionsmittel Wasser ist zu erkennen, dass trotz des ungünstigen Wertes für die Henry-Konstante des zu lösenden Gases ($H_{2,3}$) ein entsprechend guter Trennfaktor aufgrund des sehr hohen Wertes für die Henry-Konstante des nicht zu absorbierenden Gases ($H_{1,3}$) vorliegt.

Für die Trennung CO_2 von CH_4 bei 298.15 K zeigt Tabelle 5.3 das Ergebnis der Absorptionssuche unter Verwendung der GLE-Datenbank. Nicht mit aufgeführt wurden die bereits o. g. Eigenschaften der Absorptionsmittel. Darüber hinaus wurden Lösungsmittel mit Sättigungsdampfdrücken über 20 kPa ausgeschlossen und der minimale Trennfaktor auf 7.7 voreingestellt.

Tab. 5.3 Ergebnis der Absorptionsmittelsuche für die Trennung CO_2 von CH_4 bei 298.15 K unter Verwendung der GLE-Datenbank.

[CH ₄] Methan (1) [CO ₂] Kohlendioxid (2)* Systemtemperatur: 298.15 K				
DDB Nr.	Absorptionsmittel (3)	α_{12}^∞	$H_{1,3}$ bei T [K]	$H_{2,3}$ bei T [K]
542	Sulfolan**	26.639	2173.17 (298.15)	81.58 (298.15)
174	Wasser	23.370	39966.17 (298.15)	1710.14 (298.15)
151	Dimethylsulfoxid	23.276	2549.67 (298.15)	109.50 (298.15)
8	1,2-Ethandiol	18.396	6243.48 (298.15)	339.40 (298.15)
284	N-Methyl-2-pyrrolidon	16.159	1053.34 (298.15)	65.19 (298.15)
75	1,4-Dioxan	16.110	736.98 (298.15)	45.75 (298.15)
72	N,N-Dimethylformamid	14.903	1021.16 (298.15)	68.52 (298.15)
728	Propylencarbonat	14.237	1166.73 (298.15)	81.95 (298.15)
463	Diethylenglykol	12.682	2163.67 (298.15)	170.60 (298.15)
241	Cyclopentanon	11.269	697.18 (298.15)	61.87 (298.15)
144	Pyridin	10.094	880.80 (298.15)	87.26 (298.15)
1086	2,2,2-Trifluorethanol	9.885	862.43 (298.15)	87.25 (298.15)
21	Ethylacetat	9.870	460.63 (298.15)	46.67 (298.15)
40	2-Butanon	9.552	465.76 (298.15)	48.76 (298.15)
250	Cyclohexanon	9.533	624.78 (298.15)	65.54 (298.15)
1317	Cyclopentanon	9.216	588.54 (298.15)	63.86 (298.15)
17	Anilin	7.907	1600.93 (298.15)	202.48 (298.15)
137	2-Pentanon	7.867	392.50 (298.15)	49.89 (298.15)
110	Methanol	7.792	1209.18 (298.15)	155.18 (298.15)

Anforderungen an das Absorptionsmittel:

- minimaler Trennfaktor α_{12}^∞ bzw. α_{21}^∞ : 7.7
- maximaler Sättigungsdampfdruck: 20 kPa
- maximale Viskosität 5 mPa s
- maximaler Schmelzpunkt 302 K

* Gas, das absorbiert werden soll
** Schmelzpunkt oberhalb der Systemtemperatur

Bei dieser Absorptionsmittelsuche werden vom Programm wiederum die bereits in der Industrie verwendeten Lösungsmittel als Absorptionsmittel gefunden.

Das an erster Stelle aufgeführte Sulfolan (DDB-Nr. 542) ist, wie zuvor beschrieben, aufgrund des Schmelzpunktes oberhalb der Systemtemperatur nicht einsetzbar, wird jedoch zur Vollständigkeit mit aufgeführt. Trotz des guten Trennfaktors ist Wasser aufgrund des großen $H_{2,3}$ und der damit verbundenen geringen Kapazität des zu absorbierenden Gases kein ideales Absorptionsmittel für dieses Trennproblem. Durch Veränderung des minimal zulässigen $H_{2,3}$ -Wertes in der "Entrainer Preselection List" können solche Absorptionsmittel ausgeblendet werden.

Um das ideale Absorptionsmittel für das ternäre Trennproblem ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$) zu erhalten, müssen die beiden Ergebnislisten für die binären Systeme miteinander verglichen werden. Hierbei sollten die in Kapitel 2.4 vorgestellten Kriterien zur Auswahl selektiver Zusatzstoff zusätzlich berücksichtigt werden. Der Vergleich der Datenbankrecherche zeigt, dass Sulfolan das geeignetste Absorptionsmittel für das o. a. Trennproblem bei der gegebenen Systemtemperatur ist. Aufgrund des Schmelzpunktes (301.65 K) ist dieses jedoch bei der gegebenen Systemtemperatur (298.15 K), wie bereits erwähnt, nicht einsetzbar, so dass die Recherche NMP als das geeignetste Absorptionsmittel ergibt.

Ein vollständiger Vergleich sämtlicher in den Tabellen 5.2 - 5.3 aufgeführten Lösungsmitteln ist aufgrund fehlender Datenbasis nicht möglich (z. B. Triethylenglykol).

Wesentlich für die Auswahl des Absorptionsmittels ist zudem der Einfluss der Temperatur, da bei geringeren Temperaturen die Löslichkeit der Gase i. d. R ansteigt und damit die Trennung verbessert wird. Beispielsweise wird das im Rectisol-Verfahren verwendete Methanol bei der Trennung CO_2 von CH_4 nicht unter den ersten zehn Lösungsmitteln in Tabelle 5.3 (Systemtemperatur 298.15 K) aufgeführt. Es ist jedoch wegen seines niedrigen Gefrierpunktes und seiner geringen Zähigkeit für Anwendungen bei tiefen Temperaturen ideal. Bei diesen Temperaturen (beispielsweise 243.15 K) löst Methanol ein Vielfaches mehr an CO_2 als dies Wasser bei 298.15 K vermag [51].

Ein weiterer Vorteil der Temperatursenkung ist, dass der Sättigungsdampfdruck des Methanols und damit der Lösungsmittelaustrag, der ein wichtiges Kriterium für die Auswahl selektiver Lösungsmittel ist, entscheidend verringert wird.

In Tabelle 5.4 ist für das Ergebnis der Absorptionsmittelsuche für die Trennung CO_2 von CH_4 bei 243.15 K unter Verwendung der GLE-Datenbank dargestellt.

Tab. 5.4 Ergebnis der Absorptionsmittelsuche für die Trennung CO₂ von CH₄ bei 243.15 K unter Verwendung der GLE-Datenbank.

[CH ₄] Methan (1)				
[CO ₂] Kohlendioxid (2)*				
Systemtemperatur: 243.15 K				
DDB Nr.	Absorptionsmittel (3)	α_{12}^{∞}	$H_{1,3}$ bei T [K]	$H_{2,3}$ bei T [K]
72	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	63.318	855.51 (243.15)	13.51 (243.15)
4	Aceton	40.982	438.95 (243.15)	10.71 (243.15)
137	2-Pentanon	36.386	331.24 (243.15)	9.10 (243.15)
285	3-Pentanon	27.031	291.12 (243.15)	10.77 (243.15)
40	2-Butanon	22.144	317.64 (243.15)	14.34 (243.15)
110	Methanol	22.001	763.22 (243.15)	34.69 (243.15)
Anforderungen an das Absorptionsmittel:				
<ul style="list-style-type: none"> • minimaler Trennfaktor α_{12}^{∞} bzw. α_{21}^{∞}: 20 • maximaler Sättigungsdampfdruck: 10 kPa • maximale Viskosität 5 mPa s • maximaler Schmelzpunkt 243 K 				
* Gas, das absorbiert werden soll				

Beim Methanol kann durch die Temperatursenkung von 298.15 K auf 243.15 K die Löslichkeit des CO₂ in Methanol so verbessert werden, dass ein Vielfaches an CO₂ absorbiert wird. Zu erkennen ist dies auch direkt aus dem Abfall der Henry-Konstanten für das binäre System CO₂/Methanol ($H_{2,3}$) (vgl. Tabellen 5.3 und 5.4). Das hat zur Folge, dass der Trennfaktor durch die Temperaturänderung von 7.8 auf 22 erhöht wird. Daneben verringert sich durch die Temperatursenkung der Sättigungsdampfdruck (16.91 kPa → 0.46 kPa), wodurch ein etwaiger Austrag des Absorptionsmittels aus der Absorptionskolonne entscheidend reduziert wird.

Eine Datenbankrecherche bei der alternativ zur GLE-Datenbank die HPV-Datenbank herangezogen wurde, führt zu vergleichbaren Henry-Konstanten und damit zu einem ähnlichen Trennfaktor ($\alpha_{12}^{\infty} = 21.6$).

Neben der Datenbankrecherche ist auch die modellunterstützte Absorptionsmittelsuche mittel der vorhersagenden PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung [52, 53] möglich (vgl. Kapitel 5.2.2.3). Beispielhaft wird für das ternäre Trennproblem CO₂/H₂S/CH₄ eine Suche nach Absorptionsmitteln mit dem PSRK-Modell bei zwei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Hierbei wird aus Gründen der Übersichtlichkeit lediglich das Ergebnis der Absorptionsmittelsuche für Methanol und nicht die vollständige Ergebnisliste wiedergegeben.

Tab. 5.5 Ergebnis der Absorptionsmittelsuche mittels der PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung für Methanol bei zwei unterschiedlichen Temperaturen

Absorptionsmittel: Methanol (3)			
Trennproblem:	α_{12}^{∞}	$H_{1,3}$ bei T [K]	$H_{2,3}$ bei T [K]
CH ₄ (1)/H ₂ S(2)*	25.802	1047.89 (298.15)	40.61 (298.15)
	71.611	675.74 (243.15)	9.44 (243.15)
CH ₄ (1)/CO ₂ (2)*	16.737	675.74 (243.15)	40.37 (243.15)
	7.250	1047.89 (298.15)	144.54 (298.15)
* Gas, das absorbiert werden soll			

Ein Vergleich der Ergebnisse für Methanol der Tabellen 5.2 bis 5.5 zeigt, dass die mit der PSRK-Methode bestimmten Henry-Konstanten und damit berechneten Trennfaktoren für diese Systeme eine gute Übereinstimmung aufweisen, wobei die Übereinstimmung bei niedrigeren Temperaturen geringer als bei höheren Temperaturen ist. Dies bestätigt den bereits in Abbildung 5.4 dargestellten Vergleich zwischen experimentellen Literaturdaten und mittels PSRK vorhergesagten Henry-Konstanten der Gase CH₄, CO₂ und H₂S im Absorptionsmittel Methanol.

Neben der Reinigung (z. B: von Erdgas) sind die Rückgewinnung bzw. Wiederverwertung von Stoffen aus Abluft- und Abgasströmen weitere wichtige Absorptionsprozesse. Beispielsweise ist die Abtrennung von CO₂, SO₂, HCl und NO_x aus Abgasen im Rahmen des Umweltschutzes wichtig.

In Tabelle 5.6 ist das Ergebnis der Absorptionsmittelsuche für die Trennung von HCl aus der Abluft bei 303.15 K dargestellt. Um die Abluft zu charakterisieren wird Stickstoff (N₂) herangezogen, da dieses zu 78 % in der Luft enthalten ist.

Tab. 5.6 Ergebnis der Absorptionsmittelsuche für die Trennung HCl von N₂ bei 303.15 K unter Verwendung der GLE-Datenbank

[N ₂] Stickstoff (1) [HCl] Chlorwasserstoff (2)* Systemtemperatur: 303.15 K				
DDB Nr.	Absorptionsmittel (3)	α_{12}^{∞}	$H_{1,3}$ bei T [K]	$H_{2,3}$ bei T [K]
174	Wasser	26924.3	91706 (303.15)	3.41 (303.15)
8	1,2-Ethandiol	11979.0	28980 (303.15)	2.42 (303.15)
72	N,N-Dimethylformamid	4868.58	7337.80 (298.15)	1.51 (298.15)
110	Methanol	1874.45	4078.97 (303.15)	2.18 (303.15)
11	Ethanol	1338.99	2914.06 (303.15)	2.18 (303.15)
75	1,4-Dioxan	1194.04	2982.16 (303.15)	2.50 (303.15)
140	1-Propanol	1100.23	2498.42 (303.15)	2.27 (303.15)
95	2-Propanol	1071.19	2244.15 (303.15)	2.10 (303.15)
22	2-Butanol	1003.15	2143.52 (303.15)	2.14 (303.15)
39	1-Butanol	953.579	2182.90 (303.15)	2.29 (303.15)
120	2-Methyl-1-propanol	915.931	2077.65 (303.15)	2.27 (303.15)
136	1-Pentanol	864.857	1938.55 (298.15)	2.24 (298.15)
296	1-Hexanol	833.558	1757.82 (298.15)	2.11 (298.15)
159	Tetrahydrofuran	815.596	1866.90 (303.15)	2.29 (303.15)

Anforderungen an das Absorptionsmittel:

- minimaler Trennfaktor α_{12}^{∞} bzw. α_{21}^{∞} : 800
- maximale Temperaturdifferenz zur Systemtemperatur ± 5 K
- maximaler Sättigungsdampfdruck: 30 kPa
- maximale Viskosität 5 mPa s
- maximaler Schmelzpunkt 302 K

* Gas, das absorbiert werden soll

Aufgrund der extrem guten Löslichkeit des HCl (vgl. $H_{2,3}$) und der sehr geringen Löslichkeit des N₂ (vgl. $H_{1,3}$) in den, in der Tabelle aufgeführten, Absorptionsmitteln, ergeben sich die verhältnismäßig hohen Trennfaktoren.

Das Absorptionsmittel mit dem besten Trennfaktor ist Wasser, das bereits vor fast 150 Jahren für die Vermeidung der bei der Glaubersalzherstellung entstehenden HCl-Emissionen eingesetzt wurde. Die dabei entstehende Salzsäure kann anschließend weiter verwendet werden.

Zudem geht aus Tabelle 5.6 hervor, dass eine Vielzahl von Alkoholen als Absorptionsmittel für die Trennung von HCl aus dem Abgasstrom gefunden werden.

Allgemein ist festzustellen, dass die in Tabelle 5.6 aufgeführten Absorptionsmittel ähnlich gute Löslichkeiten für HCl aufweisen. Die unterschiedlichen Trennfaktoren resultieren lediglich aus den unterschiedlichen Löslichkeiten des N₂ in den Absorptionsmitteln.

Zusammenfassend wurde das bereits in den Arbeiten von Möllmann [100] und Gruber [43] vorgestellte Programmpaket "Entrainer Selection" modifiziert und um ein weiteres wichtiges Trennverfahren, die Absorption, erweitert. Gezeigt wurde, dass mit dem neu implementierten Programmteil die zuverlässige Bestimmung geeigneter Absorptionsmittel für unterschiedliche Trennprobleme mittels verschiedener Datenquellen möglich ist. Damit dies für die HPV-Datenbank möglich war, wurde eine Rechenroutine in das Programm eingefügt, die die Henry-Konstanten aus den vorhandenen experimentellen Daten bestimmt.

Darüber hinaus wurde durch die Modifizierung der Programmoberfläche die Vorauswahl von selektiven Lösungsmitteln durch die "Entrainer Preselection List" ermöglicht und damit die Anwenderfreundlichkeit verbessert.

6 Zusammenfassung

Das zentrale Ziel der Arbeit, Lösungsmittel zu finden, die eine deutliche Verbesserung der Selektivität bei bisher realisierten Trennprozessen bewirken, wurde erreicht, indem unterschiedliche Lösungsmittel systematisch untersucht wurden. In diesem Zusammenhang wurde die Selektivität mit Hilfe von Grenzaktivitätskoeffizienten abgeschätzt, deren Bestimmung mit einer Vielzahl von Methoden möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurden umfangreiche Messungen der Grenzaktivitätskoeffizienten sowohl mit der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) als auch mit der Dilutor-Technik durchgeführt.

Bei den Untersuchungen mittels der GLC wurden zwei unterschiedlich konfigurierte Anlagen eingesetzt, zum einen eine Anlage in der Arbeitsgruppe von Prof. Gmehling (Oldenburg) und zum anderen eine Anlage in der Arbeitsgruppe von Prof. Letcher (Durban/Südafrika). Insgesamt wurden mit diesen Anlagen 34 verschiedene Solute in fünf Lösungsmitteln bestimmt.

Darüber hinaus wurden Messungen an einer Dilutor-Anlage durchgeführt, die bereits während der Diplomarbeit des Autors [70] in der Arbeitsgruppe von Prof. Gmehling installiert wurde. In dieser Arbeit zeigte sich, dass diese Technik ein ideales Instrument zur Messung von Grenzaktivitätskoeffizienten sowohl von Lösungsmitteln als auch von Lösungsmittelgemischen ist. Um diese Anlage jedoch optimal zur systematischen Untersuchung einsetzen zu können, wurden zunächst umfangreiche Modifizierungen durchgeführt. Hierdurch konnte neben einer Vereinfachung und Verbesserung der Analyse zusätzlich der Anwendungsbereich der Anlage erweitert werden. In diesem Zusammenhang wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung von LLE im verdünnten Bereich entwickelt, mittels dessen Messungen von Dodecamethylcyclohexasiloxan (DMCHS), Octamethylcyclotetrasiloxan (OMCTS), 2-Ethyl-1-hexanol und Acrylsäure-2-ethylhexylester in Wasser sowie Messungen von Wasser in DMCHS, OMCTS und Toluol durchgeführt wurden.

Im Rahmen der Arbeit wurden mit der modifizierten Dilutor-Anlage systematisch 39 Solute in 16 Lösungsmitteln und in acht unterschiedlich konzentrierten Lösungsmittelgemischen untersucht.

Insgesamt konnten mit beiden Methoden 1 560 neue Messpunkte bestimmt werden, die die Datenbasis für γ^∞ der Dortmunder Datenbank erweitern. Zusätzliche Messungen unterstreichen die gute Reproduzierbarkeit der Messpunkte. Zudem wurden die gemessenen γ^∞ -Daten durch einen Vergleich mit Exzessenthalpie- und Literaturdaten bestätigt. Darüber hinaus konnte auch eine gute Übereinstimmung zwischen

experimentellen γ^∞ -Daten und vorausberechneten Daten, beispielsweise mit mod. UNIFAC (Do), beobachtet werden.

Bereits in der Diplomarbeit des Autors wurden erste Messungen mit *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) sowie NMP-Wassergemischen vorgestellt. Aufgrund der Modifizierung der Dilutor-Anlage konnte die systematische Untersuchung vervollständigt und gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft werden. Um den Einfluss der unterschiedlichen Alkylierung am Pyrrolidonring auf γ^∞ und damit die Selektivität bewerten zu können, wurden mittels der GLC-Anlage (Durban) zusätzlich *N*-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP) und 1,5-Dimethyl-2-pyrrolidon (DMP) untersucht. Im Ergebnis zeigte sich, dass weder NEP noch DMP zu einer Verbesserung der Selektivität im Vergleich zum NMP führten. Eine Selektivitätserhöhung konnte jedoch durch den Zusatz von Wasser festgestellt werden.

Dieser Einfluss des Wassers auf die Selektivität fand sich auch bei den Messungen mit dem ebenso wie das NMP in der Praxis großtechnisch eingesetzten *N*-Formylmorpholin (NFM) wieder.

Neben der Zugabe von Wasser konnte im Rahmen der Arbeit gezeigt werden, dass ebenfalls die Zugabe von Salzen den Grenzaktivitätskoeffizienten stark beeinflusst. Untersucht wurden hierbei verschiedene Alkohole in reinem Wasser und in unterschiedlich konzentrierten wässrigen Elektrolytlösungen mit Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Lithiumchlorid sowie in Ethylenglykol/Kaliumacetat-Lösungen. Zusätzlich wurde das Verhalten des Grenzaktivitätskoeffizienten von Wasser in unterschiedlich konzentrierten 1-Propanol/Lithiumchlorid-Lösungen gemessen. Grundsätzlich konnte bei den Messungen ein Aussalzeffekt bezüglich des Alkohols und ein Einsalzeffekt bezüglich des Wassers beobachtet werden. Auch der Einfluss der Ionengröße der untersuchten Systeme auf den Grenzaktivitätskoeffizienten konnte gezeigt werden.

Als nächstes wurde unter dem Aspekt der Selektivität der Einfluss verschiedener Solute auf Perfluordecalin untersucht. In diesem Zusammenhang konnte keine Verbesserung der Selektivität im Vergleich zu bereits in der Praxis eingesetzten Lösungsmitteln gefunden werden. Zudem erfolgten weiterführende Messungen an unterschiedlichen Perfluorkohlenwasserstoffen in diesem Fall als hochverdünnte Komponente in den Lösungsmitteln Perfluordecalin, Decalin und Benzol. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde unter anderem der Einfluss der Perfluorierung auf den Grenzaktivitätskoeffizienten betrachtet.

Abschließend wurde eine neue Klasse von nicht-molekularen, ionischen Lösungsmitteln im Hinblick auf die Selektivität in die systematische Untersuchung selektiver Lösungsmittel einbezogen. Um den Einfluss der verschiedenen Kationen und Anionen

der ionischen Flüssigkeiten auf γ^∞ und damit die Selektivität bewerten zu können, wurden Messungen von Methyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid, 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid und 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfat durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass mit den ionischen Flüssigkeiten ein neues selektives Lösungsmittel zur Verfügung steht, mit dem eine deutliche Verbesserung der Selektivität im Hinblick auf in der Praxis auftretenden Trennprobleme erreicht werden kann. Dabei konnte im Vergleich zum technisch eingesetzten NMP eine deutliche Selektivitätserhöhungen von $> 160\%$ beobachtet werden. Untermauert wurde die bei den γ^∞ -Messungen beobachtete deutliche Selektivitätssteigerung durch Messungen mit der GLC (Oldenburg) und mit gemessenen Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsdaten. Im Zuge der experimentellen Untersuchungen zeigte sich, dass der Einsatz ionischer Flüssigkeiten bei den Trennprozessen, wie der extraktiven Rektifikation und der Extraktion, zu einer Vielzahl von Vorteilen führt. Für die extraktive Rektifikation wurde dies durch die Berechnungen mittels Aspen Plus unterstrichen.

Zusammenfassend zeigen die experimentellen Ergebnisse, dass mittels der modifizierten Dilutor-Anlage nicht nur eine Selektivitätssteigerung der in der Praxis bereits verwendeten Lösungsmittel (z. B. NMP, NFM) durch Zusatz von Wasser erzielt werden kann, sondern mit den ionischen Flüssigkeiten auch ein Lösungsmittel gefunden wurde, das eine deutliche Verbesserung der Selektivität im Vergleich mit den durch den Einsatz von Wasser optimierten Lösungsmitteln aufweist.

Der zweite Teil der Arbeit bestand darin, ein Programm für die Auswahl von Absorptionsmitteln zu entwickeln und in das bereits in den Arbeiten von Möllmann [100] und Gruber [43] vorgestellte Programmpaket "Entrainer Selection" zu integrieren. Nunmehr steht ein neuer Programmteil zur Verfügung, der eine zuverlässige Suche nach potentiellen selektiven Lösungsmitteln zur Trennung binärer Systeme durch Absorption ermöglicht.

Um die Trennleistung der Absorptionsmittel in Bezug auf ein Trennproblem abzuschätzen, wird der Trennfaktor bei unendlicher Verdünnung, der mittels binärer Henry-Konstanten bestimmt wird, als Maß herangezogen. Die Henry-Konstanten werden aus den umfangreichen experimentellen Informationen der Dortmunder Datenbank [24], insbesondere Gas-Flüssig-Phasengleichgewichtsdaten und Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsdaten niedrig siedender Verbindungen, ermittelt. Da nicht jede Datenquelle direkt Henry-Konstanten im Rahmen der Datenbankrecherche liefert,

wurde eine Rechenroutine in das Programm implementiert, die mittels PxT -Daten die benötigten Henry-Konstanten aus den experimentellen Daten umrechnet. Neben der Datenbankrecherche besteht die Möglichkeit die PSRK-Gruppenbeitragszustandsgleichung [52, 53] zur Bestimmung der Henry-Konstanten heranzuziehen. Im Anschluss liefert das Programm eine Ergebnisliste selektiver Lösungsmittel für das jeweilige Trennproblem sowie weitere Informationen zum Lösungsmittel. Diese Liste kann nachträglich nach verschiedenen Kriterien sortiert werden.

Zur Überprüfung des im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Programmteils, wurde die Suche von Absorptionsmitteln für unterschiedliche Trennprobleme durchgeführt. Hierbei bestätigten die Ergebnisse die Zuverlässigkeit des Programms zur Auswahl selektiver Absorptionsmittel.

Darüber hinaus wurde die Programmoberfläche des bestehenden Programmpakets "Entrainer Selection" modifiziert, in dem die Vorauswahl von selektiven Lösungsmitteln durch die "Entrainer Preselection List" ergänzt und damit die Anwenderfreundlichkeit verbessert wurde.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Abraham M.H., Whiting G.S., Fuchs R., Chabers E.J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 291 (1990)
- [2] Abrams D.S., Prausnitz J.M., *AIChE J.* **21**, 116 (1975)
- [3] Ahlers J., Gmehling J., *Fluid Phase Equilibria*, **191**, 177 (2001)
- [4] Alessi P., Fermeglia M., Kikic I., *Fluid Phase Equilib.* **29**, 249 (1986)
- [5] Alessi P., Kikic I., *Gazz. Chim. Ital.* **104**, 739 (1974)
- [6] Antoine M.C., *Ann. Chim.* **22**, 281 (1891)
- [7] Arancibia E.L., Catoggio J.A., *J. Chromatogr.* **197**, 135 (1980)
- [8] Aspen Plus[®] Version 10.2.1, Aspen Technology Inc., Cambridge MA, USA (2001)
- [9] Bastos J.C., Soares M.E., Medina A.G., *Ind. Eng. Chem. Res.* **24**, 420 (1985)
- [10] Belfer A.J., *Neftekhamija* **12**(3), 435 (1972)
- [11] Berezkin V.G., *J. Chromatogr.* **159**, 359 (1978)
- [12] Blanchard L.A., Gu Z., Brennecke J.F., *J. Phys. Chem. B* **105**, 2437 (2001)
- [13] Bondi A., "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, New York (1968)
- [14] Chen H., Wagner J., *J. Chem. Eng. Data* **39**, 475 (1994)
- [15] Christensen C., Gmehling J., Rasmussen P., Weidlich U., Holderbaum T., "Heats of Mixing Data Collection", Dechema Chemistry Data Series Vol. III, Part 1, Frankfurt/Main (1984)
- [16] Conder J.R., Young C.L., "Physicochemical Measurement by Gas Chromatography", John Wiley & Sons, New York (1978)
- [17] Cooling M.R., Khalfaoui B., Newsham D.M.T., *Fluid Phase Equilib.* **81**, 217 (1992)
- [18] Dallinga L., Schwerpunktpraktikum, Universität Oldenburg (1990)
- [19] Dallinga L., Schiller M., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* **38**, 147 (1993)
- [20] Daubert T.E., Danner R.P., "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds", AIChE, New York (1985)
- [21] Debye P., Hückel E., *Physik. Z.* **24**, 185 (1923)
- [22] Deutsche Patentschrift: Gmehling J., Krummen M., Daten-Nummer: 101 54 052.3 Oldenburg (November 2001)
- [23] Dohnal V., Horakova I., *Fluid Phase Equilib.* **68**, 173 (1991)
- [24] Dortmunder Datenbank, Oldenburg (2002)
- [25] Duhem P., Vidal J., *Fluid Phase Equilib.* **2**, 231 (1978)
- [26] Eckert C.A., Sherman S.R., *Fluid Phase Equilib.* **116**, 333 (1996)
- [27] Endler I., Dissertation, Technische Hochschule Leuna-Merseburg (1983)

- [28] Fischer K., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* **39**, 309 (1994)
- [29] Fischer K., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.* **119**, 113 (1996)
- [30] Fischer K., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.* **121**, 185 (1996)
- [31] Fischer K., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* im Druck (2002)
- [32] Fowles I.A., Scott R.P.W., *J. Chromatog.* **11**, 1 (1963)
- [33] Fredenslund A., Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC", Elsevier, Amsterdam, (1977)
- [34] Friese T., Ulbig P., Schulz S., Wagner K., *J. Chem. Eng. Data* **44**, 701 (1999)
- [35] Gautreaux M.F., Coates J., *AIChE J.* **1**, 496 (1955)
- [36] Gierycz P., Rogalski M., Malanowski S., *Fluid Phase Equilib.*, **22**, 107 (1985)
- [37] Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* **38**, 143 (1993)
- [38] Gmehling J., *Chem.-Ing.-Tech.* **66**, 792 (1994)
- [39] Gmehling J., Brehm A., "Grundoperationen", Thieme-Verlag, Stuttgart (1996)
- [40] Gmehling J., Kolbe B., "Thermodynamik", VCH-Verlag, Weinheim (1992)
- [41] Gmehling J., Li J., Schiller M., *Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, 178 (1993)
- [42] Gmehling J., Meents B., *Int. Data Series, Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 153 (1992)
- [43] Gruber D., Dissertation, Universität Oldenburg (1999)
- [44] Gruber D., Krummen M., Gmehling J., *Chem.-Ing.-Tech.* **71**, 503 (1999)
- [45] Gruber D., Krummen M., Gmehling J., *Chem. Eng. Technol.* **22**, 827 (1999)
- [46] Gruber, D., Topphoff M., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* **43**, 935 (1998)
- [47] Grushova E.I., *Zh. Fiz. Khim.*, **63**, 1678 (1989)
- [48] Hála E., Wichterle J., *Ind. Eng. Chem., Fundam.* **2**, 155 (1963)
- [49] Hampe M.J., *Chem.-Ing.-Tech.* **57**, 669 (1985)
- [50] Hansen H.K., Rasmussen P., Fredenslund A., Schiller M., Gmehling J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2352 (1991)
- [51] Hochgesand G., *Chem. Ing. Tech.* **40**, 432 (1968)
- [52] Holderbaum T., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.* **70**, 251 (1991)
- [53] Holderbaum T., VDI-Forschungsbericht Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 243, VDI-Verlag, Düsseldorf (1991)
- [54] Hollemann A.F., Wiberg E., "Lehrbuch der Anorganischen Chemie", de Gruyter, Berlin (1995)
- [55] Horstmann S., Fischer K., Gmehling J., *Chem. Eng. Commun.* im Druck (2002)
- [56] Horvarth C., Melander W., *J. Chromatogr. Sci.* **15**, 393 (1977)
- [57] Hovorka S., Dohnal V., *J. Chem. Eng. Data* **42**, 924 (1997)
- [58] Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wehner K., Bittrich H.J., "Data of Selective Solvents", VEB Berlin (1989)

- [59] Hradetzky G., Wobst M., Vopel H., Bittrich H.-J., *Fluid Phase Equilib.* **54**, 133 (1990)
- [60] Huron M., Vidal J., *J. Fluid Phase Equilib.* **39**, 309 (1994)
- [61] James A.T., Martin A.J.P., *Biochem. J.* **50**, 679 (1952)
- [62] Jähnisch K., *Erdöl Erdgas Kohle* **17**, 232 (2001)
- [63] Kedrina N.N., Semenov L.V., Gaile A.A., ..., *Viniti*, Code 348-85 (1985)
- [64] Kedrina N.N., Semenov L.V., Gaile A.A., *Oniitechhim*, Code 76KHP-D83 (1983)
- [65] Keller R.A., Stewart G.H., *Anal. Chem.* **34**, 1834 (1962)
- [66] Knoop C., Diplomarbeit, Universität Dortmund (1987)
- [67] Kojima K., Tochigi K., "Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method", Kodansha-Elsevier, Tokio (1979)
- [68] Kojima K., Zhang S., Hiaki T., *Fluid Phase Equilib.* **131**, 145 (1997)
- [69] Kolbe B., Gmehling J., Onken U., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 1133 (1979)
- [70] Krummen M., Diplomarbeit, Universität Oldenburg (1998)
- [71] Krummen M., Gruber D., Gmehling J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 2114 (2000)
- [72] Krummen M., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* im Druck (2002)
- [73] Krummen M., Letcher T.M., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* **47**, 906 (2002)
- [74] Krummen M., Möllmann C., Gmehling, J. *J. Chem. Eng. Data* in Vorbereitung (2002)
- [75] Kucera E., *J. Chromatogr.* **19**, 237 (1965)
- [76] Larsen B.L., Rasmussen P., Fredenslund Aa., *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 2274 (1987)
- [77] Laub R.J., Purnell J.H., Williams P.S., Harbison M.W.P., Martire D.E., *J. Chromatogr.* **155**, 233 (1978)
- [78] Laub R.J., Wellington C.A., *Mol. Assoc.* **2**, 171 (1979)
- [79] Leroi J.-C., Masson J.C., Renon H., Fabries J.-C., Sannier, H., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **16** (1), 139 (1977)
- [80] Letcher, T.M. *Chem. Thermodyn.* **2**, 46 (1978)
- [81] Letcher T.M., *Faraday Symposia of the Chemical Society* **15**, 103 (1980)
- [82] Li J.J., Carr P.W., *Anal. Chem.* **65**, 1443 (1993)
- [83] Li J.J., Dallas A.J., Eikens D.I., Carr P.W., Bergmann D.L., Halt M.J., Eckert C.A., *Anal. Chem.* **65**, 3212 (1993)
- [84] Li J., Fischer K., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.* **143**, 71 (1998)
- [85] Li J., Polka H.-M., Gmehling J., *Fluid Phase Equilib.* **94**, 89 (1994)
- [86] Lichtenthaler R.N., Liu D.D., Prausnitz J.M., *Macromolecules* **7**, 565 (1974)
- [87] Locke D.C., *Adv. Chromatogr.* **14**, 87 (1978)

- [88] Locke D.C., Martire D.E., *Anal. Chem.* **39**, 921 (1967)
- [89] Lohmann J., Bölts R., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* **46**, 208 (2001)
- [90] Lohmann J., Röpke T., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* **43**, 856 (1998)
- [91] Martin A.J.P., Syngge R.L.M., *Biochem. J.* **35**, 91 (1941)
- [92] Martin A.J.P., *Analyst* **81**, 52 (1956)
- [93] Martin R.L., *Anal. Chem.* **33**, 347 (1961)
- [94] Martin R.L., *Anal. Chem.* **35**, 116 (1963)
- [95] Martire D.E., *Anal. Chem.* **38**, 244 (1966)
- [96] Martire D.E., Pecsok R.L., Purnell J.H., *Nature* **203**, 1279 (1964)
- [97] Martire D.E., Pecsok R.L., Purnell J.H., *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2495 (1965)
- [98] Martire D.E., Pollara L.Z., *Adv. Chromatogr.* **1**, 335 (1965)
- [99] Mathias P.M., Copeman T.W., *Fluid Phase Equilib.* **13**, 91 (1983)
- [100] Möllmann C., Dissertation, Universität Oldenburg (1996)
- [101] Naicker P.K., PhD Thesis, University of Natal, Durban, South Afrika (2000)
- [102] Orbey H., Sandler S.I., *Ind. Eng. Chem. Res.* **30**, 2006 (1991)
- [103] Pecsok R.L., Gump B.H., *J. Phys. Chem.* **71**, 2202 (1967)
- [104] Péneloux A., Rauzy E., Freze R., *Fluid Phase Equilib.* **8**, 7 (1982)
- [105] Peng D.-Y., Robinson D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, 59 (1976)
- [106] Pitzer K.S., *Phys. Chem.* **77**, 268 (1973)
- [107] Popescu R., Blidisel I., Papa E., *Rev. Roum. Chim.* **18**, 746 (1967)
- [108] Redlich O., Kwong J.N.S., *Chem. Rev.* **44**, 233 (1949)
- [109] Renon H., Prausnitz J.M., *AIChE J.* **14**, 135 (1968)
- [110] Richon D., Antoine P., Renon H., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.* **19**(0), 144 (1980)
- [111] Richon D., Renon H., *J. Chem. Eng. Data* **25**, 59 (1980)
- [112] Schiller M., Dissertation, Universität Dortmund (1993)
- [113] Scholz, E., "Karl-Fischer-Titration", Springer-Verlag: Berlin (1984)
- [114] Sitnyakovskiy I.B., Semenov L.V., Gaile A.A., Koldobovskaya L. L., *Zh. Prikl. Khim.* **63**, 898 (1990)
- [115] Soave G., *Chem. Eng. Sci.* **27**, 1197 (1972)
- [116] Swietoslawski W., "Ebulliometric Measurement", Reinhold, New York (1945)
- [117] Tassios D.P., *Hydrocarbon Processing* **49**, 114 (1970)
- [118] Tarasenkov D.N., Poloshinzeva E.N., *Zh. Obshch. Khim.* **1**, 71 (1931)
- [119] Tiegs D., Gmehling J., Medina A., Soares M., Bastos J., Alessi P., Kikic I, Menke J., Schiller, M., "Activity Coefficients at Infinite Dilution", DECHEMA Chemistry Data Series Vol. IX, Part 1, Frankfurt/Main (1986)
- [120] Tochigi K., Tiegs D., Gmehling J., Kojima K., *J. Chem. Eng. Jpn.* **23**(4), 453 (1990)

- [121] Trampe D.M., Eckert C.A., *AIChE J.* **39**(6), 1045 (1993)
- [122] Tse G., Sandler S.I., *J. Chem. Eng. Data* **39**, 354 (1994)
- [123] Tsonopoulos C., *AIChE J.* **20**, 263 (1974)
- [124] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth Edition on CD-ROM, Wiley-VCH, Weinheim (1997)
- [125] Wagner W., *Cryogenics* **13**, 470 (1973)
- [126] Weidlich U., Dissertation, Universität Dortmund (1985)
- [127] Weidlich U., Gmehling J., *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**, 1372 (1987)
- [128] Weidlich U., Gmehling J., *J. Chem. Eng. Data* **32**, 138 (1987)
- [129] Weinert J., Krafczyk J., Umrechnung von GLE-Datensätzen in Henry-Konstanten, *DDBSP Dokumentation* (2002)
- [130] Weissermel K., Arpe H.-J., "Industrielle Organische Chemie", Wiley-VCH, Weinheim (1998)
- [131] Wilson G.M., *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 127 (1964)
- [132] Wittig R., Dissertation, Universität Oldenburg (2002)
- [133] Wright D.A., Sandler S.I., DeVoll D., *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1828 (1992)
- [134] Zel'venskii Ya.D., Shalygin V.A., *Zhur. Fiz. Khim.* **31**, 1501 (1957)

8 Anhang

Anhang A: Mit der Dilutor-Technik und der Gas-Flüssig-Chromatographie (Oldenburg) bzw. (Durban) experimentell ermittelte Grenzaktivitätskoeffizienten

Zur besseren Übersicht sind die zur Bestimmung der γ^∞ -Werte mit der Gleichung 3.52 und 3.23 notwendigen thermodynamischen Größen in den Tabellen mit angegeben worden (Sättigungsdampfdrücke P_i^s und Sättigungsfugazitätskoeffizienten ϕ_i^s der Solutes). Zudem sind die für die Trägergaskorrektur bei der Dilutor-Technik notwendigen Lösungsmittel P_{solv}^s (bzw. Partialdrücke der Lösungsmittelgemische p_{solv}) bei den Dilutor-Ergebnissen ebenfalls aufgeführt. Bei den Messungen der ionischen Flüssigkeiten erfolgt keine Darstellung des vernachlässigbar kleinen Sättigungsdampfdruckes.

Die zur Berechnung benötigten Daten stammen aus der Dortmunder Datenbank [24]. Darüber hinaus sind für die in Kapitel 4.4 vorgestellten Lösungsmittel die aus den γ^∞ -Werten resultierenden Löslichkeiten der Solutes in den jeweiligen Lösungsmittel aufgelistet.

Tab. A.1 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für das Lösungsmittel *N*-Methyl-2-pyrrolidon (< 50 ppm H₂O) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon (< 50 ppm H ₂ O)											
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.0	10.6	82033	66	0.962	1-Hexen	30.1	6.46	30665	67	0.980
	40.2	9.79	116600	134	0.953		40.2	6.12	45389	134	0.974
	50.2	9.09	160200	255	0.943		40.8	6.35	46368	139	0.974
	60.2	8.49	215900	458	0.932		50.2	5.84	65109	255	0.967
<i>n</i> -Hexan	30.0	12.7	24945	66	0.982	59.7	5.71	89664	446	0.960	
	40.2	11.6	37573	134	0.976	60.2	5.56	91310	460	0.959	
	50.2	10.7	54350	255	0.969	80.0	5.26	166300	1322	0.940	
	60.2	9.90	76769	458	0.962	100	4.85	283200	3371	0.917	
<i>n</i> -Heptan	30.0	14.9	7805	66	0.991	120	4.60	453700	7700	0.890	
	40.2	13.7	12484	134	0.988	120	4.55	453700	7700	0.890	
	50.2	12.4	19043	255	0.984	1-Hepten	30.1	7.37	9596	67	0.991
	60.2	11.5	28246	458	0.979		40.2	7.00	15054	134	0.987
1-Penten	30.1	5.38	101900	67	0.958		50.2	6.70	22764	255	0.983
	40.2	5.21	142500	134	0.948		60.2	6.45	33519	460	0.977
	49.9	5.11	191800	250	0.938	1-Octen	30.0	10.5	3040	66	0.996
	50.2	4.93	194200	255	0.938		40.0	9.50	5038	132	0.994
	60.2	4.70	259600	458	0.926		50.0	8.59	8077	251	0.991
	74.6	4.54	383300	1008	0.907		60.0	8.08	12468	455	0.988
100	4.13	704900	3374	0.868	70.0		7.48	18689	791	0.984	
125	3.82	1139000	9348	0.827	80.0		6.96	27179	1322	0.979	

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung:

Lösungsmittel: N-Methyl-2-pyrrolidon (< 50 ppm H₂O)

Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{sol}^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{sol}^s [Pa]	φ_i^s [-]
2-Methyl-2-penten	40.9	6.49	40202	140	0.978	Cyclopenten	30.1	3.50	61504	67	0.975
	49.9	6.09	56206	249	0.972		40.2	3.37	88287	134	0.968
	59.9	5.85	79454	454	0.965		50.1	3.27	123000	253	0.960
	59.7	5.81	79056	447	0.965	60.2	3.16	168000	458	0.951	Cyclohexen
	64.7	5.76	93278	601	0.961	30.1	4.17	14896	67	0.990	
	74.6	5.45	127000	1026	0.952	40.2	3.97	22788	134	0.986	
	79.8	5.31	148400	1309	0.947	50.1	3.82	33621	253	0.982	
	79.9	5.34	148800	1318	0.947	60.2	3.69	48403	458	0.977	
	84.9	5.19	171600	1691	0.942	Benzol	30.2	0.992	16021	67	
	100	4.91	257800	3371	0.926		40.2	1.01	24596	134	0.988
	100	4.92	257800	3371	0.926		50.1	1.03	36377	253	0.984
	120	4.49	418700	7700	0.901	60.2	1.05	52528	458	0.979	Toluol
	120	4.51	418700	7700	0.901	30.2	1.33	4926	67	0.995	
	120	4.54	418700	7700	0.901	40.2	1.33	7966	134	0.993	
	150	4.11	786900	22580	0.859	50.1	1.35	12355	253	0.990	
150	4.07	786900	22580	0.859	60.2	1.37	18654	458	0.987		
1,5-Hexadien	41.9	3.56	55741	150	0.971	Aceton	30.1	1.09	37977	67	0.971
	54.2	3.48	85637	251	0.962		40.2	1.07	56660	134	0.965
	60.0	3.49	103500	455	0.957		50.2	1.10	81942	255	0.957
	79.6	3.40	185800	1296	0.937		60.2	1.12	115700	458	0.948
	79.6	3.39	185800	1296	0.937	2-Butanon	30.1	1.20	15315	67	0.986
	99.7	3.34	316600	3371	0.911		40.2	1.20	23829	134	0.982
	100	3.31	319500	3387	0.911		50.2	1.17	35787	255	0.977
	120	3.32	510600	7700	0.882		60.2	1.17	52276	458	0.971
150	3.08	943900	22780	0.833	Vinylacetat	30.1	1.09	19341	67	0.985	
Isopren	49.8	2.35	169100	248		0.950	40.2	1.12	30082	134	0.980
	74.8	2.33	342500	1018		0.920	50.2	1.14	45053	255	0.975
	99.9	2.33	626000	3360		0.884	60.2	1.19	65529	458	0.968
	99.9	2.34	626000	3360		0.884	Tetrahydrofuran	30.1	1.30	26898	67
	125	2.37	1053000	9337	0.843	40.2		1.35	40570	134	0.985
125	2.36	1053000	9309	0.843	50.2	1.35		59074	255	0.980	
Cyclopentadien	49.9	1.62	137600*	249	0.962	60.2		1.40	83706	458	0.975
	74.7	1.64	284500*	1010	0.939	Diethylether		49.9	3.11	169137	249
	100	1.66	536600*	3371	0.909		74.9	2.91	349400	1018	0.913
	125	1.67	921400*	9270	0.876		99.9	2.73	651900	3364	0.878
Cyclopentan	30.0	6.14	51412	66	0.979		125	2.59	1120000	9270	0.841
	40.2	5.73	74366	134	0.973	1-Propanol	49.9	0.582	12052	249	0.992
	50.1	5.39	104300	253	0.967		74.8	0.540	40625	1018	0.982
	60.2	5.08	143100	458	0.960		100	0.511	112600	3371	0.967
Cyclohexan	30.0	7.87	16256	66	0.989		125	0.507	265300	9300	0.943
	30.1	7.80	16299	67	0.989						
	40.2	7.22	24785	134	0.985						
	40.2	7.16	24785	134	0.985						
	50.1	6.70	36435	253	0.981						
	50.2	6.69	36544	255	0.981						
	60.2	6.24	52200	458	0.976						
60.2	6.22	55200	458	0.976							

* Werte für Cyclopentadien sind, aufgrund fehlender Dampfdruckdaten über 40 °C, extrapoliert.

Tab. A.2 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Partialdrücke für das Lösungsmittelgemisch *N*-Methyl-2-pyrrolidon / 3 Gew.-% Wasser sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittelgemisch: <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon / 3 Gew.-% H ₂ O											
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.0	17.1	82033	192	0.962	Cyclopenten	30.2	5.18	61619	194	0.975
	40.2	15.6	116500	353	0.953		40.2	4.94	88317	353	0.968
	50.1	14.4	160100	617	0.943		50.1	4.77	123000	617	0.960
	60.2	13.3	216200	1048	0.931		60.2	4.58	168200	1048	0.951
<i>n</i> -Hexan	30.0	21.5	24945	192	0.982	Cyclohexen	30.2	6.41	14928	194	0.990
	40.2	19.3	37515	353	0.976		40.2	6.07	22797	353	0.986
	50.1	17.5	54311	617	0.969		50.1	5.80	33621	617	0.982
	60.2	16.0	76922	1048	0.961		60.2	5.50	48454	1048	0.977
<i>n</i> -Heptan	30.0	26.7	7805	192	0.991	Benzol	30.1	1.36	15979	193	0.991
	40.2	23.7	12462	353	0.988		40.2	1.40	24576	353	0.988
	50.1	21.4	19028	617	0.984		50.2	1.44	36487	619	0.984
	60.2	19.4	28310	1048	0.979		60.2	1.46	52639	1048	0.979
1-Penten	30.2	8.34	102100	194	0.958	Toluol	30.1	1.91	4911	193	0.995
	40.2	7.88	142600	353	0.948		40.2	1.95	7959	353	0.993
	50.2	7.46	194200	619	0.938		50.2	1.95	12397	619	0.990
	60.2	7.12	259200	1048	0.926		60.2	1.97	18698	1048	0.987
1-Hexen	30.2	10.5	30679	194	0.980	Aceton	30.1	1.30	37867	192	0.971
	40.2	9.80	45341	353	0.974		40.2	1.31	56660	353	0.965
	50.2	9.24	65014	619	0.967		50.2	1.31	81971	619	0.957
	60.2	8.74	91048	1048	0.959		60.2	1.31	115600	1048	0.948
1-Hepten	30.2	12.6	9614	194	0.990	2-Butanon	30.1	1.27	15266	193	0.986
	40.2	11.8	15067	353	0.987		40.2	1.26	23829	353	0.982
	50.2	11.1	22773	619	0.983		50.2	1.39	35801	619	0.977
	60.2	10.6	33457	1048	0.978		60.2	1.49	52276	1048	0.971
Cyclopentan	30.1	9.44	51529	193	0.979	Vinylacetat	30.2	1.53	19403	194	0.985
	40.2	8.72	74496	353	0.973		40.2	1.59	30057	353	0.980
	50.2	8.11	104500	619	0.967		50.2	1.65	45053	619	0.975
	60.2	7.60	143200	1048	0.960		60.2	1.71	65457	1048	0.968
Cyclohexan	30.1	12.6	16299	193	0.989	Tetrahydrofuran	30.2	1.67	26978	194	0.989
	40.2	11.4	24834	353	0.985		40.2	1.71	40538	353	0.985
	50.2	10.5	36503	619	0.981		50.2	1.74	59074	619	0.980
	60.2	9.66	52236	1048	0.976		60.2	1.77	83622	1048	0.975

Tab. A.3 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Partialdrücke für das Lösungsmittelgemisch *N*-Methyl-2-pyrrolidon / 4.35 Gew.-% Wasser sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittelgemisch: <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon / 4.35 Gew.-% H ₂ O											
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
1-Hexen	39.8	12.1	44700	442	0.975	2-Methyl-2-penten	74.6	9.49	126900	2610	0.962
	59.7	10.4	89780	1281	0.960		79.8	9.16	148300	3297	0.947
	80.0	9.04	165600	3326	0.940		79.9	9.13	148500	3311	0.947
	100	7.81	282300	7650	0.917		100	7.81	257100	7646	0.926
	120	6.74	452200	16070	0.891		100	7.82	257100	7646	0.926
1-Octen	30.1	24.0	3045	250	0.996	120	6.76	418000	16070	0.901	
	40.0	19.9	5043	450	0.994	1,5-Hexadien	40.2	6.56	52490	453	0.972
	50.0	18.3	8073	780	0.991		49.8	6.34	73845	768	0.965
2-Methyl-2-penten	39.8	12.0	38561	442	0.978		59.9	6.11	103000	1294	0.957
	40.0	12.2	38888	447	0.978		60.0	6.10	103300	1301	0.957
	54.9	10.9	67102	1000	0.969		69.9	5.83	139400	2100	0.947
	59.7	10.5	79034	1281	0.965	79.8	5.58	187000	3297	0.936	
59.9	10.6	79454	1294	0.965	99.8	5.00	317300	7586	0.911		
64.8	10.2	93508	1647	0.961	99.8	5.05	317300	7586	0.911		

Tab. A.4 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Partialdrücke für das Lösungsmittelgemisch *N*-Methyl-2-pyrrolidon / 6 Gew.-% Wasser sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittelgemisch: <i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon / 6 Gew.-% H ₂ O											
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.1	26.9	82415	318	0.962	Cyclopentan	30.2	14.26	51627	319	0.979
	40.2	24.2	116500	572	0.953		40.2	13.04	74392	571	0.973
	50.2	22.0	160300	985	0.943		50.2	12.02	104600	985	0.967
	60.2	20.1	215900	1632	0.932		60.2	11.17	143100	1632	0.960
<i>n</i> -Hexan	30.1	35.1	25080	319	0.982	Cyclohexan	30.2	19.7	16334	319	0.989
	40.2	31.2	37515	572	0.976		40.2	17.6	24794	572	0.985
	50.2	27.9	54369	985	0.969		50.2	16.0	36544	985	0.981
	60.2	25.1	76769	1632	0.962		60.2	14.6	52200	1632	0.976
<i>n</i> -Heptan	30.1	45.9	7854	318	0.991	Cyclopenten	30.1	7.59	61413	318	0.975
	40.2	40.3	12462	572	0.988		40.2	7.18	88378	572	0.968
	50.2	35.6	19051	985	0.984		50.2	6.84	123300	985	0.960
	60.2	31.6	28246	1632	0.979		60.2	6.54	168000	1632	0.951
1-Penten	30.2	12.6	102000	319	0.958	Cyclohexen	30.1	9.81	14870	318	0.990
	40.2	11.8	142400	572	0.948		40.2	9.14	22816	572	0.986
	50.2	11.0	194400	985	0.937		50.2	8.57	33722	985	0.982
	60.2	10.3	259000	1632	0.926		60.2	8.10	48403	1632	0.977
1-Hexen	30.2	16.7	30642	319	0.980	Benzol	30.2	1.92	16057	319	0.991
	40.2	15.3	45273	572	0.974		40.2	1.94	24586	572	0.988
	50.2	14.2	65082	985	0.967		50.1	1.96	36377	981	0.984
	60.2	13.3	90959	1632	0.959		60.2	2.00	52584	1632	0.979
1-Hepten	30.2	21.3	9601	319	0.990	Toluol	30.2	2.63	4938	320	0.995
	40.2	19.4	15041	572	0.987		40.2	2.70	7962	572	0.993
	50.2	17.9	22800	985	0.983		50.1	2.75	12355	981	0.990
	60.2	16.6	33420	1632	0.978		60.2	2.81	18676	1632	0.987

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung:

Lösungsmittelgemisch: *N*-Methyl-2-pyrrolidon / 6 Gew.-% H₂O

Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{sol}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{sol}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
Aceton	30.1	1.55	37883	318	0.971	Vinylacetat	30.2	2.00	19412	319	0.985
	40.2	1.56	56660	572	0.965		40.2	2.09	30095	572	0.980
	50.2	1.55	81855	985	0.957		50.2	2.17	45018	985	0.975
	60.2	1.55	115700	1632	0.948		60.2	2.24	65600	1632	0.968
2-Butanon	30.1	1.52	15273	318	0.986	Tetrahydrofuran	30.2	2.17	26989	319	0.989
	40.2	1.63	23829	572	0.982		40.2	2.19	40586	572	0.985
	50.2	1.74	35745	985	0.977		50.2	2.20	59031	985	0.980
	60.2	1.84	52295	1632	0.971		60.2	2.23	83791	1632	0.975

Tab. A.5 Mit der GLC (Durban) experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel *N*-Ethyl-2-pyrrolidon (< 100 ppm H₂O) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes**Lösungsmittel: *N*-Ethyl-2-pyrrolidon (< 100 ppm H₂O)**

Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	25.0	7.15	68367	0.973	Aceton	25.0	1.22	30595	0.989
	35.0	6.61	97766	0.965		35.0	1.21	46268	0.985
	45.0	6.13	136260	0.955		45.0	1.20	67901	0.979
<i>n</i> -Hexan	25.0	8.40	20166	0.989	2-Butanon	25.0	1.21	12055	0.994
	35.0	7.82	30603	0.984		35.0	1.19	19052	0.992
	45.0	7.28	45025	0.979		45.0	1.16	29093	0.988
<i>n</i> -Heptan	25.0	9.94	6114	0.995	2-Pentanon	25.0	1.26	4706	0.997
	35.0	8.88	9868	0.993		35.0	1.26	7792	0.996
	45.0	8.03	15356	0.990		45.0	1.21	12409	0.994
<i>n</i> -Octan	25.0	11.8	1865	0.998	Diethylether	25.0	2.86	71605	0.974
	35.0	10.5	3213	0.997		35.0	2.75	103890	0.966
	45.0	9.43	5305	0.996		45.0	2.66	146810	0.955
1-Penten	25.0	4.07	85022	0.969	Diisopropylether	25.0	4.70	19928	0.989
	35.0	3.91	120230	0.960		35.0	4.38	30460	0.984
	45.0	3.74	165840	0.950		45.0	4.19	45100	0.978
1-Hexen	25.0	4.78	24782	0.987	Ethyl- <i>tert</i> -butylether	25.0	4.00	16695	0.990
	35.0	4.49	37143	0.982		35.0	3.80	25711	0.986
	45.0	4.27	54067	0.977		45.0	3.76	38376	0.981
1-Hepten	25.0	5.38	7515	0.995	Methyl- <i>tert</i> -amylether	25.0	3.29	10037	0.994
	35.0	5.13	11981	0.992		35.0	3.12	15787	0.991
	45.0	4.88	18439	0.989		45.0	3.04	23991	0.987
1-Octen	25.0	6.10	2319	0.998	Methyl- <i>tert</i> -butylether	25.0	2.92	33473	0.985
	35.0	5.80	3935	0.997		35.0	2.75	49560	0.979
	45.0	5.58	6409	0.995		45.0	2.74	71404	0.973
Cyclohexan	25.0	5.48	13009	0.994	Dichlormethan	25.0	0.270	58095	0.985
	35.0	4.98	20072	0.991		35.0	0.298	85274	0.979
	45.0	4.56	29984	0.988		45.0	0.341	121740	0.973
Cyclohexen	25.0	3.06	11850	0.994	Acetaldehyd	25.0	1.08	120060	0.972
	35.0	2.94	18384	0.992		35.0	1.13	170120	0.964
	45.0	2.88	27601	0.989		45.0	1.15	235150	0.955
Benzol	25.0	0.864	12684	0.995	Tetrahydrofuran	25.0	1.29	21622	0.992
	35.0	0.977	19774	0.992		35.0	1.33	32965	0.989
	45.0	1.09	29809	0.989		45.0	1.38	48721	0.985
Toluol	25.0	1.12	3791	0.998					
	35.0	1.23	6237	0.997					
	45.0	1.32	9882	0.995					

Tab. A.6 Mit der GLC (Durban) experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel 1,5-Dimethyl-2-pyrrolidon (< 100 ppm H₂O) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: 1,5-Dimethyl-2-pyrrolidon (< 100 ppm H ₂ O)									
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	25.0	6.95	68367	0.973	Aceton	25.0	1.05	30595	0.989
	35.0	6.77	97766	0.965		35.0	1.10	46268	0.985
	45.0	6.58	136260	0.955		45.0	1.15	67901	0.979
<i>n</i> -Hexan	25.0	8.98	20166	0.989	2-Butanon	25.0	1.07	12055	0.994
	35.0	8.31	30603	0.984		35.0	1.12	19052	0.992
	45.0	7.89	45025	0.979		45.0	1.16	29093	0.988
<i>n</i> -Heptan	25.0	9.36	6114	0.995	2-Pentanon	25.0	1.14	4706	0.997
	35.0	8.98	9868	0.993		35.0	1.20	7792	0.996
	45.0	8.63	15356	0.990		45.0	1.26	12409	0.994
<i>n</i> -Octan	25.0	11.1	1865	0.998	Diethylether	25.0	2.66	71605	0.974
	35.0	10.6	3213	0.997		35.0	2.66	103890	0.966
	45.0	10.1	5305	0.996		45.0	2.64	146810	0.955
1-Penten	25.0	4.06	85022	0.969	Diisopropylether	25.0	4.35	19928	0.989
	35.0	4.01	120230	0.960		35.0	4.32	30460	0.984
	45.0	4.00	165840	0.950		45.0	4.29	45100	0.978
1-Hexen	25.0	4.76	24782	0.987	Ethyl- <i>tert</i> -butylether	25.0	3.81	16695	0.990
	35.0	4.61	37143	0.982		35.0	3.78	25711	0.986
	45.0	4.56	54067	0.977		45.0	3.75	38376	0.981
1-Hepten	25.0	5.29	7515	0.995	Methyl- <i>tert</i> -amylether	25.0	3.04	10037	0.994
	35.0	5.27	11981	0.992		35.0	2.99	15787	0.991
	45.0	5.25	18439	0.989		45.0	2.93	23991	0.987
1-Octen	25.0	6.04	2319	0.998	Methyl- <i>tert</i> -butylether	25.0	2.70	33473	0.985
	35.0	6.00	3935	0.997		35.0	2.68	49560	0.979
	45.0	5.95	6409	0.995		45.0	2.66	71404	0.973
Cyclohexan	25.0	5.15	13009	0.994	Dichlormethan	25.0	0.243	58095	0.985
	35.0	4.98	20072	0.991		35.0	0.276	85274	0.979
	45.0	4.83	29984	0.988		45.0	0.306	121740	0.973
Cyclohexen	25.0	3.08	11850	0.994	Acetaldehyd	25.0	1.04	120060	0.972
	35.0	3.05	18384	0.992		35.0	1.08	170120	0.964
	45.0	3.01	27601	0.989		45.0	1.11	235150	0.955
Benzol	25.0	0.894	12684	0.995	Tetrahydrofuran	25.0	1.35	21622	0.992
	35.0	0.956	19774	0.992		35.0	1.38	32965	0.989
	45.0	1.02	29809	0.989		45.0	1.40	48721	0.985
Toluol	25.0	1.11	3791	0.998					
	35.0	1.17	6237	0.997					
	45.0	1.24	9882	0.995					

Tab. A.7 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für das Lösungsmittel *N*-Formylmorpholin (< 100 ppm H₂O) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: <i>N</i> -Formylmorpholin (< 100 ppm H ₂ O)												
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	
<i>n</i> -Pentan	30.1	27.1	82327	-	0.962	Cyclohexan	50.1	15.1	36435	16	0.981	
	40.2	24.2	116400	-	0.953		50.2	15.0	36517	16	0.981	
	50.1	21.7	160100	16	0.943		60.1	13.6	52092	42	0.976	
	60.2	19.6	215900	42	0.932		60.2	13.7	52200	42	0.976	
<i>n</i> -Hexan	30.1	37.3	25049	-	0.982	Cyclopentan	30.1	6.66	61527	-	0.975	
	40.2	32.9	37486	-	0.976		40.1	6.28	88013	-	0.968	
	50.1	29.2	54311	16	0.969		50.1	5.99	123000	16	0.960	
	60.2	26.1	76769	42	0.962		60.2	5.69	168100	42	0.951	
<i>n</i> -Heptan	30.1	50.3	7843	-	0.991	Cyclohexen	30.1	9.00	14902	-	0.990	
	40.2	43.7	12451	-	0.988		40.1	8.07	22705	-	0.986	
	50.1	38.6	19028	16	0.984		50.1	7.50	33621	16	0.982	
	60.2	33.9	28246	42	0.979		60.2	6.95	48437	42	0.977	
1-Penten	30.2	12.5	102000	-	0.958	Benzol	30.2	2.06	16014	-	0.991	
	40.2	11.5	142600	-	0.948		40.2	2.01	24596	-	0.988	
	50.2	10.7	194200	16	0.938		50.2	1.96	36432	16	0.984	
	60.2	9.85	259000	42	0.926		60.2	1.91	52565	42	0.979	
1-Hexen	30.2	17.2	30655	-	0.980	Toluol	30.1	2.94	4914	-	0.995	
	40.2	15.6	45324	-	0.974		40.2	2.78	7966	-	0.993	
	50.2	14.5	65014	16	0.967		50.2	2.66	12376	16	0.990	
	60.2	13.4	90959	42	0.959		60.2	2.56	18669	42	0.987	
1-Hepten	30.2	23.3	9605	-	0.990	Aceton	30.1	1.45	37969	-	0.971	
	40.2	20.8	15061	-	0.987		40.2	1.44	56595	-	0.965	
	50.2	18.9	22773	16	0.983		50.2	1.42	81943	16	0.957	
	60.2	17.0	33420	42	0.978		60.1	1.41	115400	42	0.948	
Cyclopentan	30.1	12.8	51607	-	0.979	2-Butanon	30.1	1.77	15322	-	0.986	
	30.0	12.9	51607	-	0.979		40.1	1.72	23739	-	0.982	
	40.1	11.8	74209	-	0.973		40.2	1.73	23859	-	0.982	
	40.2	11.7	74470	-	0.973		50.1	1.71	35731	16	0.977	
	40.2	11.9	74470	-	0.973		50.2	1.71	35843	16	0.977	
	50.1	10.9	104300	16	0.967		60.1	1.72	52086	42	0.971	
	50.2	10.8	104500	16	0.967		60.2	1.71	52200	42	0.971	
	60.1	10.0	142800	42	0.960		Vinylacetat	30.2	1.83	19447	-	0.985
60.2	10.1	143200	42	0.960	40.2	1.82		30057	-	0.980		
Cyclohexan	30.0	18.6	16249	-	0.989	50.2		1.78	45018	16	0.975	
	30.1	18.8	16327	-	0.989	60.2		1.74	65647	42	0.968	
	40.1	16.7	24725	-	0.985	Tetrahydrofuran		30.2	2.13	27035	-	0.989
	40.2	16.5	24824	-	0.985			40.2	2.12	40538	-	0.985
					50.2			2.01	59031	16	0.980	
					60.2			1.92	83848	42	0.975	

Tab. A.8 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Partialdrücke für das Lösungsmittelgemisch *N*-Formylmorpholin / 3 Gew.-% Wasser sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittelgemisch: <i>N</i> -Formylmorpholin / 3 Gew.-% H ₂ O											
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.0	41.4	82121	129	0.962	Cyclopenten	30.0	9.72	61139	129	0.975
	30.2	41.5	82563	130	0.962		40.2	9.20	88348	228	0.968
	40.2	36.8	116500	228	0.953		50.1	8.75	122900	387	0.960
	50.1	33.1	160100	387	0.943		60.2	8.36	168100	641	0.951
	50.2	33.2	160200	388	0.943		Cyclohexen	30.0	12.98	14791	129
60.1	30.1	215700	640	0.932	40.2	12.08		22806	228	0.986	
<i>n</i> -Hexan	30.0	60.8	24976	129	0.982	50.1		11.51	33583	387	0.982
	30.2	60.8	25132	130	0.982	60.2	10.86	48420	641	0.977	
	40.2	53.2	37544	228	0.976	Benzol	30.0	2.83	15915	129	0.991
	50.1	47.0	54311	387	0.969		40.1	2.79	24505	228	0.988
	50.2	47.2	54350	388	0.969		50.1	2.77	36370	387	0.984
60.1	42.1	76692	640	0.962	60.1		2.74	52472	640	0.979	
<i>n</i> -Heptan	30.0	87.6	7816	129	0.991	Toluol	30.0	4.40	4889	130	0.995
	30.2	87.6	7873	130	0.991		40.1	4.20	7933	228	0.993
	40.2	74.4	12473	228	0.988		50.1	4.08	12323	387	0.990
	50.2	64.9	19043	388	0.984		60.1	3.97	18632	640	0.987
	60.1	56.6	28214	640	0.979		Aceton	30.1	1.73	37867	130
1-Penten	30.0	18.9	101500	129	0.958	40.1		1.69	56552	228	0.965
	30.1	18.9	101900	130	0.958	50.1		1.66	81651	387	0.957
	40.1	17.6	142300	228	0.948	60.1		1.63	115100	638	0.949
	50.1	16.5	193600	387	0.938	2-Butanon		30.1	2.18	15266	130
	50.1	16.5	193900	387	0.938		40.1	2.17	23779	228	0.982
60.1	15.6	258600	640	0.926	50.1		2.17	35647	387	0.977	
60.1	15.7	258800	640	0.926	60.1		2.17	51991	640	0.971	
1-Hexen	30.0	27.0	30469	129	0.980		Vinylacetat	29.9	2.53	19211	128
	30.1	27.0	30617	130	0.980	40.1		2.50	29982	228	0.980
	40.1	24.7	45205	228	0.974	50.1		2.47	44843	387	0.975
	50.1	22.8	64878	387	0.967	50.2		2.47	44983	388	0.975
	60.1	21.1	90871	640	0.959	60.1		2.47	65410	640	0.968
1-Hepten	30.0	37.5	9538	129	0.991	60.1	2.41	65410	640	0.968	
	40.1	33.4	15015	228	0.987	Tetrahydrofuran	29.9	2.50	26729	128	0.989
	50.1	30.5	22718	387	0.983		30.1	2.49	26876	130	0.989
	60.1	27.8	33382	640	0.978		40.1	2.49	40444	228	0.985
Cyclopentan	30.1	19.9	51490	129	0.979		50.1	2.48	58818	387	0.980
	40.1	18.0	74183	227	0.973	60.1	2.47	83565	640	0.975	
	50.1	16.5	104200	387	0.967	Propylenoxid	30.1	1.63	87011	130	0.958
	60.2	15.3	143100	641	0.960		40.2	1.67	125200	228	0.949
Cyclohexan	29.9	30.0	16137	127	0.989		50.2	1.70	174700	388	0.939
	30.1	30.0	16284	130	0.989		60.2	1.74	238300	640	0.928
	40.1	26.3	24715	228	0.985						
	50.1	23.6	36408	387	0.981						
60.2	21.4	52236	641	0.976							

Tab. A.9 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Partialdrücke für das Lösungsmittelgemisch *N*-Formylmorpholin / 6 Gew.-% Wasser sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittelgemisch: <i>N</i> -Formylmorpholin / 6 Gew.-% H ₂ O											
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.0	60.3	82033	255	0.962	Cyclopenten	30.0	13.9	61253	255	0.975
	40.1	53.6	116308	450	0.953		40.1	13.2	88074	450	0.968
	50.2	48.4	160292	760	0.943		50.1	12.5	122895	756	0.960
	60.2	43.9	215867	1240	0.932		60.2	12.0	167954	1240	0.951
<i>n</i> -Hexan	30.0	94.6	24945	255	0.982	Cyclohexen	30.0	19.4	14824	255	0.990
	40.1	82.0	37457	450	0.976		40.1	18.0	22723	450	0.986
	50.2	72.6	54369	760	0.969		50.1	16.8	33583	756	0.982
	60.2	65.1	76769	1240	0.962		60.2	15.8	48386	1240	0.977
<i>n</i> -Heptan	30.0	140	7805	255	0.991	Benzol	30.2	3.83	16014	258	0.991
	40.1	119	12440	450	0.988		40.1	3.82	24475	450	0.988
	50.2	103	19051	760	0.984		50.1	3.81	36294	756	0.984
	60.2	91.2	28246	1240	0.979		60.2	3.80	52510	1240	0.979
1-Penten	30.1	27.7	101720	257	0.958	Aceton	30.1	2.00	37914	257	0.971
	40.1	25.7	142076	450	0.948		40.1	1.98	56465	450	0.965
	50.1	24.0	193578	756	0.938		50.1	1.96	81651	756	0.957
	60.1	22.6	258836	1239	0.926		60.2	1.94	115539	1240	0.948
1-Hexen	30.1	40.9	30556	257	0.980	2-Butanon	30.1	2.70	15287	257	0.986
	40.1	37.2	45137	450	0.974		40.1	2.70	23739	450	0.982
	50.1	34.2	64765	756	0.967		50.1	2.70	35647	756	0.977
	60.1	31.8	90900	1239	0.959		60.2	2.70	52219	1240	0.971
1-Hepten	30.1	58.8	9569	257	0.991	Toluol	30.2	6.11	4923	258	0.995
	40.1	52.2	14990	450	0.987		40.1	5.81	7922	450	0.993
	50.1	47.2	22673	756	0.983		50.1	5.69	12323	756	0.990
	60.1	43.0	33395	1239	0.978		60.2	5.61	18647	1240	0.987
Cyclopentan	30.0	28.9	51393	255	0.979	Vinylacetat	30.1	3.27	19341	257	0.985
	40.1	26.4	74235	450	0.973		40.1	3.24	29931	450	0.980
	50.1	24.2	104215	756	0.967		50.1	3.24	44825	756	0.975
	60.2	22.4	143075	1240	0.960		60.2	3.24	65457	1240	0.968
Cyclohexan	30.0	44.4	16249	255	0.989	Tetrahydrofuran	30.1	3.08	26898	257	0.989
	40.1	39.5	24735	450	0.985		40.1	3.06	40381	450	0.985
	50.1	35.6	36408	756	0.981		50.1	3.04	58797	756	0.980
	60.2	32.5	52200	1240	0.976		60.2	3.02	83622	1240	0.975

Tab. A.10 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke bzw. Partialdrücke für das Lösungsmittelgemisch Genosorb 300 / Wasser sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittelgemisch: Genosorb 300 / Wasser

Solute <i>i</i>		ϑ [°C]	γ_i^∞	P_{solv}^s bzw. p_{solv}		ϕ_i^s [-]
				P_i^s [Pa]	[Pa]	
Propanal	0	25.0	0.675	42534	-	0.969
		50.2	0.713	109200	10	0.949
		74.9	0.745	231700	37	0.926
		100	0.783	436800	145	0.899
		125	0.800	738700	843	0.872
	0.34	50.2	0.739	109100	175	0.949
		75.2	0.797	233100	265	0.926
	2.95	50.1	0.926	109100	495	0.949
		75.0	0.985	232200	1265	0.926
	1-Decen	0	74.9	3.68	3886	37
100			3.37	10962	145	0.988
125			2.97	26641	843	0.979
2.96		74.8	10.5	3870	1260	0.994
		99.6	9.62	10771	3085	0.989

Tab. A.11 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für die Elektrolytlösung Wasser / NaCl sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Elektrolytlösung: Wasser / NaCl

Solute <i>i</i>	Gewichtsanteil		ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
	NaCl [%]						
Ethanol	0*	30.0	5.12	10436	4232	0.989	
		40.0	5.41	17892	7370	0.985	
		50.0	5.80	29413	12300	0.981	
		60.0	6.02	46859	19879	0.976	
		30.0	5.60	10442	4114	0.989	
	2.85	40.0	6.07	17848	7140	0.985	
		50.0	6.51	29484	11980	0.981	
		60.0	7.01	46859	19313	0.976	
		30.0	6.15	10442	4000	0.989	
	5.54	40.0	6.62	17892	6960	0.985	
		50.0	7.17	29435	11630	0.981	
		60.0	7.70	46868	18780	0.976	
		30.1	8.75	10471	3660	0.989	
	13.9	40.3	9.40	18181	6455	0.985	
		50.0	10.1	29470	10610	0.981	
		60.0	10.7	46796	17100	0.976	
		30.0	14.1	10454	3278	0.989	
	22.7	40.0	15.1	17873	5693	0.985	
		50.0	15.6	29413	9511	0.981	
		60.0	16.3	46796	15351	0.976	

* In den nachfolgenden Tabellen A.12, A.13 und A.16 sind die Daten für die Alkohole in reinem Wasser zur besseren Übersicht jeweils mit aufgeführt.

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung:

Elektrolytlösung: Wasser / NaCl

Solute <i>i</i>	Gewichtsanteil		ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	φ_i^s [-]
	NaCl [%]						
2-Propanol	0*		30.0	9.75	7880	4232	0.991
			40.0	10.8	13961	7370	0.988
			50.1	11.7	23662	12336	0.984
			60.0	12.8	38464	19879	0.979
	2.85		30.0	12.8	7885	4114	0.991
			40.0	13.4	13935	7140	0.988
			50.0	14.2	23650	11980	0.984
			60.0	15.6	38464	19313	0.979
	5.54		30.0	13.2	7885	4000	0.991
			40.0	14.7	13946	6960	0.988
			50.0	16.5	23626	11630	0.984
			60.0	18.3	38482	18780	0.979
	13.9		30.1	21.3	7920	3660	0.991
			40.2	23.6	14089	6406	0.988
			50.0	25.7	23638	10610	0.984
			60.0	27.9	38410	17100	0.979
	22.7		30.0	44.0	7894	3278	0.991
			40.0	47.0	13946	5693	0.988
			50.0	48.4	23590	9511	0.984
			60.0	51.1	38410	15351	0.979
1-Propanol	0*		30.0	17.4	3776	4232	0.996
			40.0	18.9	6941	7370	0.994
			50.0	19.9	12104	12300	0.992
			60.0	20.9	20282	19879	0.989
	2.85		30.0	21.4	3769	4114	0.996
			40.0	22.4	6917	7140	0.994
			50.0	23.0	12136	11980	0.992
			60.0	23.8	20282	19313	0.989
	5.54		30.0	22.3	3778	4000	0.996
			40.1	24.5	6949	6970	0.994
			50.0	26.5	12123	11630	0.992
			60.0	28.7	20292	18780	0.989
	13.9		30.0	35.7	3791	3660	0.996
			40.2	37.6	7008	6406	0.994
			50.0	39.1	12117	10610	0.992
			60.0	40.7	20247	17100	0.989
	22.7		30.0	70.1	3783	3278	0.996
			40.0	71.3	6933	5693	0.994
			50.0	70.4	12104	9511	0.992
			60.0	71.8	20252	15351	0.989

* In den nachfolgenden Tabellen A.12, A.13 und A.16 sind die Daten für die Alkohole in reinem Wasser zur besseren Übersicht jeweils mit aufgeführt.

Tab. A.12 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für die Elektrolytlösung Wasser / KCl sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Elektrolytlösung: Wasser / KCl						
Solute <i>i</i>	Gewichtsanteil		γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
	KCl [%]	ϑ [°C]				
Ethanol	0	30.0	5.12	10436	4232	0.989
		40.0	5.41	17892	7370	0.985
		50.0	5.80	29413	12300	0.981
		60.0	6.02	46859	19879	0.976
	2.85	30.0	5.20	10383	4099	0.989
		40.0	6.11	17844	7156	0.985
		50.0	7.00	29341	11943	0.981
		60.0	7.36	46814	19331	0.976
	5.54	30.0	6.40	10431	3986	0.989
		40.0	6.82	17864	6951	0.985
		50.1	6.81	29541	11670	0.981
		60.0	7.18	46891	18792	0.976
	13.9	30.0	8.02	10431	3643	0.989
		40.1	8.57	17901	6352	0.985
		50.0	9.01	29442	10605	0.981
		60.1	9.65	46964	17164	0.976
	22.7	30.0	11.1	10431	3270	0.989
		40.0	11.7	17873	5693	0.985
		50.0	12.4	29484	9540	0.981
		60.1	13.2	46985	15415	0.976
2-Propanol	0	30.0	9.75	7880	4232	0.991
		40.0	10.8	13961	7370	0.988
		50.1	11.7	23662	12336	0.984
		60.0	12.8	38464	19879	0.979
	2.85	30.0	10.8	7857	4099	0.992
		40.0	12.0	13954	7156	0.988
		50.0	13.4	23578	11943	0.984
		60.0	15.0	38500	19331	0.979
	5.54	30.0	13.2	7857	3986	0.992
		40.0	13.9	13939	6951	0.988
		50.0	14.6	23698	11670	0.984
		60.0	16.0	38482	18787	0.979
	13.9	30.0	17.7	7876	3643	0.991
		40.0	19.7	13984	6352	0.988
		50.0	21.8	23614	10605	0.984
		60.1	23.8	38554	17164	0.979
	22.7	30.0	29.7	7876	3270	0.991
		40.0	31.7	13946	5693	0.988
		50.0	34.1	23656	9540	0.984
		60.1	36.7	38572	15415	0.979
1-Propanol	0	30.0	17.4	3776	4232	0.996
		40.0	18.9	6941	7370	0.994
		50.0	19.9	12104	12300	0.992
		60.0	20.9	20282	19879	0.989
	2.85	30.0	21.9	3765	4099	0.996
		40.0	23.5	6935	7156	0.994
		50.0	25.4	12100	11943	0.992
		60.0	27.1	20296	19331	0.989

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung:

Elektrolytlösung: Wasser / KCl

Solute <i>i</i>	Gewichtsanteil		ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{sol}^s [Pa]	φ_i^s [-]
	KCl [%]						
1-Propanol	5.54		30.0	23.0	3764	3986	0.996
			40.0	24.0	6943	6951	0.994
			50.0	25.0	12123	11670	0.992
			60.0	26.2	20297	18792	0.989
	13.9		30.0	29.7	3773	3643	0.996
			40.1	32.7	6949	6352	0.994
			50.0	35.2	12117	10605	0.992
			60.1	37.3	20332	17164	0.989
	22.7		30.0	49.9	3773	3270	0.996
			40.0	51.7	6933	5693	0.994
			50.0	52.7	12143	9540	0.992
			60.1	54.8	20343	15415	0.989

Tab. A.13 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für die Elektrolytlösung Wasser / LiCl sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Elektrolytlösung: Wasser / LiCl

Solute <i>i</i>	Gewichtsanteil		ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{sol}^s [Pa]	φ_i^s [-]
	LiCl [%]						
Methanol	0*		30.1	2.20	21959	4254	0.984
			40.5	2.27	35728	7429	0.980
			50.1	2.29	55733	12336	0.975
			60.1	2.40	84835	19962	0.970
	5.54		30.1	1.81	21948	4019	0.984
			40.1	1.87	35662	7007	0.980
			50.1	2.38	55854	11707	0.975
			60.2	2.67	85007	18908	0.970
	13.9		30.1	1.95	21981	3687	0.984
			40.2	2.03	35728	6418	0.980
			50.1	2.36	55878	10692	0.975
			60.2	2.59	85042	17262	0.970
	22.7		30.1	1.91	21948	3318	0.984
			40.2	2.09	35728	5775	0.980
			50.1	2.78	55830	9603	0.975
			60.2	2.92	85111	15524	0.970

* In der Tabelle A.16 sind die Daten für Methanol in reinem Wasser zur besseren Übersicht mit aufgeführt.

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung:

Elektrolytlösung: Wasser / LiCl

Solute <i>i</i>	Gewichtsanteil		ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	φ_i^s [-]	
	LiCl [%]							
Ethanol	0		30.0	5.12	10436	4232	0.989	
			40.0	5.41	17892	7370	0.985	
			50.0	5.80	29413	12300	0.981	
			60.0	6.02	46859	19879	0.976	
	5.54		30.1	5.77	10471	4019	0.989	
			40.1	6.61	17984	7007	0.985	
			50.1	7.71	29612	11707	0.981	
			60.2	8.22	47154	18908	0.976	
	13.9		30.1	7.95	10501	3687	0.988	
			40.2	8.34	18031	6418	0.985	
			50.1	8.93	29626	10692	0.981	
			60.2	9.85	47175	17262	0.976	
	22.7		30.1	8.87	10483	3318	0.989	
			30.2	8.93	10530	3333	0.989	
			40.2	9.82	18031	5775	0.985	
			50.1	11.0	29598	9603	0.981	
			60.2	11.3	47217	15524	0.976	
	2-Propanol	0		30.0	9.75	7880	4232	0.991
				40.0	10.8	13961	7370	0.988
			50.1	11.7	23662	12336	0.984	
			60.0	12.8	38464	19879	0.979	
5.54			30.1	12.3	7908	4019	0.991	
			40.1	13.7	14038	7007	0.988	
			50.1	16.1	23758	11707	0.984	
			60.2	17.4	38718	18908	0.979	
13.9			30.1	19.6	7932	3687	0.991	
			40.2	21.5	14077	6418	0.988	
			50.1	22.3	23770	10692	0.984	
			60.2	23.9	38736	17262	0.979	
22.7			30.1	29.5	7918	3318	0.991	
			40.2	30.1	14077	5775	0.988	
			50.1	31.1	23746	9603	0.984	
			60.2	32.7	38772	15524	0.979	
1-Propanol		0		30.0	17.4	3776	4232	0.996
				40.0	18.9	6941	7370	0.994
				50.0	19.9	12104	12300	0.992
				60.0	20.9	20282	19879	0.989
	5.54		30.1	24.5	3790	4019	0.996	
			40.1	25.8	6982	7007	0.994	
			50.1	29.4	12195	11707	0.992	
			60.2	30.4	20423	18908	0.989	
	13.9		30.1	37.4	3802	3687	0.996	
			40.2	39.8	7002	6418	0.994	
			50.1	40.2	12202	10692	0.992	
			60.2	40.8	20433	17262	0.989	
	22.7		30.1	51.4	3795	3318	0.996	
			40.2	53.3	7002	5775	0.994	
			50.1	53.3	12188	9603	0.992	
			60.2	53.7	20454	15524	0.989	

Tab. A.14 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für die Elektrolytlösung Ethylenglykol / Kaliumacetat (KAc) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Elektrolytlösung: Ethylenglykol / KAc						
Gewichtsanteil						
Solute i	KAc [%]	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
Methanol	0	40.1	1.37	35513	35	0.980
		50.0	1.31	55516	79	0.975
		60.1	1.28	84698	170	0.970
		70.0	1.28	125100	341	0.964
	3.9	40.0	1.36	35496	38	0.980
		50.0	1.35	55516	81	0.975
		60.0	1.38	84458	168	0.970
		70.1	1.34	125386	334	0.964
Ethanol	0	40.1	2.16	17919	35	0.985
		50.0	2.07	29413	79	0.981
		60.1	2.01	46964	170	0.976
		70.0	2.00	72276	341	0.971
	3.9	40.0	2.62	17901	38	0.985
		50.0	2.20	29413	81	0.981
		60.0	2.19	46817	168	0.976
		70.1	2.12	72458	334	0.971
2-Propanol	0	40.1	3.09	13984	35	0.988
		50.0	2.95	23590	79	0.984
		60.1	2.88	38554	170	0.979
		70.0	2.82	60491	341	0.972
	3.9	40.0	3.43	13969	38	0.988
		50.0	3.22	23590	81	0.984
		60.0	3.14	38428	168	0.979
		70.1	3.08	60650	334	0.972
1-Propanol	0	40.1	3.63	6953	35	0.994
		50.0	3.27	12104	79	0.992
		60.1	3.10	20332	170	0.989
		70.0	3.05	32659	341	0.985
	3.9	40.0	3.79	6945	38	0.994
		50.0	3.57	12104	81	0.992
		60.0	3.33	20262	168	0.989
		70.1	3.30	32749	334	0.985

Tab. A.15 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für die Elektrolytlösung 1-Propanol / LiCl sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Elektrolytlösung: 1-Propanol / LiCl						
Gewichtsanteil						
Solute i	LiCl [%]	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
Wasser	0	29.9	3.60	4217	3761	0.998
		40.1	3.35	7386	6957	0.997
		50.0	3.14	12312	12117	0.996
		60.0	2.97	19907	20312	0.995
	5	24.9	1.61	4212	3575	0.998
		40.0	1.44	7382	6612	0.997
		50.1	1.35	12361	11567	0.996
		60.1	1.25	19925	19323	0.995

Tab. A.16 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für das Lösungsmittel Wasser sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke, Fugazitätskoeffizienten der Solutes und die für heterogene Systeme berechneten Löslichkeiten der Solutes in Wasser

Lösungsmittel: Wasser						
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{sol}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	x_i [1/γ_i^∞]
Methanol	30.1	2.20	21959	4254	0.984	-
	40.5	2.27	35728	7429	0.980	-
	50.1	2.29	55733	12336	0.975	-
	60.1	2.40	84835	19962	0.970	-
Ethanol	30.0	5.12	10436	4232	0.989	-
	40.0	5.41	17892	7370	0.985	-
	50.0	5.80	29413	12300	0.981	-
	60.0	6.02	46859	19879	0.976	-
2-Propanol	30.0	9.75	7880	4232	0.991	-
	40.0	10.8	13961	7370	0.988	-
	50.1	11.7	23662	12336	0.984	-
	60.0	12.8	38464	19879	0.979	-
1-Propanol	30.0	17.4	3776	4232	0.996	-
	40.0	18.9	6941	7370	0.994	-
	50.0	19.9	12104	12300	0.992	-
	60.0	20.9	20282	19879	0.989	-
2-Ethyl-1-hexanol	30.0	10800	32	4232	1.000	9.23E-05
	45.1	7820	124	9609	1.000	1.28E-04
	60.1	6840	395	19862	0.999	1.46E-04
Acrylsäure-2-ethylhexylester	30.0	37500	31	4232	1.000	2.67E-05
	45.1	72300	92	9609	1.000	1.38E-05
	60.1	27200	237	19879	0.999	3.67E-05
Dodecamethylcyclohexasiloxan	40.0	650000	10	7370	1.000	1.54E-06
	60.1	200000	53	19962	1.000	5.00E-06
	75.0	144000	152	38463	0.999	6.94E-06
	89.9	50000	382	69763	0.998	2.00E-05
Octamethylcyclotetrasiloxan	20.0	133000	124	2330	0.999	7.52E-06
	20.0	138000	124	2330	0.999	7.25E-06
	40.0	100000	459	7370	0.998	1.00E-05
	60.0	52000	1418	19879	0.996	1.92E-05
	75.0	39000	3009	38463	0.993	2.56E-05
	89.9	16000	5916	69763	0.989	6.25E-05
	89.9	16600	5916	69763	0.989	6.02E-05

Tab. A.17 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ_i^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für die Lösungsmittel Octamethylcyclotetrasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan und Toluol sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke, Fugazitätskoeffizienten des Solutes (Wasser) und die Löslichkeiten des Solutes in der organischen Phase

Lösungsmittel: Octamethylcyclotetrasiloxan						
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	φ_i^s [-]	x_i [1/γ_i^∞]
Wasser	20.0	206	2330	125	0.999	4.85E-03
	40.0	65.1	7370	458	0.997	1.54E-02
	60.1	67.7	19950	1423	0.995	1.48E-02
	75.1	32.1	38580	3017	0.992	3.11E-02
	90.0	20.1	70000	5949	0.988	4.98E-02
Lösungsmittel: Dodecamethylcyclohexasiloxan						
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	φ_i^s [-]	x_i [1/γ_i^∞]
Wasser	20.0	74.9	2330	-	0.999	1.34E-02
	40.0	101	7370	10	0.997	9.90E-03
	60.0	64.9	19890	52	0.995	1.54E-02
	75.0	43.2	38500	152	0.992	2.31E-02
	90.0	18.2	70000	385	0.988	5.49E-02
Lösungsmittel: Toluol						
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	φ_i^s [-]	x_i [1/γ_i^∞]
Wasser	40.0	222	7370	7900	0.997	4.50E-03

Tab. A.18 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für das Lösungsmittel Perfluordecalin sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solute

Lösungsmittel: Perfluordecalin											
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	ϕ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	20.1	5.81	56677	658	0.970	Aceton	20.1	21.9	24705	658	0.977
	30.1	5.20	82445	1204	0.962		30.1	18.2	37992	1204	0.971
	40.2	4.69	116600	2104	0.953		40.2	15.2	56725	2104	0.965
	50.2	4.25	160400	3507	0.943		50.2	12.9	82059	3507	0.957
<i>n</i> -Hexan	20.1	8.37	16199	658	0.987	2-Butanon	60.2	11.1	115800	5640	0.948
	30.1	7.37	25091	1204	0.982		20.1	22.9	9488	658	0.990
	40.2	6.56	37573	2104	0.976		30.2	18.8	15336	1207	0.986
	50.2	5.88	54408	3507	0.969		40.2	15.8	23819	2104	0.982
<i>n</i> -Heptan	20.1	12.2	4752	658	0.994	2-Pentanon	50.2	13.5	35829	3507	0.977
	30.1	10.8	7858	1205	0.991		20.1	27.4	3613	658	0.994
	40.2	9.55	12484	2104	0.988		30.2	21.6	6136	1207	0.992
	50.2	8.60	19067	3507	0.984		40.2	18.9	9961	2104	0.988
1-Penten	20.1	6.00	70901	658	0.967	Methanol	50.2	15.1	15596	3507	0.985
	30.1	5.35	101900	1204	0.958		20.0	250	13017	656	0.988
	40.2	4.84	142500	2104	0.948		30.2	173	22058	1207	0.984
	50.2	4.40	194400	3507	0.937		40.2	121	35828	2104	0.980
1-Hexen	20.1	8.56	20037	658	0.985	Ethanol	50.2	87.4	56048	3507	0.975
	30.1	7.42	30653	1204	0.980		60.1	64.6	85111	5627	0.970
	40.2	6.52	45372	2104	0.974		20.0	222	5851	656	0.992
	50.2	5.80	65200	3507	0.967		20.1	226	5862	658	0.992
1-Hepten	20.1	13.3	5881	658	0.993	2-Propanol	30.2	151	10542	1207	0.989
	30.1	10.4	9592	1204	0.991		30.2	153	10542	1207	0.989
	40.2	8.25	15048	2104	0.987		40.2	106	18087	2104	0.985
	50.2	6.63	22800	3507	0.983		40.2	108	18087	2106	0.985
Cyclopentan	20.1	6.01	34719	658	0.984	1-Propanol	50.2	75.5	29726	3507	0.981
	30.2	5.41	51686	1207	0.979		50.2	76.6	29726	3507	0.981
	40.2	4.84	74444	2104	0.973		60.2	56.3	47217	5640	0.976
	50.2	4.40	104400	3507	0.967		20.1	159	4258	658	0.994
Cyclohexan	20.1	10.2	10367	658	0.992	Perfluor-2-methylpentan	30.2	105	7951	1207	0.991
	30.2	8.77	16355	1207	0.989		40.2	74.2	14107	2104	0.988
	40.2	7.68	24814	2104	0.985		50.2	50.5	23867	3507	0.984
	50.2	6.75	36489	3507	0.981		20.1	253	1963	658	0.998
Cyclopenten	20.1	5.95	41687	658	0.980	Perfluor-2-methylpentan	20.1	252	1963	658	0.997
	30.1	5.33	61550	1204	0.975		30.2	163	3812	1207	0.996
	40.2	4.83	88317	2104	0.968		30.2	165	3812	1207	0.996
	50.2	4.41	123100	3507	0.960		40.2	113	7018	2104	0.994
Cyclohexen	20.1	10.5	9413	658	0.992	Perfluor-2-methylpentan	40.2	112	7018	2104	0.994
	30.1	9.18	14909	1204	0.990		50.2	78.1	12254	3507	0.992
	40.2	8.09	22797	2104	0.986		50.2	78.4	12254	3507	0.992
	50.2	7.19	33659	3507	0.982		20.1	1.01	23332	658	ideal*
Benzol	20.1	12.6	10047	658	0.994	Perfluor-2-methylpentan	30.1	0.995	36088	1204	ideal*
	30.2	10.6	16014	1207	0.991		40.2	0.982	54099	2104	ideal*
	40.2	9.10	24596	2104	0.988		50.2	0.969	78377	3507	ideal*
	50.1	7.92	36377	3495	0.984						

* γ_i^∞ bestimmt mit der idealisierten Annahme $\phi_i^s = 1$.

Tab. A.19 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für das Lösungsmittel Benzol sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solute

Lösungsmittel: Benzol											
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	φ_i^s [-]
Perfluor-2-methylpentan	20.1	196	23310	10060	ideal*	Perfluordecalin	20.0	182	657	10040	ideal*
	30.1	145	36103	16000	ideal*		30.2	135	1205	16020	ideal*
	40.2	114	54057	34560	ideal*		40.2	103	2104	24560	ideal*
	50.2	94.0	783.21	36480	ideal*		50.2	82.0	3502	36480	ideal*
Perfluomonan	20.1	106	4841	10060	ideal*						
	30.2	91.1	7160	16020	ideal*						
	40.2	79.5	10358	24560	ideal*						
	50.2	72.0	14735	36480	ideal*						

* γ_i^∞ bestimmt mit der idealisierten Annahme $\varphi_i^s = 1$.

Tab. A.20 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte und Sättigungsdampfdrücke für das Lösungsmittel Decalin sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solute

Lösungsmittel: Decalin					
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	P_{solv}^s [Pa]	φ_i^s [-]
Perfluor-2-methylpentan	20.1	125	23332	94	ideal*
	30.1	100	36118	184	ideal*
	40.2	81.0	54036	345	ideal*
	50.2	66.7	78349	614	ideal*
	60.2	55.1	110484	1046	ideal*

* γ_i^∞ bestimmt mit der idealisierten Annahme $\varphi_i^s = 1$.

Tab. A.21 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel 1-Methyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: $[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$									
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.0	23.1	82092	0.962	Cyclohexan	30.0	22.7	16242	0.989
	40.0	21.7	115846	0.953		40.0	20.9	24636	0.985
	50.0	20.1	159502	0.943		50.0	19.3	36273	0.981
	60.0	18.9	215123	0.932		60.1	18.0	52020	0.976
<i>n</i> -Hexan	30.0	39.9	24965	0.982	Cyclopenten	30.0	6.55	61298	0.975
	40.0	36.8	37284	0.976		40.0	6.37	87618	0.968
	50.0	33.8	54059	0.969		50.1	6.20	122856	0.960
	60.0	31.5	76462	0.962		60.0	6.05	167149	0.952
<i>n</i> -Heptan	30.0	66.3	7813	0.991	Cyclohexen	30.0	10.6	14837	0.990
	40.0	60.2	12374	0.988		40.0	10.1	22585	0.986
	50.0	54.8	18927	0.984		50.1	9.58	33570	0.982
	60.0	50.2	28117	0.979		60.0	9.17	48115	0.978
1-Penten	30.0	10.5	101438	0.958	Benzol	20.0	1.33	10023	0.994
	40.0	10.1	141529	0.949		30.0	1.34	15922	0.991
	50.0	9.78	193116	0.938		40.0	1.35	24355	0.988
	60.0	9.46	257755	0.926		50.0	1.36	36225	0.984
1-Hexen	30.0	17.2	30457	0.980	Toluol	60.0	1.37	52214	0.980
	40.0	16.4	44934	0.974		20.0	2.00	2911	0.996
	50.0	15.7	64584	0.967		30.0	2.01	4892	0.995
	60.0	15.0	90457	0.959		40.0	2.02	7879	0.993
1-Hepten	30.0	27.9	9534	0.991	50.0	2.04	12297	0.990	
	40.0	26.1	14912	0.987	60.0	2.08	18529	0.987	
	50.0	24.4	22601	0.983	Wasser	30.0	2.86	4237	0.998
	60.0	23.1	33209	0.978		40.0	2.54	7351	0.997
Cyclopentan	30.0	13.8	51373	0.979		50.0	2.23	12306	0.996
	40.0	13.0	73975	0.973		60.0	2.01	19870	0.995
	50.0	12.2	103875	0.967					
	60.1	11.4	142639	0.960					

Tab. A.22 Mit der GLC (Oldenburg) experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel 1-Methyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: $[\text{MMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$									
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.0	23.3	82050	0.969	Toluol	30.0	2.13	4890	0.997
	40.0	21.6	115800	0.960		40.0	2.19	7890	0.996
	50.0	20.3	159500	0.950		50.0	2.24	12290	0.994
<i>n</i> -Hexan	30.0	38.4	24960	0.987	Aceton	60.0	2.30	18525	0.992
	40.0	35.4	37270	0.982		30.0	0.424	37780	0.987
	50.0	33.2	54060	0.976		40.0	0.457	56250	0.982
<i>n</i> -Heptan	60.0	30.9	76340	0.969	50.0	0.483	81450	0.976	
	30.0	63.7	7810	0.994	60.0	0.509	115000	0.969	
	40.0	56.7	12370	0.992	2-Butanon	30.0	0.629	15230	0.993
50.0	52.3	18930	0.989	40.0		0.668	23640	0.990	
60.0	47.3	28070	0.984	50.0		0.700	35550	0.986	
<i>n</i> -Octan	60.0	47.3	28070	0.984	60.0	0.736	51900	0.982	
	30.0	103	2463	0.998	2-Pentanon	30.0	0.941	6090	0.997
	40.0	91.0	4150	0.996		40.0	0.969	9880	0.995
50.0	80.7	6720	0.995	50.0		1.00	15460	0.993	
1-Penten	60.0	72.7	10500	0.992	60.0	1.03	23400	0.990	
	30.0	10.4	101500	0.965	Acetaldehyd	30.0	0.446	143500	0.968
	40.0	10.0	141600	0.955		40.0	0.462	200600	0.959
50.0	9.68	193200	0.944	50.0		0.477	274200	0.949	
1-Hexen	60.0	9.29	257800	0.931	60.0	0.495	366900	0.938	
	30.0	17.3	30470	0.985	Vinylacetat	30.0	1.11	19320	0.992
	40.0	16.6	44970	0.980		40.0	1.14	29870	0.989
50.0	15.9	64600	0.973	50.0		1.16	44750	0.984	
1-Octen	60.0	15.3	90500	0.966	60.0	1.20	65200	0.979	
	30.0	45.8	3040	0.997	Tetrahydrofuran	30.0	0.866	26810	0.991
	40.0	42.7	5046	0.996		40.0	0.894	40230	0.987
50.0	39.1	8070	0.994	50.0		0.927	58620	0.983	
1-Hexin	60.0	36.2	12460	0.992	60.0	0.952	83180	0.977	
	30.0	5.12	21400	0.990	Dichlormethan	30.0	1.07	70540	0.982
	40.0	5.08	32545	0.986		40.0	1.08	102100	0.976
50.0	5.04	48100	0.981	50.0		1.09	143900	0.969	
Cyclohexan	60.0	5.05	69150	0.975	60.0	1.10	198100	0.961	
	30.0	22.5	16235	0.992	Chloroform	30.0	1.19	32340	0.989
	40.0	20.9	24630	0.989		40.0	1.23	48000	0.986
50.0	19.2	36260	0.986	50.0		1.27	69300	0.981	
Cyclohexen	60.0	18.0	51900	0.981	60.0	1.31	97430	0.975	
	30.0	10.6	14835	0.993	Methanol	30.0	1.37	21840	0.995
	40.0	10.1	22615	0.991		40.0	1.28	35390	0.992
50.0	9.52	33450	0.987	50.0		1.21	55500	0.989	
Benzol	60.0	9.19	48100	0.983	60.0	1.14	84400	0.985	
	30.0	1.40	15915	0.993					
	40.0	1.42	24385	0.991					
	50.0	1.44	36200	0.987					
	60.0	1.46	52200	0.983					

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung:

Lösungsmittel: [MMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻

Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
Ethanol	30.0	1.97	10412	0.997	o-Xylol	30.0	3.05	1184	0.999
	40.0	1.82	17830	0.995		40.0	2.99	2050	0.999
	50.0	1.70	29400	0.992		50.0	2.93	3405	0.998
	60.0	1.58	46750	0.989		60.0	2.88	5450	0.997
2-Propanol	30.0	2.41	7880	0.997	m-Xylol	30.0	3.54	1465	0.999
	40.0	2.21	13940	0.995		40.0	3.42	2500	0.998
	50.0	2.02	23610	0.992		50.0	3.32	4100	0.997
	60.0	1.88	38450	0.988		60.0	3.24	6500	0.996
1-Propanol	30.0	2.81	3775	0.998	p-Xylol	30.0	3.44	1550	0.999
	40.0	2.53	6930	0.997		40.0	3.32	2645	0.998
	50.0	2.28	12110	0.996		50.0	3.23	4340	0.997
	60.0	2.09	20260	0.993		60.0	3.17	6855	0.996
Wasser	30.0	2.91	4230	0.999					
	40.0	2.56	7360	0.999					
	50.0	2.27	12310	0.998					
	60.0	2.04	19870	0.998					

Tab. A.23 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: [EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻									
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	20.0	18.5	56568	0.970	Benzol	20.0	1.18	10033	0.994
	30.0	17.4	82092	0.962		30.0	1.19	15919	0.991
	40.0	16.3	115923	0.953		40.0	1.20	24385	0.988
	50.0	15.4	159453	0.943		50.0	1.21	36204	0.984
<i>n</i> -Hexan	20.1	30.1	16221	0.987	Toluol	20.0	1.82	2913	0.996
	30.0	27.9	24965	0.982		30.0	1.81	4892	0.995
	40.0	25.9	37313	0.976		40.0	1.81	7882	0.993
	50.0	24.2	54039	0.969		50.0	1.81	12297	0.990
<i>n</i> -Heptan	20.0	48.0	4740	0.994	Aceton	20.0	0.403	24573	0.977
	30.0	43.8	7813	0.991		30.0	0.404	37804	0.971
	40.0	40.2	12385	0.988		40.0	0.410	56227	0.965
	50.0	37.1	18919	0.984		50.0	0.423	81476	0.957
1-Penten	20.1	8.40	70901	0.967	2-Butanon	20.0	0.544	9455	0.990
	30.0	8.17	101438	0.958		30.0	0.556	15238	0.986
	40.0	7.96	141620	0.949		40.0	0.571	23628	0.982
	50.0	7.75	193174	0.938		50.0	0.586	35563	0.977
1-Hexen	20.1	13.2	20045	0.985	2-Pentanon	20.0	0.703	3599	0.994
	30.0	12.7	30457	0.980		30.0	0.724	6093	0.992
	40.0	12.2	44968	0.974		40.0	0.743	9874	0.988
	50.0	11.8	64607	0.967		50.0	0.763	15469	0.985
1-Hepten	20.1	21.0	5881	0.993	Methanol	20.0	1.54	12928	0.988
	30.0	19.8	9534	0.991		30.0	1.40	21882	0.984
	40.0	18.8	14925	0.987		40.0	1.30	35463	0.980
	50.0	17.9	22610	0.983		50.0	1.21	55540	0.975
Cyclopentan	20.0	10.7	34620	0.984	Ethanol	20.0	2.14	5834	0.992
	30.0	10.1	51373	0.979		30.0	1.93	10448	0.989
	40.0	9.6	73897	0.974		40.0	1.77	17882	0.985
	50.0	9.10	103841	0.967		50.0	1.62	29427	0.981
Cyclohexan	20.0	17.0	10326	0.992	2-Propanol	20.0	2.45	4236	0.994
	30.0	15.6	16218	0.989		30.0	2.20	7890	0.991
	40.0	14.5	24606	0.985		40.0	1.96	13954	0.988
	50.0	13.5	36246	0.981		50.0	1.79	23602	0.984
Cyclopenten	20.0	5.41	41553	0.980	1-Propanol	20.0	2.63	1944	0.998
	30.0	5.26	61207	0.975		30.0	2.39	3780	0.996
	40.0	5.12	87648	0.968		40.0	2.19	6937	0.994
	50.0	4.99	122461	0.960		50.0	2.02	12110	0.992
Cyclohexen	20.0	8.59	9377	0.992	Wasser	20.0	3.68	2328	0.999
	30.0	8.10	14811	0.990		30.0	3.17	4224	0.998
	40.0	7.74	22594	0.986		40.0	2.83	7351	0.997
	50.0	7.38	33444	0.982		50.0	2.54	12330	0.996

Tab. A.24 Mit der GLC (Oldenburg) experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: [EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻									
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.0	17.9	82050	0.969	Toluol	30.0	1.81	4889	0.997
	40.0	16.8	115800	0.960		50.0	1.86	12285	0.994
	50.0	15.5	159500	0.950		60.0	1.87	18536	0.992
	60.0	14.3	214900	0.938		Aceton	30.0	0.434	37780
<i>n</i> -Hexan	30.0	27.7	24950	0.987	40.0		0.456	56249	0.982
	40.0	25.9	37256	0.982	50.0		0.467	81430	0.976
	50.0	23.9	54050	0.976	60.0		0.483	115000	0.969
	60.0	22.3	76386	0.969	2-Butanon	30.0	0.601	15230	0.993
<i>n</i> -Heptan	30.0	43.5	7805	0.994		40.0	0.621	23638	0.990
	40.0	39.9	12363	0.992		50.0	0.646	35540	0.986
	50.0	36.5	18920	0.989		60.0	0.663	51915	0.982
	60.0	33.5	28085	0.984	2-Pentanon	30.0	0.832	6088	0.997
<i>n</i> -Octan	30.0	67.6	2463	0.998		40.0	0.856	9878	0.995
	40.0	60.9	4149	0.996		50.0	0.900	15460	0.993
	50.0	55.0	6720	0.995		60.0	0.929	23417	0.990
	60.0	49.5	10501	0.992	Acetaldehyd	30.0	0.457	143400	0.968
1-Penten	30.0	8.17	101500	0.965		40.0	0.468	200600	0.959
	40.0	8.04	141600	0.955		50.0	0.477	274200	0.949
	50.0	7.71	193200	0.944		60.0	0.485	366900	0.938
	60.0	7.54	257900	0.931	Vinylacetat	30.0	1.11	19315	0.992
1-Hexen	30.0	12.9	30460	0.985		40.0	1.12	29862	0.989
	40.0	12.4	44968	0.980		50.0	1.13	44750	0.984
	50.0	11.9	64600	0.973		60.0	1.14	65208	0.979
	60.0	11.5	90516	0.966	Tetrahydrofuran	30.0	0.772	26810	0.991
1-Octen	30.0	31.4	3038	0.997		40.0	0.808	40223	0.987
	40.0	29.2	5046	0.996		50.0	0.845	58615	0.983
	50.0	27.4	8069	0.994		60.0	0.880	83199	0.977
	60.0	25.5	12463	0.992	Dichlormethan	30.0	0.967	70520	0.982
1-Hexin	30.0	4.24	21400	0.990		50.0	0.964	143900	0.969
	40.0	4.17	32541	0.986		60.0	0.962	198100	0.961
	50.0	4.11	48070	0.981	Chloroform	30.0	1.03	32340	0.989
60.0	4.03	69177	0.975	40.0		1.04	48002	0.986	
Cyclohexan	30.0	16.1	16230	0.992		50.0	1.06	69270	0.981
	40.0	15.0	24626	0.989		60.0	1.08	97438	0.975
	50.0	13.9	36250	0.986	Methanol	30.0	1.39	21835	0.995
	60.0	13.0	51930	0.981		40.0	1.29	35387	0.992
Cyclohexen	30.0	8.44	14830	0.993		50.0	1.20	55500	0.989
	40.0	8.01	22613	0.991	60.0	1.12	84438	0.985	
	50.0	7.63	33450	0.987	Ethanol	30.0	1.91	10412	0.997
	60.0	7.26	48132	0.983		40.0	1.77	17826	0.995
Benzol	30.0	1.23	15910	0.993		50.0	1.63	29370	0.992
	50.0	1.25	36190	0.987		60.0	1.52	46772	0.989
	60.0	1.26	52232	0.983					

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung:

Lösungsmittel: [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻

Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
2-Propanol	30.0	2.19	7880	0.997	m-Xylol	30.0	2.91	1460	0.999
	40.0	2.00	13939	0.995		40.0	2.87	2500	0.998
	50.0	1.80	23610	0.992		50.0	2.84	4100	0.997
	60.0	1.65	38464	0.988		60.0	2.81	6500	0.996
1-Propanol	30.0	2.54	3774	0.998	p-Xylol	30.0	2.84	1550	0.999
	40.0	2.30	6927	0.997		40.0	2.81	2650	0.998
	50.0	2.09	12110	0.996		50.0	2.78	4340	0.997
	60.0	1.91	20276	0.993		60.0	2.75	6860	0.996
Wasser	30.0	3.18	4232	0.999					
	40.0	2.94	7358	0.999					
	50.0	2.55	12310	0.998					
o-Xylol	30.0	2.52	1180	0.999					
	40.0	2.48	2050	0.999					
	50.0	2.44	3400	0.998					
	60.0	2.41	5450	0.997					

Tab. A.25 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ($[\text{BMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: $[\text{BMIM}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$									
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	20.0	10.3	56655	0.970	Cyclohexan	20.0	9.18	10333	0.992
	30.1	9.78	82327	0.962		30.0	8.64	16242	0.989
	40.1	9.26	116000	0.953		40.0	8.17	24666	0.985
	50.1	8.73	159699	0.943		50.0	7.73	36273	0.981
<i>n</i> -Hexan	20.0	15.1	16191	0.987	Cyclopenten	20.0	3.57	41503	0.980
	30.1	14.2	25049	0.982		30.0	3.48	61298	0.975
	40.1	13.5	37342	0.976		40.0	3.40	87739	0.968
	50.1	12.7	54136	0.969		50.0	3.33	122619	0.960
<i>n</i> -Heptan	20.0	22.2	4750	0.994	Cyclohexen	20.0	5.38	9364	0.992
	30.1	20.7	7843	0.991		30.0	5.15	14837	0.990
	40.1	19.4	12396	0.988		40.0	4.90	22622	0.986
	50.1	18.2	18958	0.984		50.0	4.68	33495	0.982
1-Penten	20.0	5.11	70821	0.967	Benzol	20.0	0.872	10037	0.994
	30.0	5.04	101298	0.958		30.0	0.881	15894	0.991
	40.0	4.98	141529	0.949		40.0	0.892	24385	0.988
	50.0	4.92	193231	0.938		50.0	0.903	36170	0.984
1-Hexen	20.0	7.55	20018	0.985	Toluol	20.0	1.22	2916	0.996
	30.0	7.34	30408	0.980		30.0	1.24	4882	0.995
	40.0	7.15	44934	0.974		40.0	1.26	7889	0.993
	50.0	6.97	64629	0.967		50.0	1.28	12276	0.990
1-Hepten	20.0	11.2	5872	0.993	Wasser	20.1	3.95	2337	0.999
	30.0	10.7	9516	0.991		30.0	3.43	4237	0.998
	40.0	10.2	14912	0.987		40.0	3.01	7351	0.997
	50.0	9.81	22619	0.983		50.0	2.64	12318	0.996
Cyclopentan	20.0	6.22	34620	0.984					
	30.0	5.94	51373	0.979					
	40.0	5.67	74053	0.973					
	50.0	5.43	103875	0.967					

Tab. A.26 Mit der GLC (Oldenburg) experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluormethylsulfonyl)imid ([BMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solutes

Lösungsmittel: [BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻									
Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
<i>n</i> -Pentan	30.0	9.74	82050	0.969	Toluol	30.0	1.24	4890	0.997
	40.0	9.10	115800	0.960		40.0	1.25	7890	0.996
	50.0	8.68	159500	0.950		50.0	1.27	12285	0.994
	60.0	8.23	214900	0.938		60.0	1.29	18530	0.992
<i>n</i> -Hexan	30.0	14.0	24960	0.987	Aceton	30.0	0.343	37780	0.987
	40.0	13.0	37270	0.982		40.0	0.357	56250	0.982
	50.0	12.1	54050	0.976		50.0	0.369	81430	0.976
	60.0	11.4	76360	0.969		60.0	0.382	115000	0.969
<i>n</i> -Heptan	30.0	20.6	7810	0.994	2-Butanon	30.0	0.443	15230	0.993
	40.0	18.8	12370	0.992		40.0	0.456	23640	0.990
	50.0	17.3	18920	0.989		50.0	0.470	35540	0.986
	60.0	16.1	28080	0.984		60.0	0.487	51900	0.982
<i>n</i> -Octan	30.0	29.7	2463	0.998	2-Pentanon	30.0	0.578	6090	0.997
	40.0	26.6	4150	0.996		40.0	0.597	9880	0.995
	50.0	24.6	6720	0.995		50.0	0.616	15460	0.993
	60.0	22.7	10500	0.992		60.0	0.635	23400	0.990
1-Penten	30.0	4.94	101500	0.965	Diethylether	30.0	1.70	86580	0.970
	40.0	4.74	141600	0.955		40.0	1.71	123900	0.961
	50.0	4.60	193200	0.944		50.0	1.75	173000	0.950
	60.0	4.48	257900	0.931		60.0	1.79	236100	0.937
1-Hexen	30.0	7.25	30470	0.985	Diisopropyl- ether	30.0	3.64	24750	0.986
	40.0	6.89	44970	0.980		40.0	3.71	37200	0.981
	50.0	6.60	64600	0.973		50.0	3.77	54300	0.975
	60.0	6.36	90500	0.966		60.0	3.85	77150	0.967
1-Octen	30.0	15.1	3040	0.997	Ethyl- <i>tert</i> - butylether	30.0	3.54	20830	0.988
	40.0	14.3	5046	0.996		40.0	3.57	31560	0.984
	50.0	13.5	8069	0.994		50.0	3.61	46430	0.978
	60.0	12.7	12460	0.992		60.0	3.66	66540	0.972
1-Hexin	30.0	2.49	21400	0.990	Methyl- <i>tert</i> - amylether	30.0	2.38	12650	0.992
	40.0	2.50	32545	0.986		40.0	2.41	19540	0.989
	50.0	2.52	48070	0.981		50.0	2.47	29230	0.985
	60.0	2.48	69170	0.975		60.0	2.53	42470	0.980
Cyclohexan	30.0	8.56	16235	0.992	Methyl- <i>tert</i> - butylether	30.0	1.60	40880	0.982
	40.0	7.98	24630	0.989		40.0	1.64	59650	0.976
	50.0	7.44	36250	0.986		50.0	1.71	84870	0.969
	60.0	6.97	51930	0.981		60.0	1.77	118000	0.960
Cyclohexen	30.0	4.98	14835	0.993	Acetaldehyd	30.0	0.360	143500	0.968
	40.0	4.68	22615	0.991		40.0	0.374	200600	0.959
	50.0	4.47	33450	0.987		50.0	0.387	274200	0.949
	60.0	4.26	48130	0.983		60.0	0.393	366900	0.938
Benzol	30.0	0.888	15915	0.993	Vinylacetat	30.0	0.794	19320	0.992
	40.0	0.892	24385	0.991		40.0	0.816	29870	0.989
	50.0	0.903	36190	0.987		50.0	0.840	44750	0.984
	60.0	0.916	52230	0.983		60.0	0.858	65200	0.979

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung:

Lösungsmittel: [BMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻

Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute <i>i</i>	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
Tetrahydrofuran	30.0	0.543	26810	0.991	1-Propanol	30.0	1.81	3775	0.998
	40.0	0.556	40230	0.987		40.0	1.63	6930	0.997
	50.0	0.582	58615	0.983		50.0	1.51	12110	0.996
	60.0	0.598	83180	0.977		60.0	1.40	20270	0.993
Dichlormethan	30.0	0.696	70540	0.982	Wasser	30.0	3.40	4230	0.999
	40.0	0.699	102100	0.976		40.0	2.78	7360	0.999
	50.0	0.708	143900	0.969		50.0	2.44	12310	0.998
	60.0	0.716	198100	0.961		60.0	2.14	19875	0.998
Chloroform	30.0	0.686	32340	0.989	o-Xylol	40.0	1.74	2050	0.999
	40.0	0.709	48000	0.986		50.0	1.73	3405	0.998
	50.0	0.738	69270	0.981		60.0	1.71	5450	0.997
	60.0	0.764	97430	0.975	m-Xylol	40.0	2.00	2500	0.998
Methanol	30.0	1.10	21840	0.995		50.0	1.99	4100	0.997
	40.0	1.03	35390	0.992	60.0	1.96	6500	0.996	
	50.0	0.984	55500	0.989	p-Xylol	40.0	1.97	2645	0.998
	60.0	0.928	84440	0.985		50.0	1.95	4340	0.997
Ethanol	30.0	1.43	10412	0.997	60.0	1.92	6855	0.996	
	40.0	1.32	17830	0.995					
	50.0	1.24	29370	0.992					
	60.0	1.17	46770	0.989					
2-Propanol	30.0	1.60	7880	0.997					
	40.0	1.47	13940	0.995					
	50.0	1.37	23610	0.992					
	60.0	1.29	38450	0.988					

Tab. A.27 Mit der Dilutor-Technik experimentell ermittelte γ^∞ -Werte für das Lösungsmittel 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfat ($[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$) sowie berechnete Sättigungsdampfdrücke und Fugazitätskoeffizienten der Solute

Lösungsmittel: $[\text{EMIM}]^+[\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3]^-$									
Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]	Solute i	ϑ [°C]	γ_i^∞	P_i^s [Pa]	φ_i^s [-]
<i>n</i> -Hexan	30.0	106	14955	0.982	Cyclopenten	30.0	13.4	61298	0.975
	40.0	92.6	37313	0.976		30.0	13.3	61253	0.975
	50.0	81.5	54117	0.969		40.0	12.9	87679	0.968
	60.0	72.0	76360	0.962		40.0	12.9	87679	0.968
<i>n</i> -Heptan	30.0	227	7809	0.991	Cyclohexen	50.0	12.4	122461	0.960
	40.0	195	12385	0.988		50.0	12.4	122461	0.960
	50.0	168	18950	0.984		60.0	11.9	167149	0.952
	60.0	145	28074	0.979		60.0	12.0	167149	0.952
1-Hexen	30.0	48.2	30482	0.980	Benzol	30.0	23.0	14837	0.990
	40.0	44.2	44934	0.974		40.0	21.8	22594	0.986
	50.0	40.6	64674	0.967		50.0	20.7	33469	0.982
	60.0	37.9	90428	0.959		60.0	19.7	48115	0.978
1-Hepten	30.0	92.5	9543	0.991	Toluol	20.0	2.70	10018	0.994
	40.0	83.0	14912	0.987		30.0	2.73	15922	0.991
	50.0	75.0	22637	0.983		40.0	2.76	24365	0.988
	60.0	68.4	33197	0.978		50.0	2.80	36184	0.984
Cyclopentan	30.0	29.5	51373	0.979	Cyclohexan	60.0	2.83	52232	0.980
	40.0	27.0	73923	0.973		20.0	5.21	2909	0.996
	50.0	24.7	103807	0.967		30.0	5.28	4892	0.995
	60.0	22.8	142292	0.960		40.0	5.35	7882	0.993
Cyclohexan	30.0	56.7	16242	0.989	50.0	5.41	12281	0.990	
	40.0	50.8	24616	0.985	60.0	5.48	18536	0.987	
	40.0	50.6	24616	0.985					
	50.0	46.1	36246	0.981					
	50.0	46.1	36246	0.981					
	60.0	41.9	51912	0.976					
	60.0	42.1	51912	0.976					

Anhang B: Experimentell ermittelte Exzessenthalpien, Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten und Dichten

Nachfolgend sind die mittels eines isothermen Durchflusskalorimeters [37] ermittelten Exzessenthalpien, die mittels einer statischen Apparatur [28] bestimmten T - P -Daten bzw. P - x -Daten der Dampf-Flüssig-Gleichgewichts-Messungen sowie die mittels eines Dichtemessgerätes (Biegeschwinger; Anton Paar, DMA 4500) erhaltenen Dichten dargestellt.

Tab. B.1 Experimentelle h^E -Daten für das System 1-Hexen(1) / Perfluordecalin(2)

323.15 K und 1631 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0468	297	0.5345	2238
0.0915	644	0.7005	2029
0.2147	1443	0.8844	1177
0.3894	2090		

Tab. B.2 Experimentelle h^E -Daten für das System 1-Hepten(1) / Perfluordecalin(2)

323.15 K und 1631 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0418	291	0.5054	2292
0.0823	639	0.6755	2100
0.1957	1470	0.8720	1294
0.3621	2146		

Tab. B.3 Experimentelle h^E -Daten für das System Cyclopentan(1) / Perfluordecalin(2)

323.15 K und 1617 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0312	139	0.4588	2129
0.0612	327	0.6041	2174
0.1181	718	0.7566	1855
0.2665	1541	0.9105	1033

Tab. B.4 Experimentelle h^E -Daten für das System Cyclopentan(1) / Perfluordecalin(2)

323.15 K und 1617 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.065	379	0.6193	2259
0.1249	799	0.7682	1901
0.2792	1663	0.9156	1046
0.4747	2241		

Tab. B.5 Experimentelle h^E -Daten für das System Cyclohexan(1) / Perfluordecalin(2)

323.15 K und 1617 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0291	222	0.4407	1910
0.0571	456	0.5865	1546
0.1106	891	0.7429	1172
0.2524	1840	0.9044	778

Tab. B.6 Experimentelle h^E -Daten für das System Benzol(1) / Perfluordecalin(2)

323.15 K und 1617 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0330	287	0.8899	566
0.0646	607	0.9270	479
0.1242	1193	0.9604	399
0.2778	2007	0.9808	343
0.4731	1553		

Tab. B.7 Experimentelle h^E -Daten für das System Ethanol(1) / Perfluordecalin(2)

323.15 K und 1617 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0252	429	0.9249	121
0.0494	489	0.9509	109
0.0952	470	0.9736	101
0.3696	354	0.9873	94
0.5777	266		

Tab. B.8 Experimentelle h^E -Daten für das System 1-Propanol(1) / Perfluordecalin(2)

323.15 K und 1617 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0198	412	0.8423	169
0.0390	468	0.9058	145
0.0759	454	0.9573	126
0.1443	430	0.9838	114
0.3140	368		

Tab. B.9 Experimentelle h^E -Daten für das System 1-Hexen(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2)

323.15 K und 1342 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0254	73	0.3399	266
0.0502	149	0.5527	186
0.0978	262	0.7157	124
0.1862	304	0.9351	31

Tab. B.10 Experimentelle h^E -Daten für das System Cyclohexan(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2)

323.15 K und 1307 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0293	161	0.3733	375
0.0576	284	0.5884	253
0.1114	412	0.7444	168
0.2093	452	0.9434	44

Tab. B.11 Experimentelle h^E -Daten für das System Cyclohexen(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2)

323.15 K und 1307 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0612	225	0.8841	69
0.1180	400	0.9468	32
0.2665	493	0.9797	12
0.4588	354	0.9900	7
0.7177	170		

Tab. B.12 Experimentelle h^E -Daten für das System Benzol(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2)

323.15 K und 1342 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0354	-36	0.4201	-537
0.0692	-72	0.6348	-730
0.1323	-151	0.7798	-572
0.2435	-291	0.9530	-119

Tab. B.13 Experimentelle h^E -Daten für das System Ethanol(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2)

323.15 K und 1342 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0529	380	0.5246	2451
0.1017	684	0.7259	2196
0.1885	1243	0.8436	1608
0.3291	1937	0.9687	439

Tab. B.14 Experimentelle h^E -Daten für das System 1-Propanol(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2)

323.15 K und 1342 [kPa]			
x_1	h^E [J·mol ⁻¹]	x_1	h^E [J·mol ⁻¹]
0.0418	321	0.4629	2619
0.0812	626	0.6741	2608
0.1536	1131	0.8082	2040
0.2770	1889	0.9602	632

Tab. B.15 Experimentelle T - P -Daten für Perfluordecalin (Isomerengemisch)

T [K]	P [kPa]	T [K]	P [kPa]
293.46	0.63	332.19	5.24
299.16	0.90	342.71	8.39
305.58	1.31	353.98	13.57
313.19	2.01	361.62	18.24
322.88	3.32	367.97	23.02

Tab. B.16 Experimentelle P - x -Daten für das System Cyclohexan(1) / [MMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0073	9.87	0.1749	99.32	0.8746	99.16
0.0136	18.44	0.2328	99.27	0.9251	99.18
0.0216	28.98	0.3181	99.27	0.9583	99.19
0.0285	38.10	0.3984	99.26	0.9784	99.19
0.0363	48.01	0.4808	99.26	0.9900	99.18
0.0426	55.79	0.5656	99.25	0.9960	99.17
0.0484	62.78	0.6441	99.08	0.9983	99.15
0.0621	78.41	0.6461	99.24	0.9995	99.13
0.0795	95.50	0.7176	99.22	1.0000	99.10
0.1028	99.11	0.7273	99.09		
0.1331	99.27	0.8055	99.12		

Tab. B.17 Experimentelle P - x -Daten für das System Benzol(1) / [MMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0086	1.36	0.4132	58.97	0.9114	101.09
0.0173	2.58	0.4698	67.24	0.9377	101.08
0.0266	3.87	0.5246	75.30	0.9574	101.11
0.0363	5.23	0.5753	82.65	0.9706	101.11
0.0457	6.56	0.6220	89.15	0.9804	101.11
0.0751	10.74	0.6649	94.68	0.9879	101.11
0.1104	15.68	0.7038	98.98	0.9929	101.11
0.1518	21.53	0.7383	101.13	0.9961	101.10
0.1981	28.08	0.7690	101.15	0.9977	101.10
0.2484	35.26	0.7697	101.07	0.9988	101.09
0.3000	42.61	0.8294	101.09	1.0000	101.10
0.3537	50.32	0.8763	101.08		

Tab. B.18 Experimentelle P - x -Daten für das System n -Hexan(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0079	18.68	0.3229	142.29	0.9173	142.30
0.0155	35.79	0.3783	142.34	0.9437	142.30
0.0222	50.62	0.4388	142.36	0.9597	142.31
0.0284	64.74	0.5014	142.36	0.9726	142.32
0.0348	79.11	0.5620	142.38	0.9814	142.32
0.0409	91.86	0.6166	142.25	0.9880	142.32
0.0470	104.59	0.6169	142.37	0.9927	142.32
0.0600	129.83	0.6711	142.38	0.9957	142.32
0.0796	141.99	0.6842	142.26	0.9973	142.31
0.1054	142.17	0.7210	142.37	0.9986	142.31
0.1380	142.22	0.7572	142.27	0.9993	142.30
0.1757	142.31	0.7652	142.38	1.0000	142.30
0.2197	142.32	0.8198	142.27		
0.2676	142.30	0.8719	142.28		

Tab. B.19 Experimentelle P - x -Daten für das System Cyclohexan (1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0073	7.52	0.0704	64.98	0.4566	99.35
0.0141	14.40	0.0963	84.53	0.5191	99.33
0.0206	20.78	0.1224	97.20	0.5761	99.32
0.0270	26.88	0.1609	99.22	0.6265	99.31
0.0339	33.42	0.2071	99.37	0.6748	99.29
0.0409	39.90	0.2646	99.38	0.7184	99.28
0.0475	45.85	0.3275	99.38	0.7633	99.26
0.0542	51.69	0.3875	99.37		

Tab. B.20 Experimentelle P - x -Daten für das System Cyclohexen(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0077	4.64	0.3741	92.70	0.9354	92.68
0.0158	9.20	0.4335	92.70	0.9563	92.68
0.0235	13.44	0.4966	92.70	0.9689	92.69
0.0309	17.52	0.5600	92.71	0.9790	92.69
0.0391	21.89	0.6195	92.71	0.9858	92.68
0.0473	26.24	0.6719	92.71	0.9910	92.68
0.0556	30.51	0.6758	92.66	0.9945	92.68
0.0792	42.19	0.7220	92.71	0.9968	92.68
0.1044	54.56	0.7377	92.66	0.9981	92.67
0.1360	69.23	0.7672	92.71	0.9991	92.66
0.1701	83.36	0.8021	92.66	0.9997	92.66
0.2124	92.56	0.8063	92.72	1.0000	92.65
0.2614	92.69	0.8555	92.67		
0.3141	92.70	0.8986	92.67		

Tab. B.21 Experimentelle P - x -Daten für das System Benzol(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0096	1.47	0.4989	67.09	0.9428	101.00
0.0226	3.07	0.5576	75.80	0.9614	100.99
0.0338	4.45	0.6150	84.20	0.9726	101.00
0.0447	5.79	0.6669	91.34	0.9815	101.00
0.0553	7.12	0.7038	95.80	0.9875	100.99
0.0876	11.04	0.7126	96.82	0.9920	100.99
0.1241	15.62	0.7563	100.71	0.9951	100.99
0.1684	21.36	0.7622	100.96	0.9972	100.99
0.2167	27.63	0.7959	101.05	0.9982	100.99
0.2695	34.66	0.8220	100.99	0.9991	100.99
0.3247	42.21	0.8301	101.05	0.9996	100.98
0.3808	50.03	0.8709	101.00	1.0000	100.98
0.4413	58.63	0.9099	100.99		

Tab. B.22 Experimentelle P - x -Daten für das System 2-Propanol(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0121	1.73	0.4748	59.81	0.9042	89.05
0.0235	3.21	0.5333	65.84	0.9359	89.96
0.0360	4.84	0.5874	70.90	0.9598	90.64
0.0487	6.50	0.6357	74.96	0.9752	91.14
0.0611	8.08	0.6793	78.22	0.9857	91.52
0.0953	12.55	0.7182	80.81	0.9925	91.86
0.1353	17.88	0.7397	82.08	0.9963	92.05
0.1853	24.43	0.7525	82.82	0.9982	92.16
0.2387	31.42	0.7824	84.38	0.9991	92.21
0.2952	38.61	0.8022	85.29	0.9996	92.26
0.3542	45.94	0.8089	85.62	1.0000	92.29
0.4125	52.86	0.8586	87.57		

Tab. B.23 Experimentelle P - x -Daten für das System Wasser(1) / [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0289	3.19	0.5957	47.34	0.9239	47.38
0.0598	6.45	0.6599	47.35	0.9355	47.38
0.0890	9.54	0.7160	47.35	0.9450	47.39
0.1448	15.30	0.7679	47.36	0.9672	47.38
0.1933	20.15	0.8095	47.36	0.9799	47.38
0.2700	27.38	0.8433	47.36	0.9890	47.37
0.3513	34.27	0.8703	47.36	0.9943	47.38
0.4388	40.73	0.8920	47.37	1.0000	47.37
0.5202	45.51	0.9096	47.37		

Tab. B.24 Experimentelle P - x -Daten für das System Tetrahydrofuran(1)/[EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0133	1.94	0.5271	82.50	0.9470	152.31
0.0262	3.69	0.5846	93.14	0.9642	153.53
0.0395	5.45	0.6402	103.67	0.9744	154.16
0.0544	7.43	0.6912	113.37	0.9826	154.65
0.0740	10.06	0.7217	118.90	0.9881	154.97
0.1101	15.11	0.7348	121.59	0.9922	155.23
0.1488	20.67	0.7758	129.09	0.9953	155.46
0.1985	27.90	0.7776	129.14	0.9974	155.64
0.2484	35.54	0.8125	135.47	0.9985	155.77
0.3010	43.77	0.8342	138.69	0.9992	155.83
0.3559	52.68	0.8441	140.56	1.0000	155.92
0.4114	62.01	0.8801	145.35		
0.4707	72.37	0.9165	149.58		

Tab. B.25 Experimentelle P - x -Daten für das System Cyclohexan(1) / [BMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0089	5.70	0.3783	99.07	0.8714	98.98
0.0171	10.69	0.4402	99.07	0.9136	98.97
0.0269	16.40	0.5001	99.06	0.9441	98.96
0.0364	21.85	0.5558	99.06	0.9653	98.95
0.0452	26.90	0.6070	99.06	0.9786	98.95
0.0709	41.37	0.6534	99.05	0.9861	98.94
0.0956	54.65	0.6941	98.99	0.9916	98.94
0.1265	69.82	0.6949	99.03	0.9948	98.94
0.1621	85.76	0.7314	99.01	0.9971	98.95
0.2061	98.98	0.7637	99.01	0.9987	98.94
0.2586	99.09	0.7683	98.98	0.9995	98.94
0.3149	99.09	0.8240	98.99	1.0000	98.94

Tab. B.26 Experimentelle P - x -Daten für das System Benzol(1) / [BMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻(2) bei 80 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0117	1.40	0.5251	62.46	0.9479	100.86
0.0231	2.53	0.5797	70.67	0.9657	100.85
0.0357	3.79	0.6293	78.24	0.9766	100.84
0.0479	5.00	0.6733	84.79	0.9845	100.83
0.0602	6.22	0.7124	90.21	0.9900	100.83
0.0944	9.63	0.7342	93.19	0.9939	100.82
0.1355	13.84	0.7471	94.43	0.9961	100.82
0.1835	18.93	0.7775	97.46	0.9975	100.81
0.2354	24.62	0.7862	98.51	0.9986	100.81
0.2893	30.90	0.8043	99.47	0.9993	100.81
0.3475	38.06	0.8420	100.86	0.9998	100.80
0.4059	45.65	0.8871	100.86	1.0000	100.81
0.4662	53.91	0.9216	100.86		

Tab. B.27 Experimentelle P - x -Daten für das System Cyclohexan(1) / [EMIM]⁺[C₂H₅OSO₃]⁻(2) bei 30 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0024	3.12	0.1098	16.27	0.6708	16.24
0.0049	5.97	0.1451	16.26	0.6828	16.24
0.0074	8.73	0.1860	16.26	0.7776	16.23
0.0099	11.45	0.2314	16.25	0.8781	16.23
0.0159	16.11	0.2848	16.25	0.9329	16.25
0.0229	16.22	0.3398	16.25	0.9660	16.28
0.0299	16.25	0.4030	16.25	0.9829	16.29
0.0413	16.27	0.4824	16.24	0.9992	16.29
0.0574	16.27	0.5801	16.24	1.0000	16.25
0.0808	16.27	0.6005	16.25		

Tab. B.28 Experimentelle P - x -Daten für das System Benzol(1) / [EMIM]⁺[C₂H₅OSO₃]⁻(2) bei 30 °C

x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]	x_1	P [kPa]
0.0046	0.28	0.3330	12.88	0.8130	15.95
0.0108	0.57	0.4319	15.41	0.8930	15.94
0.0183	0.92	0.5270	15.98	0.9473	15.95
0.0330	1.58	0.6055	15.98	0.9778	15.96
0.0548	2.54	0.6448	15.98	0.9893	15.97
0.0955	4.25	0.6664	15.98	1.0000	15.96
0.1590	6.84	0.7178	15.97		
0.2387	9.82	0.7313	15.97		

Tab. B.29 Dichten ρ für Perfluordecalin und Decalin im Temperaturbereich von 20 – 90 °C

Temperatur [°C]	ρ [g/cm ³]	
	Decalin	Perfluordecalin
20	0.8771	1.9417
25	0.8733	1.9305
30	0.8696	1.9192
35	0.8658	1.9079
40	0.8621	1.8966
45	0.8584	1.8851
50	0.8545	1.8736
55	0.8508	1.8621
60	0.8470	1.8505
65	0.8432	1.8388
70	0.8394	1.8271
75	-	1.8151
80	-	1.8031
85	-	1.7912
90	-	1.7790

Tab. B.30 Dichten ρ für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ionischen Flüssigkeiten im Temperaturbereich von 20 - 80 °C

Temperatur [°C]	ρ [g/cm ³]			
	[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻
20	-	1.5243	1.4425	1.2458
25	1.5700	1.5192	1.4377	1.2423
30	1.5648	1.5141	1.4329	1.2388
35	1.5596	1.5091	1.4280	1.2354
40	1.5544	1.5040	1.4232	1.2319
45	1.5493	1.4990	1.4185	1.2285
50	1.5441	1.4940	1.4137	1.2251
55	1.5390	1.4890	1.4090	1.2217
60	1.5339	1.4841	1.4043	1.2183
65	1.5289	1.4792	1.3996	1.2150
70	1.5238	1.4742	1.3949	1.2116
75	1.5188	1.4693	1.3903	1.2083
80	1.5138	1.4645	1.3856	1.2050

Anhang C: Vergleich der experimentell ermittelten γ^∞ -Werte verschiedener Lösungsmittel mit Literaturdaten sowie ein Vergleich der mit der Dilutor-Technik und der GLC (Oldenburg) ermittelten γ^∞ -Daten ionischer Flüssigkeiten

Nachfolgend ist der Vergleich der experimentell ermittelten γ^∞ -Daten mit Literaturdaten aus der DDB [24] verglichen. Die anschließenden Tabellen enthalten einen Vergleich der γ^∞ -Werte verschiedener ionischer Flüssigkeiten, die zum einen mit der Dilutor-Technik und zum anderen mit der GLC (Oldenburg) ermittelt wurden.

Reihenfolge der Lösungsmittel (Solvent):

<ul style="list-style-type: none"> • <i>N</i>-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) • NMP + unterschiedliche Gew.-% Wasser • <i>N</i>-Formylmorpholin (NFM) • 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol) • 1-Propanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Wasser • [MMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ • [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ • [BMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻
---	---

Erläuterung zu den Tabellen im Anhang C:

GAMMA: Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung γ^∞

METHOD: Methode, mit der die γ^∞ -Werte ermittelt wurden

REF: Referenz, Literaturstelle

- CSOD: Berechnet aus LLE-Daten
- DILU: Dilutor-Technik
- EBUL: Ebulliometrie
- GLCR: Gas-Flüssig-Chromatographie (mit Berücksichtigung der Realität der Gasphase)
- GLCI: Gas-Flüssig-Chromatographie (ohne Berücksichtigung der Realität der Gasphase)
- GLCN: Gas-Flüssig-Chromatographie (nicht spezifiziert)
- HENR: Berechnet aus Henry-Koeffizienten
- LLCR: Flüssig-Flüssig-Chromatographie
- NSGC: Non-Steady-State-Gas-Flüssig-Chromatographie
- OTHR: Andere Methoden
- RGLC: Gas-Flüssig-Chromatographie (relative Methode)
- STAT: Statische Methoden (z.B. Headspace-Gaschromatographie)

=====
ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems
 =====

=====
N-METHYL-2-PYRROLIDONE <NMP> C5H9NO
 =====

BENZENE

C6H6

References:

- 1 Diese Arbeit
- 2 Fabries J.-F., Gustin J.-L., Renon H., J.Chem.Eng.Data, 22(3), p303-308, 1977
- 3 Gaile A.A., Parizheva N.V., Proskuryakov V.A., Zh.Prikl.Khim., 47(1), p191-194, 1974
- 4 Leroy J.-C., Masson J.-C., Renon H., Fabries J.-F., Sannier H., Ind.Eng.Chem.,Process Des.Dev., 16(1), p139-144, 1977
- 5 Wardencki W., Tameesh A.H., J.Chem.Tech.Biotechnol., 31, p86-92, 1981
- 6 Vernier P., Raimbault C., Renon H., J.Chim.Phys.Phys.-Chim.Biol., 66, p429-436, 1969
- 7 Smiley H.M., J.Chem.Eng.Data, 15(3), p413-415, 1970
- 8 Kikic I., Renon H., Sep.Sci., 11, p45-63, 1976
- 9 Apter Y.M., Gaile A.A., Semenov L.V., Zakharov A.P., Proskuryakov V.A., Neftekhimya, 17, p460-463, 1977
- 10 Van Aken A.B., Broersen J.M., Conference, p693-700, 1977
- 11 Popescu R., Blidisel I., Papa E., Rev.Roum.Chim., 18, p746-750, 1967
- 12 Mueller S., Trieu N.B., Bittrich H.-J., Wiss.Z.Tech.Hochsch.Chem.Leuna-Merseburg, 18(4), p587-597, 1976
- 13 Frost R., Bittrich H.-J., Wiss.Z.Tech.Hochsch.Chem.Leuna-Merseburg, 16(1), p18-22, 1974
- 14 Weidlich U., Roehm H.-J., Gmehling J., J.Chem.Eng.Data, 32(4), p450-453, 1987
- 15 Ferreira P.O., Bastos P.O., Medina A.G., J.Chem.Eng.Data, 32(1), p25-31, 1987
- 16 Volkova N.I., Semenov L.V., Zh.Prikl.Khim., 55, p711-713, 1982
- 17 Elsner T., Hradetzky G., Chem.Techn.(Leipzig), 38(3), p120-121, 1986
- 18 Tassios D.P., Ind.Eng.Chem.,Process Des.Dev., 11(1), p43-46, 1972
- 19 Park J.H., Hussam A., Couasson P., Fritz D., Carr P.W., Anal.Chem., 59(15), p1970-1976, 1987
- 20 Kowall Th., Tiegs D., Unpublished Data, 1988
- 21 Saposnikov J.K., Lichotkin E.S., Neftekhimya, 10(4), p616-619, 1970
- 22 Pavlov S.J., Pavlova S.P., Izv.Vyssh.Uchebn.Zaved.Khim.Khim.Tekhnol., 11, p326-329, 1968
- 23 Deal C.H., Derr E.L., Ind.Eng.Chem.,Process Des.Dev., 3, p394-399, 1964
- 24 Tian F., Jin S., Wang X., Zhao S., Chen Z., SEPU, 4, p235-236, 1986
- 25 Schiller M., Unpublished Data, 1989
- 26 Hradetzky G., Hammerl I., Kisan W., Wehner K., Bittrich H.-J., Data Of Selective Solvents (VEB Berlin 1989), -, p48-345, 1989
- 27 Masalsocky T., Popescu R., Rev.Chim.(Bucharest), 27(4), p292-295, 1976
- 28 Hradetzky G., Wobst M., Vopel H., Bittrich H.J., Fluid Phase Equilib., 54, p133-145, 1990
- 29 Oveckova J., Graczova E., Surovy J., Collect.Czech.Chem.Comm., 55, p1465-1471, 1990
- 30 Surovy J., Oveckova J., Graczova E., Collect.Czech.Chem.Comm., 55, p1457-1464, 1990
- 31 Rajeshwar Rao B., Bhagat S.D., Indian J.Chem.Sect.A, 29, p652-655, 1990
- 32 Grushova E.I., Zh.Fiz.Khim., 63, p1678-1681, 1989
- 33 Sitnyakovskii I.B., Gaile A.A., Semenov L.V., Zh.Prikl.Khim., 62(12), p2765-2768, 1989
- 34 Gu Z., Zhao W., Zheng Y., Shi J., J.Chem.Eng.Chin.Univ., 1(5), p79-83, 1991
- 35 Rajeshwar Rao B., Bhagat S.D., Indian J.Chem.Sect.A, 30, p751-755, 1991
- 36 Zhao W., Gu Z., Zheng Y., Int.Chem.Eng., 34(3), p435-441, 1994
- 37 Fischer K., Gmehling J., Fluid Phase Equilib., 119, p113-130, 1996
- 38 D'Avila S.G., Carioca J.O.B., Private Communication, 1996
- 39 Vega A., Diez F., Esteban R., Coca J., Ind.Eng.Chem.Res., 36(3), p803-807, 1997
- 40 Maaßen S., Thesis, p2-4-C-6, 1995
- 41 Letcher T.M., Whitehead P.G., J.Chem.Thermodyn., 29, p1261-1268, 1997
- 42 Castells C.B., Carr P.W., Eikens D.I., Bush D., Eckert C.A., Ind.Eng.Chem.Res., 38(10), p4104-4109, 1999
- 43 Gruber D., Krummen M., Gmehling J., Chem.Eng.Technol., 22, p827-831, 1999
- 44 Schult C. J., Neely B. J., Robinson R. L., Gasem K. A. M., Todd B. A., Fluid Phase Equilib., 179, p117-129, 2001

SOLUTE :	T DEG C	GAMMA	METHOD	REF
-----	-----	-----	-----	-----
ACETONE	C3H6O	25.0	1.22 GLCR	33
		30.1	1.09 DILU	1
		40.0	1.58 GLCN	21
		40.2	1.07 DILU	1
		45.0	1.46 GLCN	21
		50.0	1.37 GLCN	21
		50.2	1.10 DILU	1

50.2	1.32	GLCR	14
60.0	1.29	GLCR	14
60.2	1.12	DILU	1
70.2	1.29	GLCR	14
15.0	1.18	GLCN	27
20.0	0.98	DILU	17
20.0	1.05	GLCN	17
20.0	1.49	GLCI	5
25.0	1.00	GLCR	8
25.0	1.00	GLCI	11
25.0	1.00	GLCN	23
25.0	1.02	GLCI	6
25.0	1.03	DILU	4
25.0	1.05	GLCN	2
25.0	1.12	GLCN	27
25.0	1.20	GLCI	12
25.0	1.31	GLCN	13
25.0	1.60	GLCI	5
30.0	1.04	DILU	43
30.0	1.08	GLCN	3
30.0	1.09	GLCI	10
30.0	1.27	GLCN	36
30.0	1.61	GLCI	5
30.2	0.99	DILU	1
35.0	1.35	GLCI	44
35.0	1.70	GLCI	5
36.8	1.21	GLCN	31
37.0	1.21	GLCI	35
37.0	1.22	GLCR	15
40.0	1.00	GLCI	11
40.0	1.05	DILU	43
40.0	1.08	GLCN	2
40.0	1.20	GLCI	12
40.0	1.38	GLCI	44
40.0	1.53	GLCN	21
40.0	1.67	NSGC	39
40.0	1.07	GLCN	26
40.0	1.10	GLCN	32
40.2	1.01	DILU	1
45.0	1.05	GLCN	27
45.0	1.20	GLCR	15
45.0	1.39	GLCI	44
45.0	1.57	GLCI	35
45.0	1.72	GLCN	21
50.0	1.00	GLCI	11
50.0	1.05	DILU	43
50.0	1.58	GLCN	13
50.0	2.18	GLCN	21
50.1	1.03	DILU	1
50.2	1.27	GLCR	14
55.0	1.07	GLCN	2
55.0	1.10	GLCR	15
55.0	1.20	GLCI	12
55.0	1.24	GLCN	36
55.0	1.57	NSGC	39
55.0	1.69	GLCI	35
60.0	1.00	GLCI	11
60.0	1.00	GLCN	23
60.0	1.00	GLCN	27
60.0	1.06	DILU	43
60.0	1.21	GLCN	34
60.0	1.21	GLCN	36
60.0	1.23	GLCR	14
60.0	1.36	GLCI	12
60.0	1.44	GLCI	10
60.0	1.08	GLCN	26
60.2	1.05	DILU	1
66.0	1.18	GLCN	36
70.0	1.09	GLCR	25
70.0	1.44	NSGC	39

BENZENE	C6H6	70.2	1.28	GLCR	14	CYCLOPENTANE	C5H10	60.2	6.24	DILU	1
		79.0	1.11	GLCN	36			70.0	5.70	GLCR	25
		80.0	1.07	GLCR	25			70.0	7.32	NSGC	39
		80.0	1.17	GLCI	10			70.2	7.34	GLCR	14
		80.0	1.32	NSGC	39			70.2	6.32	GLCI	40
		80.0	1.83	GLCI	12			80.0	5.46	GLCR	25
		100.0	1.00	GLCN	23			80.0	5.87	NSGC	39
		118.0	1.00	OTHR	18			80.0	5.92	GLCI	10
		25.0	1.22	STAT	19			30.0	6.14	DILU	1
		25.0	1.25	GLCR	33			30.0	7.01	GLCN	9
2-BUTANONE	C4H8O	30.1	1.20	DILU	1	35.0	7.37	GLCI	44		
		40.0	1.51	GLCN	21	40.0	7.60	GLCI	44		
		40.2	1.20	DILU	1	40.2	5.73	DILU	1		
		45.0	2.17	GLCN	21	45.0	7.29	GLCI	44		
		50.0	1.97	GLCN	21	50.1	5.39	DILU	1		
		50.2	1.17	DILU	1	50.2	6.41	GLCR	14		
		50.2	1.45	GLCR	14	60.0	6.07	GLCR	14		
		60.0	1.45	GLCR	14	60.2	5.08	DILU	1		
		60.2	1.17	DILU	1	70.2	5.84	GLCR	14		
		70.2	1.42	GLCR	14	20.0	3.90	DILU	28		
CYCLOHEXANE	C6H12	10.0	11.60	GLCR	41	30.1	4.17	DILU	1		
		20.0	8.86	DILU	17	36.8	5.02	GLCN	31		
		20.0	9.30	GLCN	17	37.0	5.02	GLCI	35		
		20.0	13.26	GLCI	5	40.0	3.60	DILU	28		
		25.0	8.31	STAT	42	40.0	6.75	NSGC	39		
		25.0	8.50	GLCI	11	40.2	3.97	DILU	1		
		25.0	8.80	GLCI	6	45.0	5.68	GLCI	35		
		25.0	9.09	GLCR	8	50.1	3.82	DILU	1		
		25.0	9.50	GLCR	41	55.0	5.11	NSGC	39		
		25.0	11.00	GLCI	12	55.0	6.09	GLCI	35		
CYCLOHEXENE	C6H10	25.0	11.88	GLCN	13	60.0	3.30	DILU	28		
		25.0	13.44	GLCI	5	60.0	3.62	GLCR	25		
		30.0	7.87	DILU	1	60.2	3.69	DILU	1		
		30.0	8.06	DILU	43	70.0	3.63	GLCR	25		
		30.0	8.49	GLCR	20	70.0	4.13	NSGC	39		
		30.0	8.52	GLCN	3	80.0	3.47	GLCR	25		
		30.0	9.53	GLCI	10	80.0	3.70	NSGC	39		
		30.0	12.56	GLCI	5	10.0	19.40	GLCR	41		
		30.3	9.51	GLCI	40	15.0	14.30	GLCN	27		
		35.0	10.10	GLCI	44	20.0	14.60	DILU	17		
HEXANE	C6H14	35.0	12.58	GLCI	5	20.0	14.60	GLCN	17		
		36.8	8.47	GLCN	31	20.0	21.75	GLCI	5		
		37.0	8.47	GLCI	35	25.0	12.50	GLCN	23		
		40.0	7.77	GLCR	20	25.0	12.90	GLCI	11		
		40.0	7.40	GLCI	11	25.0	13.00	GLCN	27		
		40.0	7.40	DILU	43	25.0	13.13	STAT	42		
		40.0	9.50	GLCI	12	25.0	13.47	DILU	24		
		40.0	9.80	GLCI	44	25.0	13.57	DILU	4		
		40.0	12.30	NSGC	39	25.0	14.30	GLCI	6		
		40.0	7.10	GLCN	32	25.0	14.77	GLCR	8		
40.0	7.40	GLCN	26	25.0	15.40	GLCR	41				
40.2	7.22	DILU	1	25.0	20.96	GLCI	5				
45.0	9.33	GLCI	44	25.0	23.00	GLCI	12				
45.0	9.57	GLCI	35	30.0	12.70	DILU	1				
49.6	7.63	GLCI	40	30.0	13.10	DILU	43				
50.0	6.93	GLCR	20	30.0	13.87	GLCR	20				
50.0	6.80	GLCI	11	30.0	14.20	GLCN	3				
50.0	6.80	DILU	43	30.0	15.60	GLCI	10				
50.0	10.97	GLCN	13	30.0	20.29	GLCI	5				
50.1	6.70	DILU	1	30.3	15.72	GLCI	40				
50.2	8.18	GLCR	14	35.0	16.10	GLCI	44				
55.0	8.00	GLCI	12	35.0	18.87	GLCI	5				
55.0	8.83	NSGC	39	36.8	11.31	GLCN	31				
55.0	9.83	GLCI	35	37.0	11.31	GLCI	35				
60.0	6.01	GLCR	25	37.0	14.30	GLCR	15				
60.0	6.32	DILU	43	40.0	12.66	GLCR	20				
60.0	6.40	GLCI	11	40.0	10.80	GLCI	11				
60.0	6.55	GLCI	10	40.0	11.80	DILU	43				
60.0	7.65	GLCR	14	40.0	15.70	GLCI	44				
60.0	6.30	GLCN	26	40.0	19.20	GLCN	21				

HEXANE

C6H14

40.0	20.00	GLCI	12
40.0	11.00	GLCN	26
40.0	11.20	GLCN	32
40.2	11.60	DILU	1
45.0	10.50	GLCN	27
45.0	12.66	GLCI	35
45.0	13.90	GLCR	15
45.0	14.60	GLCI	44
45.0	19.68	GLCN	21
49.7	12.28	GLCI	40
50.0	11.18	GLCR	20
50.0	10.00	GLCI	11
50.0	10.90	DILU	43
50.2	10.70	DILU	1
50.2	13.53	GLCR	14
55.0	11.00	GLCR	15
55.0	12.25	GLCI	35
55.0	17.00	GLCI	12
60.0	8.00	GLCN	27
60.0	8.60	GLCN	23
60.0	9.08	GLCR	25
60.0	9.20	GLCI	11
60.0	9.91	GLCI	10
60.0	10.00	DILU	43
60.0	12.66	GLCR	14
60.0	13.40	GLCI	12
60.0	9.90	GLCN	26
60.2	9.90	DILU	1
70.0	8.61	GLCR	25
70.0	8.61	GLCR	37
70.2	11.57	GLCR	14
70.2	9.99	GLCI	40
80.0	8.28	GLCR	25
80.0	8.28	GLCR	37
80.0	8.83	GLCI	10
80.0	14.30	GLCI	12
90.0	7.40	STAT	37
100.0	6.50	GLCN	23
118.0	6.15	OTHR	18

HEPTANE

C7H16

10.0	24.50	GLCR	41
20.0	27.12	GLCI	5
20.0	18.90	GLCN	26
25.0	15.10	GLCI	11
25.0	16.30	DILU	30
25.0	16.77	STAT	42
25.0	18.54	GLCR	8
25.0	19.10	GLCN	2
25.0	21.30	GLCR	41
25.0	26.72	GLCI	5
25.0	28.00	GLCI	12
30.0	14.90	DILU	1
30.0	16.97	GLCR	20
30.0	17.70	GLCN	3
30.0	19.90	GLCI	10
30.0	25.28	GLCI	5
30.3	18.94	GLCI	40
35.0	19.40	GLCI	44
35.0	24.31	GLCI	5
36.8	14.72	GLCN	31
37.0	14.72	GLCI	35
37.0	17.20	DILU	38
37.0	17.60	GLCR	15
40.0	15.40	GLCR	20
40.0	13.10	GLCI	11
40.0	17.20	GLCN	2
40.0	19.50	GLCI	44
40.0	19.92	GLCN	21
40.0	23.00	GLCI	12
40.0	14.20	GLCN	26
40.2	13.70	DILU	1

1-HEXENE

C6H12

45.0	16.30	DILU	38
45.0	16.53	GLCI	35
45.0	16.80	GLCR	15
45.0	17.80	GLCI	44
45.0	21.53	GLCN	21
49.6	14.28	GLCI	40
50.0	13.29	GLCR	20
50.0	12.30	GLCI	11
50.0	12.70	DILU	30
50.2	12.40	DILU	1
50.2	16.32	GLCR	14
55.0	11.40	DILU	30
55.0	12.60	GLCN	2
55.0	13.10	GLCR	15
55.0	14.50	DILU	38
55.0	16.11	GLCI	35
55.0	19.00	GLCI	12
60.0	10.69	GLCR	25
60.0	11.50	GLCI	11
60.0	11.80	GLCI	10
60.0	14.67	GLCR	14
60.0	11.50	GLCN	26
60.2	11.50	DILU	1
70.0	9.98	GLCR	25
70.2	13.37	GLCR	14
70.2	11.29	GLCI	40
80.0	9.55	GLCR	25
80.0	10.50	GLCI	10
10.0	9.00	GLCR	41
15.0	7.30	GLCN	27
20.0	8.00	DILU	28
25.0	6.70	GLCN	27
25.0	7.90	GLCR	41
30.0	6.59	DILU	43
30.0	6.99	GLCR	20
30.1	6.46	DILU	1
35.0	8.63	GLCI	44
40.0	6.64	GLCR	20
40.0	6.23	DILU	43
40.0	7.20	DILU	28
40.0	8.32	GLCI	44
40.0	6.40	GLCN	32
40.2	6.12	DILU	1
40.8	6.35	DILU	1
45.0	5.60	GLCN	27
45.0	7.98	GLCI	44
50.0	6.06	GLCR	20
50.0	6.02	DILU	43
50.2	5.84	DILU	1
50.2	7.44	GLCR	14
59.7	5.71	DILU	1
60.0	5.05	GLCN	27
60.0	5.25	GLCR	25
60.0	5.68	DILU	43
60.0	6.10	DILU	28
60.0	6.86	GLCR	14
60.2	5.56	DILU	1
70.0	5.03	GLCR	37
70.0	5.13	GLCR	25
70.2	6.47	GLCR	14
80.0	5.02	GLCR	25
80.0	5.02	GLCR	37
80.0	5.26	DILU	1
90.0	4.74	STAT	37
100.0	4.85	DILU	1
120.0	4.55	DILU	1
120.0	4.60	DILU	1
140.0	3.40	STAT	37
10.0	18.70	GLCR	41
20.0	9.70	DILU	28

1-OCTENE

C8H16

SOLUTE	CHEMICAL	x1	T DEG C	GAMMA	METHOD	REF
CYCLOPENTENE	C5H8	20.0	3.60	DILU	28	
		30.0	3.86	GLCN	9	
		30.1	3.50	DILU	1	
		35.0	5.03	GLCI	44	
		40.0	3.30	DILU	28	
		40.0	4.69	GLCI	44	
		40.2	3.37	DILU	1	
		45.0	4.59	GLCI	44	
		50.1	3.27	DILU	1	
		60.0	3.10	DILU	28	
60.2	3.16	DILU	1			

ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems

WATER(1) H2O + N-METHYL-2-PYRROLIDONE(2) <NMP> C5H9NO

References:

- 1 Diese Arbeit
- 2 Krummen M., Gruber D., Gmehling J., Ind.Eng.Chem.Res., 39(6), p2114-2123, 2000

SOLUTE	CHEMICAL	x1	T DEG C	GAMMA	METHOD	REF
HEXANE	C6H14	0.1454	30.0	21.10	DILU	2
		0.1454	30.0	21.50	DILU	1
		0.1454	40.0	19.10	DILU	2
		0.1454	40.2	19.30	DILU	1
		0.1454	50.0	17.40	DILU	2
		0.1454	50.1	17.50	DILU	1
		0.1454	60.0	15.90	DILU	2
		0.1454	60.2	16.00	DILU	1
		0.2599	30.0	34.80	DILU	2
		0.2599	30.1	35.10	DILU	1
		0.2599	40.0	31.40	DILU	2
		0.2599	40.2	31.20	DILU	1
		0.2599	50.0	27.90	DILU	2
		0.2599	50.2	27.90	DILU	1
		0.2599	60.0	25.10	DILU	2
		0.2599	60.2	25.10	DILU	1
		1-HEXENE	C6H12	0.1454	30.0	10.60
0.1454	30.2			10.50	DILU	1
0.1454	40.0			9.88	DILU	2
0.1454	40.2			9.80	DILU	1
0.1454	50.0			9.27	DILU	2
0.1454	50.2			9.24	DILU	1
0.1454	60.0			8.67	DILU	2
0.1454	60.2			8.74	DILU	1
0.2599	30.0			16.90	DILU	2
0.2599	30.2			16.70	DILU	1
0.2599	40.0			15.50	DILU	2
0.2599	40.2			15.30	DILU	1
0.2599	50.0			14.20	DILU	2
0.2599	50.2			14.20	DILU	1
0.2599	60.0			13.20	DILU	2
0.2599	60.2			13.30	DILU	1
CYCLOHEXANE	C6H12			0.1454	30.0	12.70
		0.1454	30.1	12.60	DILU	1
		0.1454	40.0	11.50	DILU	2
		0.1454	40.2	11.40	DILU	1
		0.1454	50.0	10.50	DILU	2
		0.1454	50.2	10.50	DILU	1
		0.1454	60.0	9.61	DILU	2
		0.1454	60.2	9.66	DILU	1
		0.2599	30.0	20.10	DILU	2

SOLUTE	CHEMICAL	x1	T DEG C	GAMMA	METHOD	REF
BENZENE	C6H6	0.2599	30.2	19.70	DILU	1
		0.2599	40.0	17.80	DILU	2
		0.2599	40.2	17.60	DILU	1
		0.2599	50.0	16.20	DILU	2
		0.2599	50.2	16.00	DILU	1
		0.2599	60.0	14.50	DILU	2
		0.2599	60.2	14.60	DILU	1
		0.1454	30.0	1.36	DILU	2
		0.1454	30.1	1.36	DILU	1
		0.1454	40.0	1.40	DILU	2
		0.1454	40.2	1.40	DILU	1
		0.1454	50.0	1.44	DILU	2
		0.1454	50.2	1.44	DILU	1
		0.1454	60.0	1.47	DILU	2
		0.1454	60.2	1.46	DILU	1
		0.2599	30.0	1.92	DILU	2
		0.2599	30.2	1.92	DILU	1
0.2599	40.0	1.93	DILU	2		
0.2599	40.2	1.94	DILU	1		
0.2599	50.0	1.94	DILU	2		
0.2599	50.1	1.96	DILU	1		
0.2599	60.0	1.99	DILU	2		
0.2599	60.2	2.00	DILU	1		

ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems

N-FORMYL-MORPHOLINE C5H9NO2

References:

- 1 Diese Arbeit
- 2 Gaile A.A., Parizheva N.V., Proskuryakov V.A., Zh.Prikl.Khim.(Leningrad), 47(1), p191-194, 1974
- 3 Knoop C., Tiegs D., Gmehling J., J.Chem.Eng.Data, 34(2), p240-247, 1989
- 4 Apter Y.M., Gaile A.A., Semenov L.V., Zakharov A.P., Proskuryakov V.A., Neftekhimya, 17, p460-463, 1977
- 5 Van Aken A.B., Broersen J.M., Conference, p693-700, 1977
- 6 Weidlich U., Roehm H.-J., Gmehling J., J.Chem.Eng.Data, 32(4), p450-453, 1987
- 7 Zakharov A.P., Gaile A.A., Proskuryakov V.A., Russ.J.Phys.Chem., 51(8), p1210-1211, 1977
- 8 Kowall Th., Tiegs D., Unpublished Data, 1988
- 9 Schiller M., Unpublished Data, 1989
- 10 Bender A.O., Zainel H.A., Sarkissian T.M., Talib E.K., J.Petrol.Res., 7, p131-144, 1988
- 11 Sitnyakovskii I.B., Gaile A.A., Semenov L.V., Zh.Prikl.Khim., 62(12), p2765-2768, 1989

SOLUTE	CHEMICAL	x1	T DEG C	GAMMA	METHOD	REF
ACETONE	C3H6O	25.0	1.91	GLCR	11	
		30.1	1.45	DILU	1	
		30.3	1.57	GLCR	6	
		40.2	1.44	DILU	1	
		50.0	1.52	GLCR	6	
		50.1	1.42	DILU	1	
		60.2	1.41	DILU	1	
		69.6	1.48	GLCR	6	
		24.5	2.44	GLCN	2	
		24.9	2.53	GLCI	10	
BENZENE	C6H6	30.0	1.72	GLCN	7	
		30.0	1.96	GLCI	5	
		30.0	2.03	GLCR	3	
		30.2	2.06	DILU	1	
		38.0	2.08	GLCN	2	
		39.8	2.33	GLCI	10	
		40.1	2.05	GLCR	6	
		40.2	2.01	DILU	1	

		40.0	15.96	GLCR	8
		40.2	15.60	DILU	1
		50.0	14.52	GLCR	6
		50.2	14.50	DILU	1
		60.0	11.34	GLCR	9
		60.2	13.40	DILU	1
		69.6	11.89	GLCR	6
		70.0	10.64	GLCR	9
		80.0	9.58	GLCR	9
PENTANE	C5H12	30.0	8.41	GLCN	4
		30.0	26.00	GLCI	5
		30.0	25.66	GLCR	3
		30.1	27.10	DILU	1
		40.1	23.59	GLCR	6
		40.2	24.20	DILU	1
		50.1	21.70	DILU	1
		59.5	19.29	GLCR	6
		60.0	16.97	GLCR	9
		60.0	19.10	GLCI	5
		60.2	19.60	DILU	1
		70.0	15.77	GLCR	9
		79.3	16.36	GLCR	6
		80.0	14.86	GLCR	9
		80.0	15.50	GLCI	5
		100.2	13.51	GLCR	6
TOLUENE	C7H8	24.9	3.68	GLCI	10
		30.1	2.94	DILU	1
		38.0	2.90	GLCN	2
		39.8	3.27	GLCI	10
		40.1	2.78	GLCR	6
		40.2	2.78	DILU	1
		49.8	3.18	GLCI	10
		50.2	2.66	DILU	1
		55.0	2.73	GLCN	2
		59.5	2.65	GLCR	6
		59.8	3.09	GLCI	10
		60.0	2.58	GLCR	9
		60.0	2.75	GLCI	5
		60.2	2.56	DILU	1
		61.7	2.74	GLCR	3
		69.8	2.93	GLCI	10
		70.0	2.50	GLCR	9
		79.3	2.58	GLCR	6
		79.9	2.70	GLCR	3
		80.0	2.43	GLCR	9
		80.0	2.62	GLCI	5
		100.2	2.45	GLCR	6
VINYL ACETATE	C4H6O2	30.2	1.83	DILU	1
		30.3	1.90	GLCR	6
		40.2	1.82	DILU	1
		50.0	1.85	GLCR	6
		50.2	1.78	DILU	1
		60.2	1.74	DILU	1
		69.6	1.81	GLCR	6
1-PENTENE	C5H10	30.0	15.90	GLCN	4
		30.2	12.50	DILU	1
		40.2	11.50	DILU	1
		50.2	10.70	DILU	1
		60.2	9.85	DILU	1
1-HEPTENE	C7H14	25.0	25.51	GLCR	8
		30.0	23.87	GLCR	8
		30.0	18.70	GLCN	7
		30.2	23.30	DILU	1
		40.0	21.25	GLCR	8
		40.2	20.80	DILU	1
		50.2	18.90	DILU	1
		60.2	17.00	DILU	1
CYCLOPENTENE	C5H8	30.0	7.37	GLCN	4
		30.1	6.66	DILU	1
		40.1	6.28	DILU	1

		50.1	5.99	DILU	1
		60.2	5.69	DILU	1

ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems

1,2-ETHANEDIOL (ETHYLENE GLYCOL) C2H6O2

References:

- 1 Diese Arbeit
- 2 Park J.H., Hussam A., Couasnon P., Fritz D., Carr P.W., Anal.Chem., 59(15), p1970-1976, 1987
- 3 Warsaw K., Diplomarbeit, p31-40, 1987
- 4 Rafflenbeul L., Hartmann H., Forschungsberichte Des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag, 1979
- 5 Zhao C., Chen M., Zhao C., J.Chem.Eng.(China), 20, p58-59, 1992

SOLUTE :		T DEG C	GAMMA	METHOD	REF
ETHANOL	C2H6O	25.0	1.86	STAT	2
		40.1	2.16	DILU	1
		50.0	2.07	DILU	1
		60.1	2.01	DILU	1
		70.0	2.00	DILU	1
		100.0	1.76	GLCI	4
2-PROPANOL	C3H8O	40.0	2.94	DILU	3
		40.0	3.79	GLCR	3
		40.1	3.09	DILU	1
		50.0	2.84	DILU	3
		50.0	2.95	DILU	1
		50.0	3.79	GLCR	3
		60.0	2.88	DILU	3
		60.0	3.64	GLCR	3
		60.1	2.88	DILU	1
		70.0	2.82	DILU	1
METHANOL	CH4O	40.1	1.37	DILU	1
		50.0	1.31	DILU	1
		50.0	1.44	GLCN	5
		60.0	1.51	GLCN	5
		60.1	1.28	DILU	1
		70.0	1.28	DILU	1
		70.0	1.59	GLCN	5

=====
ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems
 =====

=====
1-PROPANOL C3H8O
 =====

References:

- 1 Diese Arbeit
 2 Belousov V.P., Makarova N.I., Sabylin I.I., Viniti, Code 7666-73, p1-10, 1973

SOLUTE :	T	DEG	C	GAMMA	METHOD	REF
WATER	H2O	25.0	4.10	STAT	2	
		29.9	3.60	DILU	1	
		40.1	3.35	DILU	1	
		50.0	3.14	DILU	1	
		60.0	2.97	DILU	1	

=====
ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems
 =====

=====
WATER H2O
 =====

References:

- 1 Diese Arbeit
 2 Slocum E.W., Dodge B.F., AIChE J., 10(3), p364-368, 1964
 3 Thomas E.R., Newman B.A., Long T.C., Wood D.A., Eckert C.A., J.Chem.Eng.Data, 27(4), p399-405, 1982
 4 Peccsar R.E., Martin J.J., Anal.Chem., 38, p1661-1669, 1966
 5 Shaffer D.L., Daubert T.E., Anal.Chem., 41, p1585-1589, 1969
 6 Hardy C.J., J.Chromatogr., 2, p490-498, 1959
 7 Lebert A., Richon D., J.Agric.Food Chem., 32(5), p1156-1161, 1984
 8 Lee H.J., Hwahak Konghak, 21(6), p317-324, 1983
 9 Park J.H., Hussam A., Couason P., Fritz D., Carr P.W., Anal.Chem., 59(15), p1970-1976, 1987
 10 Karger B.L., Sewell P.A., Castells R.C., J.Colloid Interface Sci., 35, p328-339, 1971
 11 Richon D., Sorrentino F., Voilley A., Ind.Eng.Chem.,Process Des.Dev., 24(4), p1160-1165, 1985
 12 Bergmann D.L., Eckert C.A., Fluid Phase Equilib., 63, p141-150, 1991
 13 Mash C.J., Pemberton R.C., National Physical Laboratory Chem. Report, 111, p1-24, 1980
 14 Larkin J.A., Pemberton R.C., Conf.Int.Thermodyn.Chim., p163-170, 1973
 15 Hofstee M.T., Kwantes A., Rijnders C.W.A., Symposium Distillation Brighton, p105-109, 1960
 16 Djerki R.A., Laub R.J., J.Liq.Chromatogr., 11(3), p585-612, 1988
 17 Grafahrend W., Thesis, p62-124, 1988
 18 Kohn J., Diplomarbeit, p19-23, 1988
 19 Landau I., Belfer A.J., Locke D.C., Ind.Eng.Chem.Res., 30(8), p1900-1906, 1991
 20 Schmidt T.W., US-Patent, Pat.No. 4214158, 1980
 21 Economou I.G., Vimalchand P., Donohue M.D., Fluid Phase Equilib., 68, p131-149, 1991
 22 Rytting J.H., Huston L.P., Higuchi T., J.Pharm.Sci., 67, p615, 1978
 23 Pividal K.A., Birtigh A., Sandler S.I., J.Chem.Eng.Data, 37(4), p484-487, 1992
 24 Li J., Dallas A.J., Eikens D.I., Carr P.W., Bergmann D. L., Eckert C.A., Hait M. J., Anal.Chem., 65(22), p3212-3218, 1993
 25 Bao J.-B., Huang Q., Chen G.-H., Han S.-J., Acta Phys.Chim.Sinica, 9(6), p724-727, 1993
 26 Dallas A.J., Master's Thesis, p1-967, 1995
 27 Bader M.S.H., Gasem K.A.M., Chem.Eng.Comm., 140, p41-72, 1996
 28 Christensen S.P., Fluid Phase Equilib., 150, p763-773, 1998
 29 Nielsen F., Olsen E., Fredenslund A., Environ.Sci.Technol., 28, p2133-2138, 1994
 30 Belousov V.P., Makarova N.I., Sabylin I.I., Viniti, Code 7666-73, p1-10, 1973
 31 Hovorka S., Dohnal V., Carrillo-Nava E., Costas M., J.Chem.Thermodyn., 32, p1683-1705, 2000
 32 Gross P.M., Saylor J.H., J.Am.Chem.Soc., 53, p1744-1751, 1931
 33 Fühner H., Ber.Dtsch.Chem.Ges., 57(1), p510-515, 1924
 34 McAuliffe C., J.Phys.Chem., 70(4), p1267-1275, 1966

- 35 Polak J., Lu B.C.-Y., Can.J.Chem., 51(230), p4018-4023, 1973
 36 Andrews L.J., Keefer R.M., J.Am.Chem.Soc., 71, p3644-3647, 1949
 37 Bohon,R.L., Claussen,W.F., J.Am.Chem.Soc., 73, p1571-1578, 1951
 38 Morrison T.J., Billett F., J.Chem.Soc., p3819-3822, 1952
 39 Sutton C., Calder J.A., J.Chem.Eng.Data, 20(3), p320-322, 1975
 40 Ben-Naim A., Wilf J., J.Phys.Chem., 84, p583, 1980
 41 Stephenson R., Stuart J., Tabak M., J.Chem.Eng.Data, 29, p287-290, 1984
 42 Anderson F.E., Prausnitz J.M., Fluid Phase Equilib., 32, p63-76, 1986
 43 Ruiz F., Gomis V., Botella R.F., Fluid Phase Equilib., 43, p317-327, 1988
 44 Stephenson R.M., J.Chem.Eng.Data, 37(1), p80-95, 1992
 45 Pierotti R.A., Liabastre A.A., Report, Rep.No. ERC-0572, p1-102, 1972
 46 Chey W., Calder G.V., J.Chem.Eng.Data, 17(2), p199-200, 1972
 47 Chen H., Wagner J., J.Chem.Eng.Data, 39(3), p475-479, 1994
 48 Brown R.L., Wasik S.P., J.Res.Nat.Bur.Stand.,Sect.A, 78A(4), p453-460, 1974
 49 Yang Y., Miller D.J., Hawthorne S.B., J.Chem.Eng.Data, 42(5), p908-913, 1997
 50 Ng H.-J., Chen C.-J., Gpa Res.Rep., Rep.No. RR-150, p1-11, 1995
 51 Guseva A.N., Parnov E.I., Vestn.Mosk.Univ.Khim., 18(1), p76-79, 1963
 52 Tochigi K., Gotou T., Akimoto K., Kojima K., Kagaku Kogaku Ronbunshu, 25(2), p338-342, 1999
 53 Keeley D.F., Hoffpauir M.A., Meriwether J.R., J.Chem.Eng.Data, 33(2), p87-89, 1988
 54 Schwarz F.P., Miller J., Anal.Chem., 52(13), p2162-2164, 1980
 55 Sanemasa I., Araki M., Deguchi T., Nagai H., Chem.Lett., p225-228, 1981
 56 Kiryukhin A.M., Lesteva T.M., Markuzin N.P., Budantseva L.S., Prom.Sint.Kauch., 7, p4-7, 1982
 57 Sanemasa I., Araki M., Deguchi T., Nagai H., Bull.Chem.Soc.Jpn., 55(4), p1054-1062, 1982
 58 Guseva A.N., Parnov E.I., Radiokhimiya, 5, p507-509, 1963
 59 Donahue J.D., Bartell F.E., J.Phys.Chem., 56, p480-484, 1952
 60 Dohanyosova P., Fenclova D., Vrbka P., Dohnal V., J.Chem.Eng.Data, 46, p1533-1539, 2001

SOLUTE :	T	DEG	C	GAMMA	METHOD	REF
ETHANOL	C2H6O	10.0	3.18	OTHR	20	
		10.0	4.38	STAT	23	
		20.0	4.81	STAT	23	
		20.0	6.51	GLCI	4	
		24.3	4.74	GLCI	5	
		25.0	3.27	DILU	7	
		25.0	3.55	DILU	11	
		25.0	3.73	HENR	22	
		25.0	3.74	GLCI	26	
		25.0	3.76	STAT	9	
		25.0	3.91	GLCR	14	
		25.0	3.92	GLCR	13	
		25.0	4.03	NSGC	19	
		25.5	4.28	GLCR	18	
		30.0	5.12	DILU	1	
		30.0	6.15	GLCI	4	
		40.0	5.17	STAT	23	
		40.0	5.41	DILU	1	
		40.0	5.50	GLCI	4	
		48.9	5.24	STAT	28	
50.0	5.80	DILU	1			
55.0	5.32	DILU	8			
60.0	5.59	STAT	23			
60.0	6.02	DILU	1			
60.1	5.75	STAT	28			
70.0	6.12	STAT	28			
78.2	5.80	STAT	30			
79.9	6.13	STAT	28			
89.7	6.71	STAT	28			
99.1	6.34	STAT	28			
100.2	6.00	EBUL	17			
2-PROPANOL	C3H8O	15.0	12.90	STAT	23	
		25.0	7.59	GLCI	26	
		25.0	7.61	HENR	22	
		25.0	7.75	NSGC	19	
		25.0	8.13	GLCR	13	
		25.0	8.14	GLCR	14	
		40.0	10.80	DILU	1	
		44.7	8.80	EBUL	12	
		50.1	11.70	DILU	1	

2-PROPANOL	C3H8O	54.9	9.60	EBUL	12	0.5	9060.00	CSOD	60		
		55.0	12.25	DILU	8	4.5	8350.70	CSOD	48		
		60.0	12.80	DILU	1	5.0	9260.00	CSOD	60		
		64.4	9.50	EBUL	12	5.0	8039.20	CSOD	45		
		76.0	11.00	EBUL	12	6.3	8503.40	CSOD	48		
		80.0	13.62	EBUL	2	7.1	8721.40	CSOD	48		
		84.6	11.60	EBUL	12	9.0	8707.00	CSOD	48		
		90.0	13.68	EBUL	2	9.5	5677.30	CSOD	44		
		100.0	14.00	EBUL	2	10.0	6576.80	CSOD	54		
		METHANOL	CH4O	20.0	1.68	STAT	23	10.0	6741.70	CSOD	54
				20.0	2.69	GLCI	4	10.0	9255.00	DILU	31
				24.3	2.12	GLCI	5	10.0	14609.00	CSOD	51
				25.0	1.53	HENR	22	11.8	8919.80	CSOD	48
				25.0	1.58	GLCI	26	12.1	8888.10	CSOD	48
				25.0	1.64	GLCR	13	12.5	7100.00	GLCI	10
				25.0	1.64	DILU	11	14.9	8081.50	CSOD	45
				25.0	1.65	DILU	7	15.0	9430.00	CSOD	60
25.0	1.66			GLCR	14	15.0	9601.50	CSOD	55		
25.0	1.70			STAT	27	15.0	10062.00	CSOD	57		
25.0	1.74			NSGC	19	15.1	8982.30	CSOD	48		
25.0	5.92			OTHR	20	16.0	10879.00	CSOD	33		
25.5	1.78			GLCR	18	17.9	8857.40	CSOD	48		
27.3	2.20			GLCI	6	19.8	6387.30	CSOD	44		
30.0	1.77			STAT	23	19.9	7736.30	CSOD	45		
30.0	2.53			GLCI	4	20.0	4500.00	GLCR	3		
30.1	2.20			DILU	1	20.0	6915.20	CSOD	54		
40.0	1.80			STAT	30	20.0	6981.30	CSOD	54		
40.0	1.81			GLCR	15	20.0	7692.00	CSOD	52		
40.0	1.92			STAT	23	20.0	9151.00	DILU	31		
40.0	2.30			GLCI	4	20.0	11364.00	CSOD	51		
40.5	2.27			DILU	1	20.1	9030.20	CSOD	48		
44.7	1.46			EBUL	12	21.0	8424.60	CSOD	46		
50.1	2.29			DILU	1	21.0	9689.90	CSOD	49		
53.0	1.69			OTHR	20	21.0	11755.00	CSOD	46		
55.0	2.13			DILU	8	21.0	12979.00	CSOD	46		
55.3	1.49			EBUL	12	22.0	9700.00	LLCR	21		
59.9	2.15			STAT	28	23.0	10400.00	HENR	29		
60.0	2.13			GLCR	15	25.0	8156.60	CSOD	37		
60.1	2.40			DILU	1	25.0	8291.90	CSOD	40		
64.5	1.59			EBUL	12	25.0	8684.00	GLCI	26		
69.2	2.30			STAT	28	25.0	8849.60	CSOD	53		
75.1	1.52			EBUL	12	25.0	8920.60	CSOD	35		
79.9	2.44	STAT	28	25.0	9158.30	CSOD	55				
84.6	1.78	EBUL	12	25.0	9165.00	STAT	24				
89.8	2.47	STAT	28	25.0	9186.00	DILU	24				
99.4	2.57	STAT	28	25.0	9200.00	CSOD	60				
100.2	2.28	EBUL	17	25.0	9514.70	CSOD	38				
1-PROPANOL	C3H8O	20.0	4.00	GLCI	4	25.0	9560.20	CSOD	39		
		24.1	17.20	GLCI	5	25.0	9643.20	CSOD	36		
		25.0	10.90	DILU	7	25.0	9871.70	CSOD	57		
		25.0	11.20	DILU	11	25.0	9930.50	CSOD	34		
		25.0	13.36	GLCI	26	25.0	9997.90	CSOD	59		
		25.0	13.76	GLCR	14	25.0	10227.00	CSOD	51		
		25.0	13.80	GLCR	13	25.0	11300.00	DILU	25		
		25.0	13.80	STAT	30	25.0	8113.60	CSOD	45		
		25.0	14.10	HENR	22	29.7	6387.30	CSOD	44		
		25.0	15.00	NSGC	19	30.0	5553.70	CSOD	54		
		25.0	133.50	LLCR	16	30.0	6777.40	CSOD	54		
		30.0	17.40	DILU	1	30.0	7692.00	CSOD	52		
		30.0	26.00	GLCI	4	30.0	8547.00	CSOD	47		
		40.0	18.90	DILU	1	30.0	8722.00	DILU	31		
		40.0	22.00	GLCI	4	30.0	8971.80	CSOD	51		
		50.0	19.90	DILU	1	30.0	8976.70	CSOD	32		
		55.0	18.53	DILU	8	35.0	8610.00	CSOD	60		
		60.0	20.90	DILU	1	35.0	8660.30	CSOD	55		
		TOLUENE	C7H8	-10.0	24349.00	CSOD	51	35.0	9624.60	CSOD	57
				0.0	4256.90	CSOD	44	35.1	7603.40	CSOD	45
				0.0	7062.10	CSOD	35	39.6	5109.10	CSOD	44
				0.0	18939.00	CSOD	51	40.0	222.00	DILU	1
				0.2	8960.00	DILU	31	40.0	6818.50	CSOD	51

TOLUENE	C7H8	40.0	7142.90	CSOD	52	40.0	1.35	DILU	2
		40.0	8020.00	DILU	31	40.0	1.42	DILU	1
		40.0	8403.40	CSOD	47	50.0	1.36	DILU	2
		45.0	7970.00	CSOD	60	50.0	1.44	DILU	1
		45.0	7974.50	CSOD	55	60.0	1.37	DILU	2
		45.0	8818.30	CSOD	57	60.0	1.46	DILU	1
		45.3	7608.00	CSOD	45	30.0	22.50	DILU	1
		50.0	5114.30	CSOD	51	30.0	22.70	DILU	2
		50.0	5677.30	CSOD	44	40.0	20.90	DILU	1
		50.0	7231.00	DILU	31	40.0	20.90	DILU	2
		50.0	7874.00	CSOD	47	50.0	19.20	DILU	1
		55.0	7140.00	CSOD	60	50.0	19.30	DILU	2
		60.0	3409.80	CSOD	51	60.0	18.00	DILU	1
		60.0	6944.40	CSOD	47	60.1	18.00	DILU	2
		60.1	5109.10	CSOD	44	30.0	10.60	DILU	1
		70.0	2435.90	CSOD	51	30.0	10.60	DILU	2
		70.0	2856.80	CSOD	52	40.0	10.10	DILU	1
		70.0	5848.00	CSOD	47	40.0	10.10	DILU	2
		70.4	5677.30	CSOD	44	50.0	9.52	DILU	1
		80.0	1860.40	CSOD	51	50.1	9.58	DILU	2
		80.0	5050.50	CSOD	47	60.0	9.17	DILU	2
		81.0	3929.10	CSOD	44	60.0	9.19	DILU	1
		90.0	1204.80	CSOD	58	30.0	38.40	DILU	1
		90.0	1364.50	CSOD	51	30.0	39.90	DILU	2
		90.0	4310.30	CSOD	47	40.0	35.40	DILU	1
		90.2	4256.90	CSOD	44	40.0	36.80	DILU	2
		99.4	3571.40	CSOD	42	50.0	33.20	DILU	1
		100.0	3208.40	CSOD	49	50.0	33.80	DILU	2
		100.0	3731.30	CSOD	47	60.0	30.90	DILU	1
		121.1	2816.90	CSOD	50	60.0	31.50	DILU	2
		124.8	2159.80	CSOD	42	30.0	63.70	DILU	1
		149.4	1259.40	CSOD	42	30.0	66.30	DILU	2
		150.0	1148.40	CSOD	49	40.0	56.70	DILU	1
		10.2	5468.70	CSOD	41	40.0	60.20	DILU	2
		19.8	5775.30	CSOD	41	50.0	52.30	DILU	1
		20.0	9090.90	CSOD	56	50.0	54.80	DILU	2
		25.0	7220.70	CSOD	43	60.0	47.30	DILU	1
		29.6	7444.40	CSOD	41	60.0	50.20	DILU	2
		30.0	10800.00	DILU	1	30.0	17.20	DILU	2
		40.0	8333.30	CSOD	56	30.0	17.30	DILU	1
		40.1	6066.90	CSOD	41	40.0	16.40	DILU	2
		45.1	7820.00	DILU	1	40.0	16.60	DILU	1
		50.2	9759.90	CSOD	41	50.0	15.70	DILU	2
		60.0	8333.30	CSOD	56	50.0	15.90	DILU	1
		60.1	6840.00	DILU	1	60.0	15.00	DILU	2
60.3	8397.00	CSOD	41	60.0	15.30	DILU	1		
70.1	7293.90	CSOD	41	30.0	23.10	DILU	2		
80.1	6685.40	CSOD	41	30.0	23.30	DILU	1		
90.3	6170.60	CSOD	41	40.0	21.60	DILU	1		
				40.0	21.70	DILU	2		
				50.0	20.10	DILU	2		
				50.0	20.30	DILU	1		
				60.0	18.90	DILU	2		
				20.0	2.00	DILU	2		
				30.0	2.01	DILU	2		
				30.0	2.13	DILU	1		
				40.0	2.02	DILU	2		
				40.0	2.19	DILU	1		
				50.0	2.04	DILU	2		
				50.0	2.24	DILU	1		
				60.0	2.08	DILU	2		
				60.0	2.30	DILU	1		
				30.0	2.86	DILU	2		
				30.0	2.91	DILU	1		
				40.0	2.54	DILU	2		
				40.0	2.56	DILU	1		
				50.0	2.23	DILU	2		
				50.0	2.27	DILU	1		
				60.0	2.01	DILU	2		
				60.0	2.04	DILU	1		
=====									
ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems									
=====									
[MMIM] Bis-Trifluoromethylsulfonilimide C7H9F6N3O4S2									
=====									
References:									
1 GLC (Oldenburg)									
2 Dilutor									
SOLUTE :		T DEG C	GAMMA	METHOD	REF				

BENZENE	C6H6	20.0	1.33	DILU	2				
		30.0	1.34	DILU	2				
		30.0	1.40	DILU	1				

1-PENTENE	C5H10	30.0	10.40	DILU	1
		30.0	10.50	DILU	2
		40.0	10.00	DILU	1
		40.0	10.10	DILU	2
		50.0	9.68	DILU	1
		50.0	9.78	DILU	2
		60.0	9.29	DILU	1
		60.0	9.46	DILU	2

ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems

[EMIM] bis(trifluoromethylsulfonyl)imide C8H11F6N3O4S2

References:
 1 GLC (Oldenburg)
 2 Dilutor

SOLUTE :		T DEG C	GAMMA	METHOD	REF
ACETONE	C3H6O	20.0	0.40	DILU	2
		30.0	0.40	DILU	2
		30.0	0.43	GLCR	1
		40.0	0.41	DILU	2
		40.0	0.46	GLCR	1
		50.0	0.42	DILU	2
		50.0	0.47	GLCR	1
		60.0	0.48	GLCR	1
ETHANOL	C2H6O	20.0	2.14	DILU	2
		30.0	1.91	GLCR	1
		30.0	1.93	DILU	2
		40.0	1.77	DILU	2
		40.0	1.77	GLCR	1
		50.0	1.62	DILU	2
		50.0	1.63	GLCR	1
		60.0	1.52	GLCR	1
BENZENE	C6H6	20.0	1.18	DILU	2
		30.0	1.19	DILU	2
		30.0	1.23	GLCR	1
		40.0	1.20	DILU	2
		50.0	1.21	DILU	2
		50.0	1.25	GLCR	1
		60.0	1.26	GLCR	1
2-BUTANONE	C4H8O	20.0	0.54	DILU	2
		30.0	0.56	DILU	2
		30.0	0.60	GLCR	1
		40.0	0.57	DILU	2
		40.0	0.62	GLCR	1
		50.0	0.59	DILU	2
		50.0	0.65	GLCR	1
		60.0	0.66	GLCR	1
CYCLOHEXANE	C6H12	20.0	17.00	DILU	2
		30.0	15.60	DILU	2
		30.0	16.10	GLCR	1
		40.0	14.50	DILU	2
		40.0	15.00	GLCR	1
		50.0	13.50	DILU	2
		50.0	13.90	GLCR	1
		60.0	13.00	GLCR	1
CYCLOHEXENE	C6H10	20.0	8.59	DILU	2
		30.0	8.10	DILU	2
		30.0	8.44	GLCR	1
		40.0	7.74	DILU	2
		40.0	8.01	GLCR	1

HEXANE	C6H14	50.0	7.38	DILU	2
		50.0	7.63	GLCR	1
		60.0	7.26	GLCR	1
		20.1	30.10	DILU	2
		30.0	27.70	GLCR	1
		30.0	27.90	DILU	2
		40.0	25.90	GLCR	1
		40.0	25.90	DILU	2
		50.0	23.90	GLCR	1
		50.0	24.20	DILU	2
		60.0	22.30	GLCR	1
HEPTANE	C7H16	20.0	48.00	DILU	2
		30.0	43.50	GLCR	1
		30.0	43.80	DILU	2
		40.0	39.90	GLCR	1
		40.0	40.20	DILU	2
		50.0	36.50	GLCR	1
		50.0	37.10	DILU	2
		60.0	33.50	GLCR	1
2-PROPANOL	C3H8O	20.0	2.45	DILU	2
		30.0	2.19	GLCR	1
		30.0	2.20	DILU	2
		40.0	1.96	DILU	2
		40.0	2.00	GLCR	1
		50.0	1.79	DILU	2
		50.0	1.80	GLCR	1
		60.0	1.65	GLCR	1
1-HEXENE	C6H12	20.1	13.20	DILU	2
		30.0	12.70	DILU	2
		30.0	12.90	GLCR	1
		40.0	12.20	DILU	2
		40.0	12.40	GLCR	1
		50.0	11.80	DILU	2
		50.0	11.90	GLCR	1
		60.0	11.50	GLCR	1
METHANOL	CH4O	20.0	1.54	DILU	2
		30.0	1.39	GLCR	1
		30.0	1.40	DILU	2
		40.0	1.29	GLCR	1
		40.0	1.30	DILU	2
		50.0	1.20	GLCR	1
		50.0	1.21	DILU	2
		60.0	1.12	GLCR	1
PENTANE	C5H12	20.0	18.50	DILU	2
		30.0	17.40	DILU	2
		30.0	17.90	GLCR	1
		40.0	16.30	DILU	2
		40.0	16.80	GLCR	1
		50.0	15.40	DILU	2
		50.0	16.20	GLCR	1
		60.0	14.30	GLCR	1
2-PENTANONE	C5H10O	20.0	0.70	DILU	2
		30.0	0.72	DILU	2
		30.0	0.83	GLCR	1
		40.0	0.74	DILU	2
		40.0	0.86	GLCR	1
		50.0	0.76	DILU	2
		50.0	0.90	GLCR	1
		60.0	0.93	GLCR	1
1-PROPANOL	C3H8O	20.0	2.63	DILU	2
		30.0	2.39	DILU	2
		30.0	2.54	GLCR	1
		40.0	2.19	DILU	2
		40.0	2.30	GLCR	1
		50.0	2.02	DILU	2
		50.0	2.09	GLCR	1
		60.0	1.91	GLCR	1

TOLUENE	C7H8	20.0	1.82	DILU	2
		30.0	1.81	DILU	2
		30.0	1.81	GLCR	1
		40.0	1.81	DILU	2
		50.0	1.81	DILU	2
WATER	H2O	50.0	1.86	GLCR	1
		60.0	1.87	GLCR	1
		20.0	3.68	DILU	2
		30.0	3.17	DILU	2
		30.0	3.18	GLCR	1
1-PENTENE	C5H10	40.0	2.83	DILU	2
		40.0	2.94	GLCR	1
		50.0	2.54	DILU	2
		50.0	2.55	GLCR	1
		20.1	8.40	DILU	2
		30.0	8.17	GLCR	1
		30.0	8.17	DILU	2
		40.0	7.96	DILU	2
		40.0	8.04	GLCR	1
		50.0	7.71	GLCR	1
50.0	7.75	DILU	2		

=====
ACTDDB - Activity Coefficients at Infinite Dilution - Binary Systems
=====

=====
[BMIM] bis(trifluoromethylsulfonyl)imide C10H15F6N3O4S2
=====

References:
1 GLC (Oldenburg)
2 Dilutor

SOLUTE :		T DEG C	GAMMA	METHOD	REF		
BENZENE	C6H6	20.0	0.87	DILU	2		
		30.0	0.88	DILU	2		
		30.0	0.89	DILU	1		
		40.0	0.89	DILU	2		
		40.0	0.89	DILU	1		
		50.0	0.90	DILU	2		
		50.0	0.90	DILU	1		
		60.0	0.92	DILU	1		
		CYCLOHEXANE	C6H12	20.0	9.18	DILU	2
				30.0	8.56	DILU	1
30.0	8.64			DILU	2		
40.0	7.98			DILU	1		
40.0	8.17			DILU	2		
50.0	7.44			DILU	1		
50.0	7.73			DILU	2		
60.0	6.97			DILU	1		
CYCLOHEXENE	C6H10			20.0	5.38	DILU	2
				30.0	4.98	DILU	1
		30.0	5.15	DILU	2		
		40.0	4.68	DILU	1		
		40.0	4.90	DILU	2		
		50.0	4.47	DILU	1		
		50.0	4.68	DILU	2		
		60.0	4.26	DILU	1		
		HEXANE	C6H14	20.0	15.10	DILU	2
				30.0	14.00	DILU	1
30.1	14.20			DILU	2		
40.0	13.00			DILU	1		
40.1	13.50			DILU	2		
50.0	12.10			DILU	1		
50.1	12.70			DILU	2		

HEPTANE	C7H16	60.0	11.40	DILU	1
		20.0	22.20	DILU	2
		30.0	20.60	DILU	1
		30.1	20.70	DILU	2
		40.0	18.80	DILU	1
		40.1	19.40	DILU	2
		50.0	17.30	DILU	1
		50.1	18.20	DILU	2
		60.0	16.10	DILU	1
		20.0	7.55	DILU	2
1-HEXENE	C6H12	30.0	7.25	DILU	1
		30.0	7.34	DILU	2
		40.0	6.89	DILU	1
		40.0	7.15	DILU	2
		50.0	6.60	DILU	1
		50.0	6.97	DILU	2
		60.0	6.36	DILU	1
		20.0	10.30	DILU	2
		30.0	9.74	DILU	1
		30.1	9.78	DILU	2
PENTANE	C5H12	40.0	9.10	DILU	1
		40.1	9.26	DILU	2
		50.0	8.68	DILU	1
		50.1	8.73	DILU	2
		60.0	8.23	DILU	1
		20.0	1.22	DILU	2
		30.0	1.24	DILU	1
		30.0	1.24	DILU	2
		40.0	1.25	DILU	1
		40.0	1.26	DILU	2
TOLUENE	C7H8	50.0	1.27	DILU	1
		50.0	1.28	DILU	2
		60.0	1.29	DILU	1
		20.1	3.95	DILU	2
		30.0	3.40	DILU	1
		30.0	3.43	DILU	2
		40.0	2.78	DILU	1
		40.0	3.01	DILU	2
		50.0	2.44	DILU	1
		50.0	2.64	DILU	2
WATER	H2O	60.0	2.14	DILU	1
		20.0	5.11	DILU	2
		30.0	4.94	DILU	1
		30.0	5.04	DILU	2
		40.0	4.74	DILU	1
		40.0	4.98	DILU	2
		50.0	4.60	DILU	1
		50.0	4.92	DILU	2
		60.0	4.48	DILU	1
		1-PENTENE	C5H10	20.0	5.11
30.0	4.94			DILU	1
30.0	5.04			DILU	2
40.0	4.74			DILU	1
40.0	4.98			DILU	2
50.0	4.60			DILU	1
50.0	4.92			DILU	2
60.0	4.48			DILU	1

Anhang D: Vergleich der Selektivität und Kapazität verschiedener selektiver Lösungsmittel

Nachfolgend ist der Vergleich der Selektivitäten und Kapazitäten bei unendlicher Verdünnung sowie das Produkt aus beiden ($Q_{ij}^{\infty} = S_{ij}^{\infty} \cdot k_j^{\infty}$) am Beispiel verschiedener Trennprobleme für unterschiedliche im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Lösungsmittel dargestellt.

Reihenfolge der Lösungsmittel (Solvent):

<ul style="list-style-type: none"> • <i>N</i>-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) • NMP + unterschiedliche Gew.-% Wasser • <i>N</i>-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP) • 1,5-Diethyl-2-pyrrolidon (DMP) • <i>N</i>-Formylmorpholin (NFM) • NFM + verschiedene Gew.-% Wasser 	<ul style="list-style-type: none"> • Perfluordecalin • [MMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ • [EMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ • [BMIM]⁺[(CF₃SO₂)₂N]⁻ • [EMIM]⁺[C₂H₅OSO₃]⁻
---	---

Tab. D.1 Selektivität, Kapazität und das Produkt aus beiden für verschiedene Lösungsmittel am Beispiel des Trennproblems Cyclohexan(1) / Benzol(2)

Trennproblem: Cyclohexan(1) / Benzol(2)									
Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$	Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$
NMP	30	7.94	1.01	8.00	NFM + 6 Gew.-% H ₂ O	30	11.6	0.261	3.02
	40	7.14	0.990	7.07		40	10.3	0.262	2.70
	50	6.50	0.970	6.30		50	9.36	0.263	2.46
	60	5.93	0.951	5.64		60	8.55	0.263	2.25
NMP + 3 Gew.-% H ₂ O	30	9.25	0.736	6.81	Perfluordecalin	20	0.808	0.080	0.064
	40	8.15	0.713	5.81		30	0.831	0.095	0.079
	50	7.29	0.696	5.07		40	0.844	0.110	0.093
	60	6.60	0.683	4.51		50	0.852	0.126	0.108
NMP + 6 Gew.-% H ₂ O	30	10.3	0.520	5.33	[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	30	17.0	0.746	12.7
	40	9.09	0.515	4.69		40	15.5	0.741	11.5
	50	8.15	0.509	4.15		50	14.2	0.735	10.5
	60	7.32	0.500	3.66		60	13.1	0.730	9.60
NEP	25	6.34	1.16	7.34	[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	20	14.4	0.851	12.3
	35	5.09	1.02	5.21		30	13.2	0.844	11.1
	45	4.19	0.919	3.86		40	12.1	0.835	10.1
DMP	25	5.76	1.12	6.44	[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	50	11.2	0.826	9.22
	35	5.21	1.05	5.45		20	10.5	1.147	12.1
	45	4.73	0.980	4.63		30	9.81	1.135	11.1
NFM	30	9.13	0.485	4.43	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻	40	9.15	1.121	10.3
	40	8.21	0.498	4.09		50	8.56	1.107	9.48
	50	7.64	0.511	3.90		30	20.8	0.366	7.61
	60	7.11	0.523	3.71		40	18.4	0.362	6.65
NFM + 3 Gew.-% H ₂ O	30	10.6	0.353	3.74	50	16.5	0.358	5.89	
	40	9.43	0.358	3.38	60	14.8	0.354	5.25	
	50	8.51	0.361	3.07					
	60	7.79	0.364	2.84					

Tab. D.2 Selektivität, Kapazität und das Produkt aus beiden für verschiedene Lösungsmittel am Beispiel des Trennproblems Cyclohexen(1) / Benzol(2)

Trennproblem: Cyclohexen(1) / Benzol(2)

Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$	Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$
NMP	30	4.20	1.01	4.23	NFM + 6 Gew.-% H ₂ O	30	5.10	0.520	2.65
	40	3.93	0.990	3.89		40	4.71	0.515	2.43
	50	3.70	0.970	3.59		50	4.37	0.509	2.22
	60	3.51	0.951	3.34		60	4.05	0.500	2.02
NMP + 3 Gew.-% H ₂ O	30	4.72	0.736	3.47	Perfluordecalin	20	0.838	0.080	0.067
	40	4.33	0.713	3.08		30	0.869	0.095	0.082
	50	4.04	0.696	2.81		40	0.889	0.110	0.098
	60	3.75	0.683	2.56		50	0.908	0.126	0.115
NMP + 6 Gew.-% H ₂ O	30	5.10	0.520	2.65	[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	30	7.90	0.746	5.89
	40	4.71	0.515	2.43		40	7.45	0.741	5.51
	50	4.37	0.509	2.22		50	7.04	0.735	5.18
	60	4.05	0.500	2.02		60	6.70	0.730	4.89
NEP	25	3.54	1.16	4.10	[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	20	7.31	0.851	6.22
	35	3.01	1.02	3.08		30	6.84	0.844	5.78
	45	2.65	0.919	2.43		40	6.47	0.835	5.40
DMP	25	3.45	1.12	3.86	[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	50	6.10	0.826	5.04
	35	3.19	1.05	3.33		20	6.17	1.15	7.07
	45	2.95	0.980	2.89		30	5.84	1.14	6.63
NFM	30	4.36	0.485	2.12	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻	40	5.50	1.12	6.16
	40	4.01	0.498	2.00		50	5.18	1.11	5.74
	50	3.83	0.511	1.96		30	8.42	0.366	3.09
	60	3.64	0.523	1.90		40	7.87	0.362	2.85
NFM + 3 Gew.-% H ₂ O	30	4.72	0.736	3.47		50	7.39	0.358	2.64
	40	4.33	0.713	3.08		60	6.98	0.354	2.47
	50	4.04	0.696	2.81					
	60	3.75	0.683	2.56					

Tab. D.3 Selektivität, Kapazität und das Produkt aus beiden für verschiedene Lösungsmittel am Beispiel des Trennproblems *n*-Hexan(1) / Benzol(2)**Trennproblem: *n*-Hexan(1) / Benzol(2)**

Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$	Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$
NMP	30	12.8	1.01	12.9	NFM + 6 Gew.-% H ₂ O	30	24.7	0.261	6.44
	40	11.5	0.990	11.4		40	21.4	0.262	5.61
	50	10.4	0.970	10.1		50	19.1	0.263	5.01
	60	9.4	0.951	9.0		60	17.1	0.263	4.51
NMP + 3 Gew.-% H ₂ O	30	15.8	0.736	11.6	Perfluordecalin	20	0.666	0.080	0.053
	40	13.7	0.713	9.80		30	0.698	0.095	0.066
	50	12.2	0.696	8.48		40	0.721	0.110	0.079
	60	10.9	0.683	7.47		50	0.743	0.126	0.094
NMP + 6 Gew.-% H ₂ O	30	18.3	0.520	9.50	[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	30	29.8	0.746	22.2
	40	16.1	0.515	8.29		40	27.3	0.741	20.2
	50	14.2	0.509	7.22		50	24.9	0.735	18.3
	60	12.6	0.500	6.28		60	23.0	0.730	16.8
NEP	25	9.72	1.16	11.2	[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	20	25.6	0.851	21.8
	35	8.00	1.02	8.19		30	23.5	0.844	19.9
	45	6.70	0.919	6.15		40	21.7	0.835	18.1
DMP	25	10.0	1.16	11.6	[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	50	20.0	0.826	16.5
	35	8.70	1.02	8.90		20	17.3	1.15	19.9
NFM	45	7.73	0.919	7.10	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻	30	16.2	1.14	18.3
	30	18.1	0.485	8.78		40	15.1	1.12	16.9
	40	16.4	0.498	8.15		50	14.1	1.11	15.6
	50	14.9	0.511	7.62		30	38.8	0.366	14.2
NFM + 3 Gew.-% H ₂ O	60	13.6	0.523	7.13	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻	40	33.5	0.362	12.1
	30	21.4	0.353	7.57		50	29.1	0.358	10.4
	40	19.1	0.358	6.83		60	25.5	0.354	9.02
	50	17.0	0.361	6.13					
	60	15.3	0.364	5.59					

Tab. D.4 Selektivität, Kapazität und das Produkt aus beiden für verschiedene Lösungsmittel am Beispiel des Trennproblems *n*-Heptan(1) / Toluol(2)**Trennproblem: *n*-Heptan(1) / Toluol(2)**

Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$	Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$
NMP	30	11.2	0.753	8.43	NFM + 3 Gew.-% H ₂ O	30	14.0	0.524	7.33
	40	10.3	0.751	7.71		40	12.2	0.513	6.25
	50	9.2	0.742	6.86		50	11.0	0.513	5.63
	60	8.4	0.732	6.15		60	9.88	0.509	5.03
NMP + 3 Gew.-% H ₂ O	30	14.0	0.524	7.33	NFM + 6 Gew.-% H ₂ O	30	22.9	0.164	3.75
	40	12.2	0.513	6.25		40	20.5	0.172	3.53
	50	11.0	0.513	5.63		50	18.2	0.176	3.19
	60	9.88	0.509	5.03		60	16.3	0.178	2.90
NMP + 6 Gew.-% H ₂ O	30	17.5	0.381	6.65	[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	30	33.0	0.498	16.4
	40	14.9	0.370	5.53		40	29.8	0.496	14.8
	50	12.9	0.364	4.71		50	26.9	0.490	13.2
	60	11.3	0.356	4.01		60	24.1	0.481	11.6
NEP	25	8.88	0.893	7.92	[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	20	26.5	0.551	14.6
	35	7.24	0.816	5.91		30	24.2	0.551	13.3
	45	6.06	0.755	4.58		40	22.2	0.552	12.2
DMP	25	8.44	0.902	7.61	[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	50	20.5	0.552	11.3
	35	7.64	0.852	6.51		20	18.1	0.818	14.8
	45	6.96	0.806	5.61		30	16.7	0.806	13.4
NFM	30	17.1	0.340	5.81	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻	40	15.4	0.794	12.2
	40	15.7	0.359	5.64		50	14.3	0.782	11.2
	50	14.5	0.376	5.45		30	43.1	0.189	8.15
	60	13.3	0.391	5.20		40	36.4	0.187	6.81
					50	31.1	0.185	5.74	
					60	26.5	0.183	4.84	

Tab. D.5 Selektivität, Kapazität und das Produkt aus beiden für verschiedene Lösungsmittel am Beispiel des Trennproblems *n*-Hexan(1) / 1-Hexen(2)**Trennproblem: *n*-Hexan(1) / 1-Hexen(2)**

Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$	Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$
NMP	30	1.96	0.155	0.303	NFM + 6 Gew.-% H ₂ O	30	2.32	0.024	0.057
	40	1.90	0.163	0.310		40	2.20	0.027	0.059
	50	1.83	0.171	0.314		50	2.12	0.029	0.062
	60	1.78	0.180	0.321		60	2.05	0.031	0.065
NMP + 3 Gew.-% H ₂ O	30	2.05	0.095	0.195	Perfluordecalin	20	0.978	0.117	0.114
	40	1.97	0.102	0.201		30	0.994	0.135	0.134
	50	1.90	0.108	0.205		40	1.01	0.153	0.154
	60	1.83	0.114	0.210		50	1.02	0.173	0.175
NMP + 6 Gew.-% H ₂ O	30	2.11	0.060	0.126	[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	30	2.32	0.058	0.135
	40	2.03	0.065	0.133		40	2.24	0.061	0.137
	50	1.96	0.070	0.138		50	2.16	0.064	0.138
	60	1.89	0.075	0.142		60	2.10	0.067	0.139
NEP	25	1.76	0.209	0.368	[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	20	2.29	0.076	0.174
	35	1.74	0.223	0.389		30	2.20	0.079	0.174
	45	1.71	0.234	0.399		40	2.12	0.082	0.173
DMP	25	1.89	0.210	0.396	[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	50	2.05	0.085	0.174
	35	1.80	0.217	0.391		20	2.00	0.132	0.265
	45	1.73	0.219	0.379		30	1.94	0.136	0.264
NFM	30	2.17	0.058	0.126	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻	40	1.88	0.140	0.264
	40	2.11	0.064	0.136		50	1.83	0.144	0.262
	50	2.02	0.069	0.139		30	2.20	0.021	0.046
	60	1.95	0.075	0.145		40	2.09	0.023	0.047
NFM + 3 Gew.-% H ₂ O	30	2.25	0.037	0.083		50	2.01	0.025	0.050
	40	2.16	0.041	0.087		60	1.90	0.026	0.050
	50	2.07	0.044	0.091					
	60	1.99	0.047	0.094					

Tab. D.6 Selektivität, Kapazität und das Produkt aus beiden für verschiedene Lösungsmittel am Beispiel des Trennproblems Cyclohexan(1) / Cyclohexen(2)


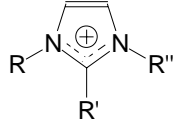
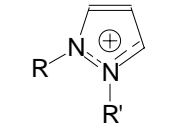
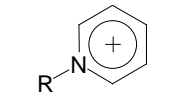
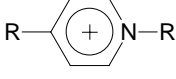
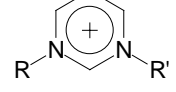
Trennproblem: Cyclohexan(1) / Cyclohexen(2)

Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$	Lösungsmittel	ϑ [°C]	S_{12}^{∞}	k_2^{∞}	$S_{12}^{\infty} \cdot k_2^{\infty}$
NMP	30	1.89	0.240	0.453	NFM + 6 Gew.-% H ₂ O	30	2.29	0.052	0.118
	40	1.82	0.252	0.458		40	2.20	0.056	0.122
	50	1.76	0.262	0.460		50	2.12	0.060	0.126
	60	1.69	0.271	0.458		60	2.05	0.063	0.129
NMP + 3 Gew.-% H ₂ O	30	1.96	0.156	0.306	Perfluordecalin	20	0.964	0.095	0.092
	40	1.88	0.165	0.310		30	0.956	0.109	0.104
	50	1.81	0.172	0.311		40	0.949	0.124	0.117
	60	1.76	0.182	0.320		50	0.938	0.139	0.131
NMP + 6 Gew.-% H ₂ O	30	2.01	0.102	0.205	[MMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	30	2.15	0.095	0.203
	40	1.93	0.109	0.211		40	2.08	0.099	0.207
	50	1.87	0.117	0.218		50	2.02	0.104	0.211
	60	1.81	0.124	0.223		60	1.96	0.109	0.214
NEP	25	1.79	0.327	0.585	[EMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	20	1.98	0.116	0.230
	35	1.69	0.340	0.574		30	1.93	0.123	0.238
	45	1.59	0.347	0.551		40	1.87	0.129	0.242
DMP	25	1.67	0.324	0.541	[BMIM] ⁺ [(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	50	1.83	0.136	0.248
	35	1.63	0.328	0.536		20	1.71	0.186	0.317
	45	1.60	0.332	0.532		30	1.68	0.194	0.326
NFM	30	2.09	0.111	0.233	[EMIM] ⁺ [C ₂ H ₅ OSO ₃] ⁻	40	1.67	0.204	0.340
	40	2.05	0.124	0.254		50	1.65	0.214	0.353
	50	1.99	0.133	0.266		30	2.47	0.043	0.107
	60	1.95	0.144	0.281		40	2.34	0.046	0.107
NFM + 3 Gew.-% H ₂ O	30	2.31	0.077	0.178		50	2.23	0.048	0.108
	40	2.18	0.083	0.180		60	2.12	0.051	0.108
	50	2.05	0.087	0.178					
	60	1.97	0.092	0.181					

Anhang E: Aufbau ionischer Flüssigkeiten

Unter ionischen Flüssigkeiten sind u. a. die in Tabelle E.1 aus Kationen und Anionen aufbaubaren Verbindungen zu verstehen.

Tab. E.1 Kationen und Anionen

Kation		Anion	
SR_3^+	Sulfonium-Kation*	$SnHal_3^-$	Halogenostannate
PR_4^+	Phosponium-Kation*	$GaHal_3^-$	Halogenogallate
NR_4^+	Ammonium-Kation*	BF_4^-	Tetrafluorborat
	1,3-Dialkyl-Imidazolium*	$(CF_3SO_2)_2N^-$	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
	1,2,3-Trialkyl-Imidazolium*	PF_6^-	Hexafluorophosphat
	1,2-Dialkyl-Pyrazolium*	$PHal_6^-$	Hexahalogenophosphat
	1-Alkyl-Pyridinium*	SbF_6^-	Hexafluorantimonate
	1,4-Dialkyl-Pyridinium*	$AlHal_4^-, Al_2Hal_7^-$	Halogenoaluminate
	1,3-Dialkyl-Pyrimidinium*	$CF_3SO_3^-$	Triflat
		$C_7H_7SO_3^-$	Tosylat
		HSO_4^-	Hydrosulfat
		$R-SO_4^-$	Alkylsulfate*
		FSO_3^-	Fluorsulfat
		$CF_3CO_2^-$	Perfluoracetat
		$CH_3CO_2^-$	Acetat
		$R-CO_2^-$	Carboxylate*
		$C_5H_7O_5CO_2^-$	Citrate
		$C_3H_5O_4CO_2^-$	Tartrate
		$C_2H_5OCO_2^-$	Lactate
		$C_3H_5O_2CO_2^-$	Succinate
		NO_3^-	Nitrat
		FeO_4^{2-}	Ferrate
		BR_4^-	Tetraalkylborate*
		$H_2PO_4^-$	Dihydrogenphosphat
		HPO_4^{2-}	Hydrogenphosphat

* R = Alkylrest mit 1-8 C-Atomen

Hal = Halogene (F, Cl, Br)

Anhang F: Fotos

Abb. F.1 Foto der GLC (Oldenburg)

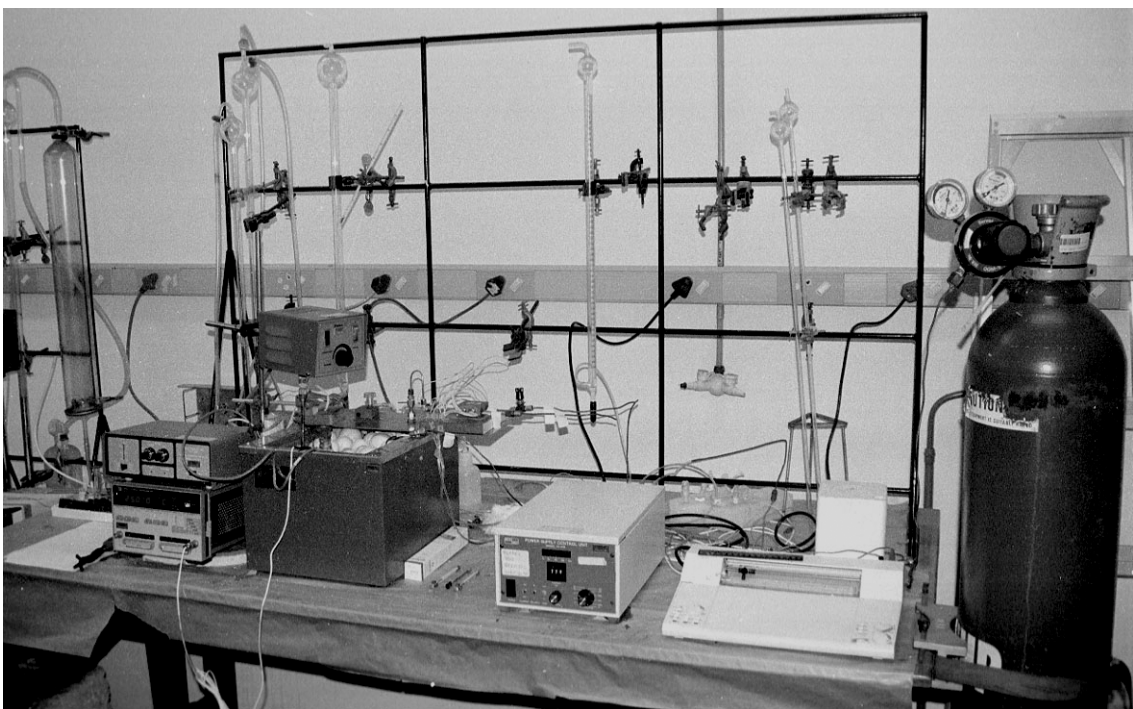


Abb. F.2 Foto der GLC (Durban)



Abb. F.3 Foto der Dilutor-Anlage

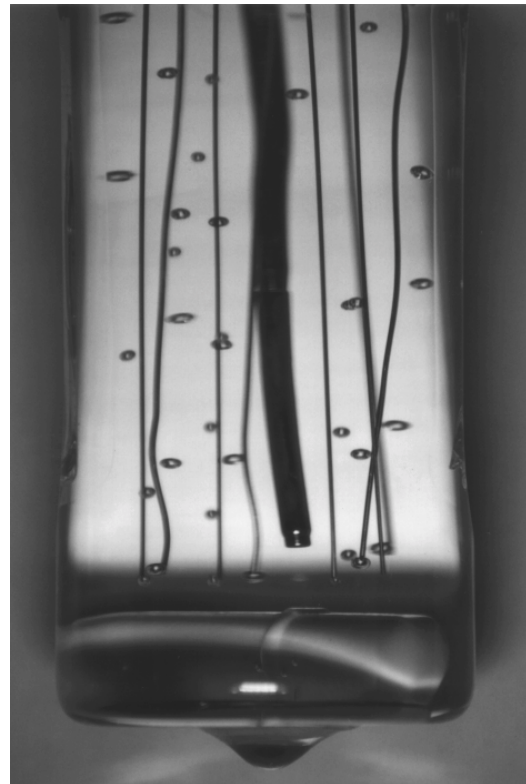
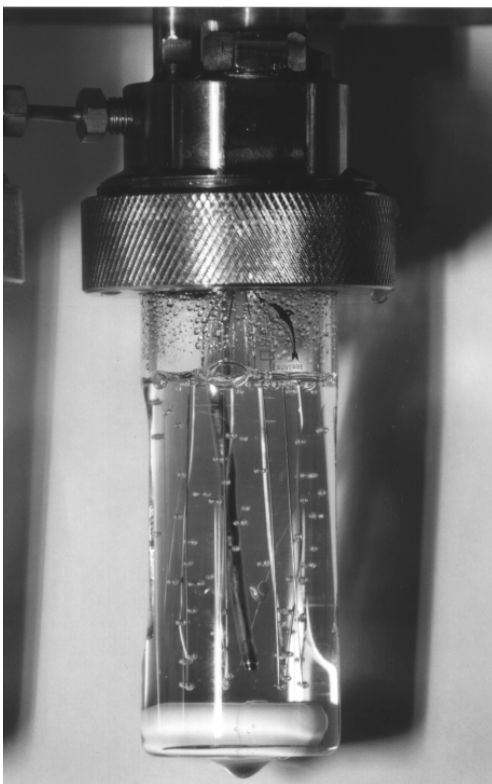


Abb. F.4 Fotos der Dilutor-Messzelle

Hiermit versichere ich, daß ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet habe.

Oldenburg, 14.10.2002

(Michael Kruppen)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Michael Kruppen
geboren am: 12.12.1968 in Thuine
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1975 – 1979 Matthias-Claudius-Grundschule, Lingen
1979 – 1981 Orientierungsstufe im Schulzentrum, Lingen
1981 – 1983 Realschule im Schulzentrum, Lingen
1983 - 1986 IGS Fürstenau
1986 - 1989 Gymnasium Johanneum, Lingen
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

11/89 – 02/91 Bürgerhilfe Nordhorn e.V.

Studium / Berufliche Tätigkeiten

04/91 – 08/98 Studium der Chemie an der Universität Oldenburg
Abschluss: Diplom-Chemiker

seit 11/98 wiss. Angestellter an der Universität Oldenburg
01/00 - 06/00 Stipendium der Max-Buchner Forschungsstiftung
11/98 – 10/02 Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. J.Gmehling