

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|------------|
| INHALTSVERZEICHNIS..... | I |
| VERZEICHNIS DER SYMBOLE UND EINHEITEN | III |
| 1 EINLEITUNG..... | 1 |
| 2 MESSUNG VON PHASENGLEICHGEWICHTEN | 4 |
| 2.1 FEST-FLÜSSIG-PHASENGLEICHGEWICHTE | 4 |
| 2.1.1 Bedeutung von Fest-Flüssig-Phasegleichgewichten..... | 4 |
| 2.1.2 Klassifizierung von Fest-Flüssig-Phasegleichgewichten..... | 4 |
| 2.1.3 Berechnung von Fest-Flüssig-Phasegleichgewichten..... | 10 |
| 2.1.4 Messung von Fest-Flüssig-Phasegleichgewichten | 15 |
| 2.1.4.1 Die visuelle Methode zur Bestimmung der Liquiduslinie..... | 16 |
| 2.1.4.2 Die Messapparatur zur visuellen Bestimmung der Liquiduslinie | 16 |
| 2.1.4.3 Durchführung der visuellen Messungen | 17 |
| 2.1.4.4 Auswahl der Systeme und Reinheit der Komponenten..... | 18 |
| 2.1.4.5 Ergebnisse der Messungen..... | 18 |
| 2.1.4.6 Diskussion der Ergebnisse | 21 |
| 2.2 AZEOTROPE DATEN | 22 |
| 2.2.1 Bedeutung von azeotropen Daten..... | 22 |
| 2.2.2 Thermodynamische Grundlagen | 22 |
| 2.2.3 Klassifizierung von Azeotropen | 23 |
| 2.2.4 Messung von azeotropen Punkten | 27 |
| 2.2.4.1 Die Messapparatur zur Bestimmung azeotroper Punkte | 27 |
| 2.2.4.2 Durchführung der Messungen | 28 |
| 2.2.4.3 Auswahl der Systeme und Reinheit der Komponenten..... | 28 |
| 2.2.4.4 Ergebnisse der Messungen..... | 29 |
| 2.2.4.5 Diskussion der Ergebnisse | 30 |
| 2.3 AKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN BEI UNENDLICHER VERDÜNNUNG | 31 |
| 2.3.1 Bedeutung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung..... | 31 |
| 2.3.2 Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung | 32 |
| 2.3.2.1 Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC)..... | 33 |
| 2.3.2.2 Versuchsaufbau und -durchführung mit der GLC | 38 |
| 2.3.2.3 Auswahl der Systeme und Reinheit der Substanzen | 40 |
| 2.3.2.4 Ergebnisse und Diskussion der Messungen | 41 |
| 3 GRUPPENBEITRAGSMETHODEN..... | 46 |
| 3.1 METHODEN ZUR BESCHREIBUNG VON FUGAZITÄTEN | 46 |
| 3.2 G^E -MODELLE..... | 50 |
| 3.3 GRUPPENBEITRAGSMETHODEN..... | 53 |
| 3.3.1 UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient) | 57 |
| 3.3.2 Modified UNIFAC (Dortmund)..... | 59 |
| 3.3.3 Modified UNIFAC (Lyngby)..... | 61 |
| 3.3.4 Weitere UNIFAC-Typen | 62 |
| 3.3.5 ASOG | 62 |
| 3.4 PARAMETERANPASSUNG BEI MODIFIED UNIFAC (DORTMUND) | 64 |
| 3.4.1 Datenbasis für die Parameteranpassung..... | 64 |
| 3.4.2 Vorbereitung der Parameteranpassung | 67 |
| 3.4.3 Parameteranpassung | 74 |
| 3.5 PARAMETERANPASSUNG BEI UNIFAC | 77 |
| 3.6 WEITERENTWICKLUNG VON MODIFIED UNIFAC (DORTMUND) | 78 |
| 3.7 ERGEBNISSE DER ERWEITERUNG VON MODIFIED UNIFAC (DORTMUND) | 80 |
| 3.7.1 Hauptgruppe 51 (Isocyanate) | 80 |
| 3.7.2 Hauptgruppe 60 (Glykole)..... | 84 |
| 3.7.3 Hauptgruppe 61 (Sulfide)..... | 88 |
| 3.7.4 Hauptgruppe 62 (Lactame, cyclische Amide)..... | 90 |
| 3.7.5 Hauptgruppe 63 (Lactone, cyclische Ester)..... | 98 |
| 3.7.6 Hauptgruppe 64 (Peroxide) | 100 |

| | | |
|--------------------|--|------------|
| 3.7.7 | Hauptgruppe 74 (Acetale) | 103 |
| 3.7.8 | Hauptgruppe 75 (dialkylierte Aniline) | 106 |
| 3.7.9 | Hauptgruppe 76 (monoalkylierte Aniline) | 108 |
| 3.7.10 | Hauptgruppe 77 (Furane) | 110 |
| 3.7.11 | Weitere neue Parametersätze..... | 113 |
| 3.8 | ERGEBNISSE DER REVISION VON MODIFIED UNIFAC (DORTMUND) | 116 |
| 3.8.1 | Aromaten - Alkohole..... | 116 |
| 3.8.2 | Hauptgruppe 55 (Carbonate)..... | 118 |
| 3.8.3 | Hauptgruppe 40 (Perfluoralkane)..... | 120 |
| 3.8.4 | Hauptgruppe 65 - 73 (Frigene)..... | 121 |
| 3.8.4.1 | Nomenklatur der Frigene (Fluorchlorkohlenwasserstoffe) | 121 |
| 3.8.4.2 | Verwendung der Frigene | 122 |
| 3.8.4.3 | Umweltproblematik | 123 |
| 3.8.4.4 | Alternativen für umweltgefährdende Frigene | 125 |
| 3.8.4.5 | Strukturgruppeneinteilung für Kältemittel in Modified UNIFAC (Dortmund)..... | 128 |
| 3.8.4.6 | Beispiele der Parameteroptimierung für Frigene | 132 |
| 3.9 | ERGEBNISSE DER ERWEITERUNG VON UNIFAC | 136 |
| 3.9.1 | Hauptgruppe 51 (Isocyanate) | 137 |
| 3.9.2 | Hauptgruppe 56 (monoalkylierte Formamide)..... | 138 |
| 3.9.3 | Hauptgruppe 57 (aromatische Nitrile)..... | 140 |
| 3.9.4 | Hauptgruppe 58 (Lactame)..... | 143 |
| 3.9.5 | Hauptgruppe 59 (Lactone)..... | 144 |
| 3.9.6 | Hauptgruppe 60 (Peroxide) | 145 |
| 3.9.7 | Hauptgruppe 61 (Acetale) | 146 |
| 3.9.8 | Hauptgruppe 62 (dialkylierte Aniline) | 148 |
| 3.9.9 | Hauptgruppe 63 (monoalkylierte Aniline) | 149 |
| 3.9.10 | Weitere neue Parametersätze..... | 150 |
| 4 | COMPUTERGESTEUERTE APPARATUR ZUR DYNAMISCHEN MESSUNG VON DAMPF- FLÜSSIG-GLEICHGEWICHTEN | 152 |
| 4.1 | MESSUNG VON DAMPF-FLÜSSIG-GLEICHGEWICHTEN | 152 |
| 4.1.1 | Statische Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung..... | 152 |
| 4.1.2 | Dynamische Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung | 153 |
| 4.1.3 | Gaschromatographische Dampfdruckanalyse | 153 |
| 4.1.4 | Synthetische Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen..... | 154 |
| 4.2 | BESCHREIBUNG DER DYNAMISCHEN PHASENGLEICHGEWICHTSAPPARATUR | 154 |
| 4.2.1 | Aufbau der computergesteuerten VLE-Apparatur..... | 154 |
| 4.2.2 | Durchführung der Ebulliometermessung..... | 161 |
| 4.2.3 | Auswahl der Systeme und Reinheiten der Komponenten | 161 |
| 4.2.4 | Ergebnisse der Messungen | 162 |
| 4.2.5 | Diskussion der Ergebnisse..... | 176 |
| 5 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK..... | 178 |
| 6 | LITERATURVERZEICHNIS..... | 181 |
| ANHANG..... | | 185 |
| ANHANG A | EXPERIMENTELLE FEST-FLÜSSIG-PHASENGLEICHGEWICHTE | 185 |
| ANHANG B | REINSTOFFDATEN FÜR DIE BERECHNUNG DER FEST-FLÜSSIG-PHASENGLEICHGEWICHTE | 187 |
| ANHANG C | EXPERIMENTELLE AZEOTROPE DATEN | 188 |
| ANHANG D | EXPERIMENTELLE GRENZAKTIVITÄTSKOEFFIZIENTEN | 189 |
| ANHANG E | EXPERIMENTELLE DAMPF-FLÜSSIG-GLEICHGEWICHTE | 191 |

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1998 bis Dezember 2001 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen Gmehling an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg angefertigt.

Mein größter Dank gilt meiner Lebensgefährtin Sabine Zels sowie meiner Tochter Dorothee, die mich durch ihre Zuwendung und Motivation während der ganzen Arbeit stets anspornten.

Herrn Prof. Dr. J. Gmehling danke ich für die sehr engagierte Betreuung und die Bereitstellung der notwendigen Arbeitsmittel. Seine konstruktiven Anregungen und Diskussionen haben diese Arbeit entscheidend beeinflusst.

Herrn Priv.-Doz. Dr. habil. A. Brehm danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dr. Jürgen Lohmann und Dipl.-Chem. Jens Ahlers, die durch ihre ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Dr. Jürgen Rarey danke ich für die hilfreiche Zusammenarbeit beim Aufbau der computergesteuerten, dynamischen Apparatur und Herrn Dr. Michael Kleiber bei der Überarbeitung der Kältemittelsmatrix in Modified UNIFAC (Dortmund).

Frau Dana Constantinescu danke ich für die bei ihrem Aufenthalt gemeinsam durchgeführten Messungen von Fest-Flüssig-Gleichgewichten und azeotropen Punkten.

Bei den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und der DDBST GmbH möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und Diskussionsbereitschaft bedanken. Hierbei gilt im speziellen mein Dank den Herrn Dipl.-Chem. Jochen Menke und Wilfried Cordes für die freundliche Unterstützung bei Fragen der Programmierung, Herrn Rainer Bölts, Frau Jessica Boer und Frau Stefanie Laue bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten und Herrn Bernd Werner bei der Lösung technischer Probleme.

Verzeichnis der Symbole und Einheiten

| Symbol | Bezeichnung | Einheit |
|--------------------------------------|---|----------|
| a_{nm} | Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen n und m (UNIFAC, Mod. UNIFAC (Do)) | K |
| $a_{k/l}$ | Wechselwirkungsparameter im ASOG-Modell | - |
| b_{nm} | Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen n und m (Mod. UNIFAC (Do)) | - |
| c_{nm} | Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen n und m (Mod. UNIFAC (Do)) | K^{-1} |
| A | Parameter im Porterschen Ansatz | - |
| $A^{\prime}, B^{\prime}, C^{\prime}$ | Parameter im Redlich-Kister-Ansatz | - |
| f | Fugazität | kPa |
| F | Zielfunktion | - |
| F_i | Oberflächenanteil pro Molanteil der Komponente i | - |
| g | Gewichtungsfaktor für den Beitrag zum Zielfunktionswert | - |
| g | molare Gibbssche Enthalpie | J/mol |
| G | Gibbssche Enthalpie | J |
| \bar{g}_i | partielle molare Gibbssche Enthalpie | J/mol |
| h | Planck-Konstante ($h = 6.6262 \cdot 10^{-34}$ Js) | Js |
| h | molare Enthalpie | J/mol |
| h^E | molare Exzessenthalpie | J/mol |
| \bar{h}_i^E | partielle molare Exzessenthalpie | J/mol |
| $\bar{h}_i^{E,\infty}$ | partielle molare Exzessenthalpie bei unendlicher Verdünnung | J/mol |
| Δh_m | molare Schmelzenthalpie | J/mol |
| Δh_u | molare Umwandlungsenthalpie | J/mol |
| Δh_v | molare Verdampfungsenthalpie | J/mol |
| K | Gleichgewichtskonstante | - |
| K_i | K-Faktor für Komponente i ($K_i = y_i / x_i$) | - |
| $m_{k/l}$ | Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen k und l (ASOG) | K |
| n | Anzahl der Komponenten | - |

| | | |
|---------------|---|----------------------|
| n_i | Molmenge der Komponente i | mol |
| $n_{k/l}$ | Wechselwirkungsparameter zwischen den Gruppen k und l (ASOG) | K |
| P | Gesamtdruck | kPa |
| P^s | Sättigungsdampfdruck | kPa |
| Poy_i | Poynting-Faktor | - |
| q_i | relative van der Waalssche Oberfläche der Komponente i | - |
| Q_k | relative van der Waalssche Oberfläche der Strukturgruppe k | - |
| R | Refrigerant = engl. Bezeichnung für Kältemittel | - |
| R | allgemeine Gaskonstante | J/mol K |
| r_i | relatives van der Waalssches Volumen der Komponente i | - |
| R_k | relatives van der Waalssches Volumen der Strukturgruppe k | - |
| S | Entropie | J/K |
| s | molare Entropie | J/mol K |
| T | absolute Temperatur | K |
| V | Volumen | cm ³ |
| V_i | Volumenanteil pro Molanteil der Komponente i (UNIFAC) | - |
| V_i^f | modifizierter Ausdruck für Volumenanteil / Molanteil der Komponenten i (Mod. UNIFAC (Do) und Mod. UNIFAC (Ly)) | - |
| v | molares Volumen | cm ³ /mol |
| \bar{v}_i^E | partielles molares Exzessvolumen | cm ³ /mol |
| x | Molanteil in der flüssigen Phase | - |
| X | Gruppenmolanteil | - |
| y | Molanteil in der Gasphase | - |
| z | Kompressibilitätsfaktor $\equiv Pv / RT$ | - |
| z | Bruttozusammensetzung | - |

Griechische Symbole

| Symbol | Bezeichnung | Einheit |
|-----------------|--|---------|
| α | Trennfaktor | - |
| α, β | Feststoffmodifikationen oder Phasen | - |
| γ_i | Aktivitätskoeffizient der Komponente i | - |
| Γ | Gruppenaktivitätskoeffizient | - |
| ϑ | Celsius-Temperatur | °C |
| Θ_k | Oberflächenanteil der Gruppe k (UNIFAC) | - |
| λ | Wellenlänge | nm |
| μ_i | chemisches Potenzial der Komponente i | J/mol |
| ν_k | Anzahl der Strukturgruppen vom Typ k | - |
| ν_k | Anzahl der Atome (ohne Wasserstoffatome) im Molekül k (ASOG) | - |
| ϕ_i | Faktor definiert in Gl. (2.18) | - |
| φ_i | Fugazitätskoeffizient der Komponente i | - |
| Ψ | UNIFAC-Parameter | - |
| ζ | Konzentrationsmaß | - |

Sonderzeichen

| Symbol | Bezeichnung |
|----------|---------------------------------|
| – | Partielle Größe |
| ∞ | Wert bei unendlicher Verdünnung |

Indices (tiefgestellt)

| Symbol | Bezeichnung |
|-----------------|---|
| az | Wert am azeotropen Punkt |
| AZD | Wert bezüglich azeotroper Daten |
| ber. | berechneter Wert |
| CPE | Wert bezüglich Exzessmolwärmern bei konstantem Druck |
| e | Größe am eutektischen Punkt |
| h^E | Wert bezüglich Mischungswärmen |
| i, j, ...1,2 | Bezeichnung der Komponente im System |
| k | Bezeichnung der Strukturgruppe |
| LLE | Wert bezüglich Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten |
| m | Größe am Schmelzpunkt |
| n_i | bei konstanter Molmenge der Komponente i |
| n_j | bei konstanter Molmenge der Komponente j |
| P | bei konstantem Druck |
| SLE | Wert bezüglich Fest-Flüssig-Gleichgewichtsdaten |
| SLLE | Wert bezüglich Fest-Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsdaten |
| T | bei konstanter Temperatur |
| tr | Größe am Tripelpunkt |
| u | Größe am Umwandlungspunkt |
| V | bei konstantem Volumen |
| VLE | Wert bezüglich Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten |
| γ^∞ | Wert bezüglich Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung |

Indices (hochgestellt)

| Symbol | Bezeichnung |
|--------|-------------|
|--------|-------------|

| | |
|-------------------------------|-----------------------|
| $\alpha, \beta, \dots, \dots$ | Phasen |
| C | kombinatorischer Teil |
| E | Exzessanteil |
| FH | Flory-Huggins |
| (i) | im Molekül i |
| L | flüssige Phase |
| 0 | Standardzustand |
| R | Restanteil |
| rein | reiner Stoff |
| s | Sättigungszustand |
| S | feste Phase |
| V | Dampfphase |

Abkürzungen

| Symbol | Bezeichnung |
|--------|-------------|
|--------|-------------|

| | |
|---------|--|
| ACT | Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung |
| AZD | Azeotrope Daten |
| CPE | Exzesswärmekapazitäten |
| DDB | Dortmunder Datenbank |
| h^E | Exzessenthalpien |
| homPmax | homogenes Druckmaximum-Azeotrop |
| LLE | Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht |
| MAK | Maximale Arbeitsplatzkonzentration |
| SLE | Fest-Flüssig-Gleichgewicht |
| VLE | Dampf-Flüssig-Gleichgewicht |

1 Einleitung

Eine wichtige Aufgabe der Technischen Chemie besteht darin, die im Labor erhaltenen Grundlagen in die Praxis zu überführen. Dabei sollten wirtschaftliche, die Ressourcen und die Umweltschonende Aspekte beachtet werden. In der heutigen Zeit geschieht diese Übertragung zunehmend mit Hilfe von Prozesssimulatoren [1]. Dem Chemiker stehen bei der Auslegung der Prozesse viele wissenschaftliche Hilfsmittel und Methoden zur Seite.

Bei der Herstellung eines chemischen Produktes ist neben der Vorbereitung der Edukte und der Reaktion die Trennung der bei der Reaktion anfallenden Stoffe ein wichtiger Verfahrensschritt. Obwohl der Reaktor als Herzstück einer Chemieanlage angesehen werden kann, stellt die Aufarbeitung der Produkte den aufwendigsten und kostenintensivsten Bereich dar. Bei organisch-chemischen Großprodukten entfallen nach Gmehling [2] oft ca. 80% der Gesamtkosten des Verfahrens auf diesen Bereich. Große Bedeutung haben die thermischen Trennverfahren, die auf der Grundlage der Stofftrennung unter Ausnutzung der Konzentrationsdifferenzen in zwei miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht stehenden Phasen arbeiten. Die geläufigsten Trennverfahren dieser Art sind die Rektifikation, Absorption, Extraktion, Kristallisation, Adsorption, Membrantrennprozesse oder eine Kombination dieser Verfahren. Zur Auslegung von Trennverfahren durch Lösung von Mengen- und Enthalpiebilanzen ist eine zuverlässige Kenntnis des Phasengleichgewichtsverhaltens der zu trennenden Komponenten erforderlich. Die Berechnung von Phasengleichgewichten wird heutzutage durch die Benutzung von Computern erleichtert. Die Trennprozesse können am Computer simuliert werden. Dabei fließen die Ergebnisse mit in die Anlagenplanung ein. Experimente zur Bestimmung des Phasengleichgewichts sind oft teuer und zeitaufwendig. Deshalb werden in der Industrie Phasengleichgewichte häufig mit Gruppenbeitragsmethoden vorausberechnet. Bei diesen Methoden wird das Stoffgemisch nicht als eine Mischung von Molekülen, sondern als eine Mischung von Strukturgruppen betrachtet [3]. Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Anzahl der Strukturgruppen viel kleiner ist als die Anzahl der Moleküle. Dadurch ist es möglich, mit einer geringen Anzahl von Parametern eine große Anzahl technisch wichtiger Systeme zu erfassen. Zur Anpassung der Wechselwirkungsparameter werden thermodynamische Größen wie Phasengleichgewichtsdaten und Exzessgrößen verwendet. Eine der am häufigsten angewandten Gruppenbeitragsmethoden ist die UNIFAC-Methode von Fredenslund et al. [4]. Eine Weiterentwicklung stellt die Modified UNIFAC (Dortmund)-Methode von Weidlich und Gmehling [5] dar.

Obwohl viele Probleme der Trenntechnik schon mit Hilfe der Gruppenbeitragsmethoden gelöst werden können, ist die Messung von Phasengleichgewichten weiterhin unerlässlich. Das Vorliegen experimenteller Daten ist eine unbedingte Voraussetzung für die Weiterentwicklung dieser

Methoden. Experimentelle Daten dienen dabei einerseits zur Anpassung der unterschiedlichen Wechselwirkungsparameter, andererseits aber auch zur Überprüfung der Zuverlässigkeit der Modelle. Letztendlich sind Messungen dann unabdingbar, wenn geeignete Methoden für die Lösung eines bestimmten Trennproblems nicht vorliegen.

Neben der Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten hat dabei die Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung, Mischungsenthalpien und Fest-Flüssig-Gleichgewichten eine große Bedeutung. Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sind ein Maß für die Abweichung vom idealen Verhalten einer Komponente in einem Flüssigkeitsgemisch. Die größte Abweichung vom idealen Verhalten findet man im Bereich hoher Verdünnung. Die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sind somit von großer Bedeutung, da der größte Trennaufwand durch Trennung der letzten Spuren verursacht wird. Um eine Überdimensionierung einer Trennkolonne zu verhindern, ist die genaue Kenntnis des realen Verhaltens in diesem Bereich wichtig. Die Mischungsenthalpien geben nach der Gibbs-Helmholtz-Beziehung neben Informationen über den Bereich hoher Temperaturen die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten wieder. Fest-Flüssig-Gleichgewichte dienen dagegen als Stützstellen bei tiefen Temperaturen.

In den letzten Jahrzehnten haben sich bei den Gruppenbeitragsmethoden die Modelle vom UNIFAC-Typ durchgesetzt. Aus diesem Grunde sind diese Modelle auch in vielen kommerziellen Prozesssimulatoren wie Aspen Plus[®], CHEMCAD[™], HYSYS, PRO/II usw. implementiert worden.

Um die Anwendungsbreite des Modells zu erweitern und die Vorhersagequalität noch weiter zu verbessern, wurde 1996 ein Industrie-Konsortium am Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Oldenburg gegründet. Diesem Konsortium gehören zur Zeit etwa 35 weltweit führende Firmen der chemischen sowie petrochemischen Industrie an.

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Weiterentwicklung der UNIFAC-Modelle ist eine umfangreiche thermodynamische Datenbasis. Mit der Dortmunder Datenbank (DDB) steht am Lehrstuhl für Technische Chemie die größte Sammlung an thermodynamischen Reinstoff- und Gemischdaten zur Verfügung.

Da dennoch bei technisch interessanten Verbindungen wie Lactamen, Lactonen, Acetalen, etc. oft ein Mangel an experimentellen Daten (Dampf-Flüssig-Gleichgewichte, Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sowie azeotrope Daten) herrscht, sollte im experimentellen Teil dieser Arbeit die Datenbasis durch gezielte Messung von Phasengleichgewichten erweitert werden. Mit der vielfach erprobten visuellen Methode sollten Fest-Flüssig-Gleichgewichte, mit der Gas-Flüssig-Chromatographie Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und mit der Drehbandkolonne azeotrope Punkte

bestimmt werden. Zusätzlich sollte zur Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten eine computergesteuerte Apparatur nach dem dynamischen Prinzip aufgebaut werden. Anhand ausgewählter Systeme sollte dabei die Zuverlässigkeit dieser Apparatur überprüft werden.

Die Weiterentwicklung der UNIFAC-Modelle beinhaltet die Anpassung fehlender Wechselwirkungsparameter, die Einführung neuer Gruppen sowie die Überarbeitung vorhandener Parameter oder Hauptgruppen.

Bei der systematischen Überprüfung von einigen Daten verschiedener Systeme zeigten sich größere Differenzen zwischen experimentellen und vorausgerechneten Werten. Eine Überarbeitung dieser Parameter lieferte dabei eine verbesserte Beschreibung dieser Systeme. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Einbeziehung von Mischungsenthalpien sowie Fest-Flüssig-Gleichgewichten gelegt, um eine zuverlässigere Temperaturextrapolation der Aktivitätskoeffizienten zu gewährleisten.

Auf der anderen Seite sollte durch das Füllen von Lücken in beiden UNIFAC-Parametermatrizen und durch die Einführung neuer Hauptgruppen und Anpassung der zugehörigen Wechselwirkungsparameter die Anwendungsbreite der Modelle erweitert werden.

2 Messung von Phasengleichgewichten

2.1 Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte

2.1.1 Bedeutung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten

Die Rektifikation kommt aufgrund von mehreren Vorteilen (leichte Trennung der fluiden Phasen, leichter Transport beider Fluide, Energie als Trennhilfsmittel) in ca. 90 % aller Trennprozesse zum Einsatz [1]. Es gibt aber auch Trennprobleme in der Industrie, bei denen die Rektifikation ungünstig ist. Dann kommen andere thermische Trennverfahren wie die Absorption, Extraktion, Adsorption oder die Kristallisation zum Einsatz.

In der pharmazeutischen Industrie wird die Kristallisation oft bei thermolabilen Verbindungen und aufgrund der hohen gewünschten Produktreinheit eingesetzt.

Die Kristallisation bietet sich auch beim Auftreten von azeotropen Punkten an, wenn der Trennfaktor α_{ij} auch durch Zugabe von selektiven Zusatzstoffen nur wenig vom Wert 1 abweicht.

Auch bei Komponenten, die ähnliche Siedepunkte besitzen, ist die Kristallisation zu bevorzugen, wie z.B. bei den Stellungsisomeren m- und p-Dichlorbenzol sowie m- und p-Xylol.

Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte sind auch in der Kältetechnik sowie im Pipeline- und Reaktordesign von großer Bedeutung. Hierbei geht es um die Vermeidung von Sicherheitsrisiken, die durch ungewünschte Kristallisation entstehen können.

Des Weiteren sei auf die Bedeutung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten als Stützstellen bei tiefen Temperaturen für die Anpassung temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter bei g^E -Modellen oder Gruppenbeitragsmethoden hingewiesen.

2.1.2 Klassifizierung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten

Systeme, die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck mindestens eine flüssige und eine feste Phase aufweisen, nennt man Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte. Aufgrund der relativ geringen Druckabhängigkeit erfolgt die Darstellung von binären Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten durch Auftragen der Temperatur T gegen die Zusammensetzung x_i .

In allen Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten treten drei Gebiete auf: Schmelze, Zweiphasengebiet und feste Phase. In der Schmelze liegen beide Komponenten flüssig vor. Beim Abkühlen der

Schmelze wird bei einer bestimmten Temperatur der Übergang in das Zweiphasengebiet erreicht. Dabei setzt die Kristallisation ein. Im Zweiphasengebiet stehen die flüssige und die feste Phase miteinander im Gleichgewicht. Die Liquiduslinie trennt die Schmelze vom Zweiphasengebiet und die Soliduslinie das Zweiphasengebiet von der festen Phase.

Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte zeichnen sich durch eine außerordentliche Vielfalt hinsichtlich der Phasendiagramme aus. In der Literatur werden verschiedene Systematiken zur Einteilung der Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte [1,6-11] vorgeschlagen. Im Folgenden werden die verschiedenen SLE-Typen vorgestellt.

Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte können nach Systemen mit und ohne Verbindungsbildung sowie nach der Mischbarkeit der Komponenten in der festen bzw. flüssigen Phase eingeteilt werden.

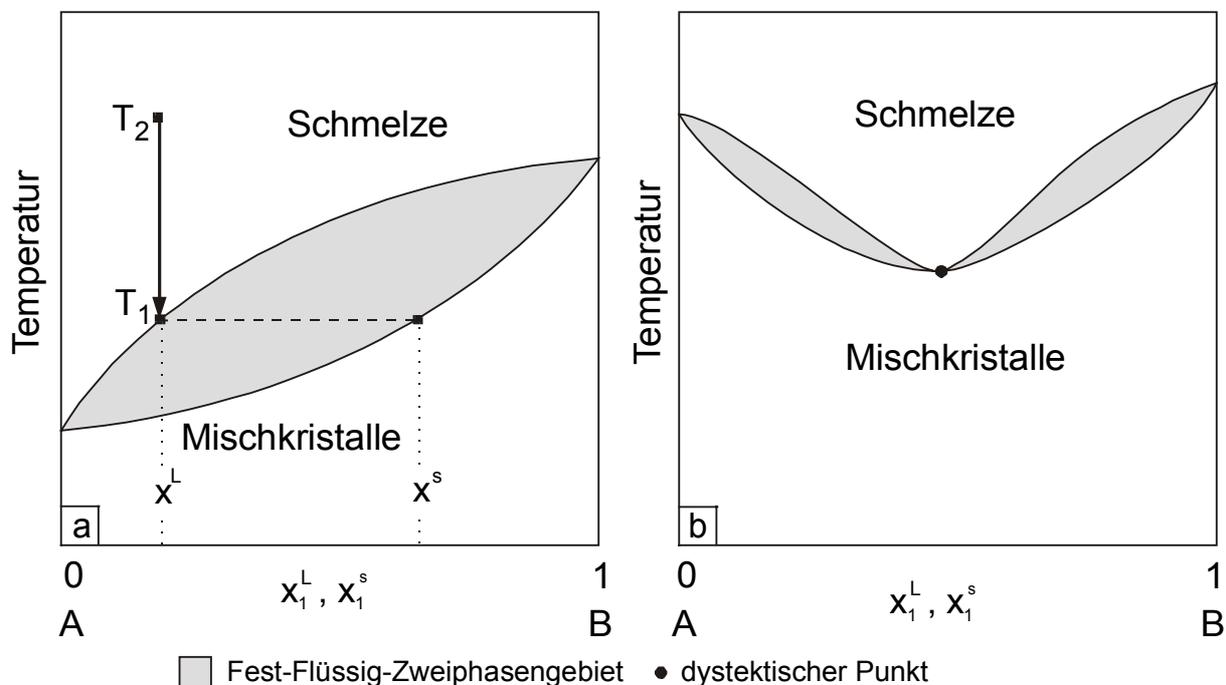


Abb. 2.1 Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte mit vollständiger Mischbarkeit in der festen und flüssigen Phase

In Abbildung 2.1 sind Systeme mit vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen und festen Phase dargestellt. Man spricht von Systemen mit Mischkristallbildung. Dieser Fall tritt auf, wenn nahezu identische Gitterstrukturen und -konstanten der Komponenten vorliegen. Ein Beispiel hierfür ist das ideale System Anthracen und Phenanthren. Ein System mit idealem Verhalten ($\gamma_i^L = \gamma_i^S = 1$) ist in Abbildung 2.1a gezeigt. Kühlt man die Schmelze der Zusammensetzung x^L von der Temperatur T_2 auf T_1 ab, fallen Kristalle der Zusammensetzung x^S aus. Beim weiterem

Abkühlen ändert sich die Zusammensetzung entsprechend. Solche Systeme können durch aufwendige fraktionierte Kristallisation getrennt werden [1,6].

In Abbildung 2.1b ist ein System mit Mischkristallbildung, bei dem die Komponenten stark reales Verhalten ($\gamma_i^L \neq \gamma_i^s \neq 1$) zeigen, dargestellt. Dies ist ein sogenanntes dystektisches System. Das Phasendiagramm zeigt ein charakteristisches Schmelzpunktminimum, analog einem Temperaturminimum bei azeotropen Dampf-Flüssig-Gleichgewichten. Ein Beispiel für ein System mit dystektischem Punkt ist das System Cyclohexan und Cyclohexanol [13].

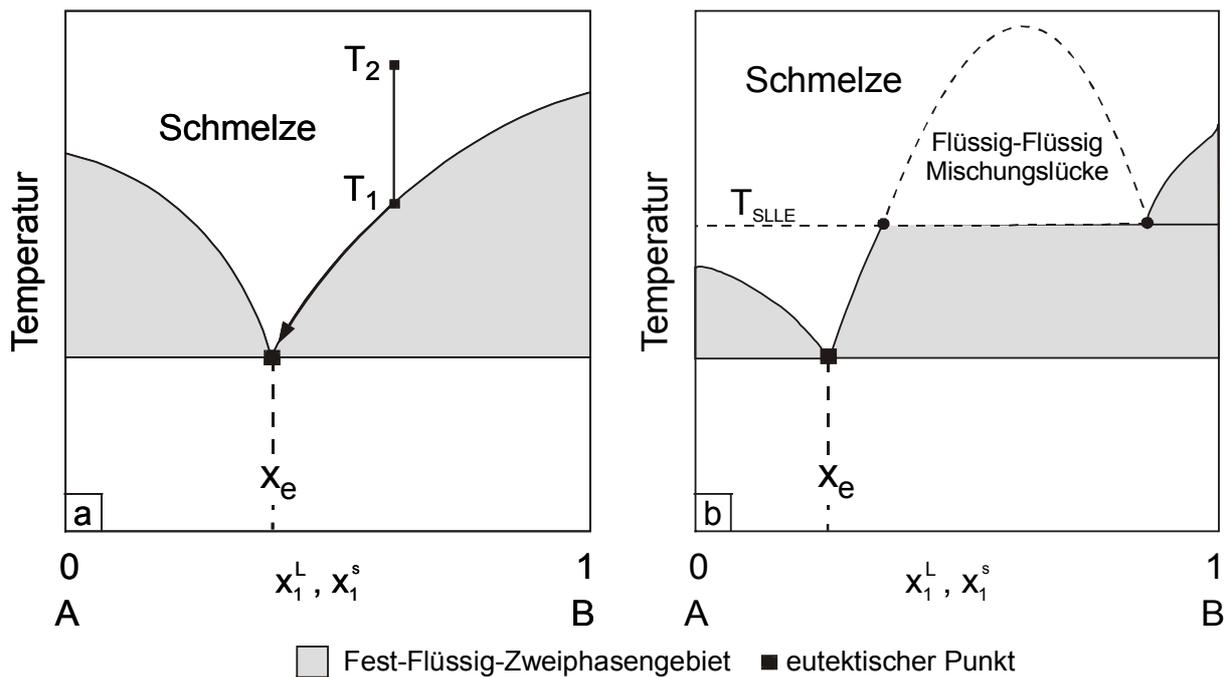


Abb. 2.2 Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte mit vollständiger Nichtmischbarkeit in der festen Phase

In Abbildung 2.2a ist ein System mit vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen Phase und Nichtmischbarkeit in der festen Phase dargestellt. Etwa 80 % aller Nichtelektrolytsysteme lassen sich diesem Phasengleichgewichtstyp zuordnen [14]. Es handelt sich hier um ein sogenanntes eutektisches System. Bei der Trennung solcher Systeme kann mit nur einer theoretischen Stufe eine der beiden Komponenten rein gewonnen werden. Diese Eigenschaft wird in der Industrie zur Trennung und Reinigung von Produkten eingesetzt. Startet man bei der Temperatur T_2 in Abbildung 2.2a und senkt die Temperatur auf T_1 ab, so kristallisiert die reine Komponente B aus. Dadurch reichert sich die Komponente A in der flüssigen Phase an. Bei weiterer Kühlung bewegt man sich auf der Liquiduslinie entlang auf den eutektischen Punkt zu. Am eutektischen Punkt fallen beide Komponenten rein mit der eutektischen Gesamtzusammensetzung x_e aus. Deswegen

muss die Kristallisation vor Erreichen des eutektischen Punktes abgebrochen werden. Ein Nachteil besteht darin, dass man nur eine der beiden Komponenten rein gewinnen kann. Es gibt jedoch spezielle Verfahren, die es gestatten diese eutektische Grenze zu überwinden, wie z.B. die extraktive oder adduktive Kristallisation [15-17].

Noch komplexer wird das Phasendiagramm, wenn auch begrenzte Mischbarkeit in der flüssigen Phase auftritt (Abbildung 2.2b). Bei der Temperatur T_{SLE} liegt ein Fest-Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht vor.

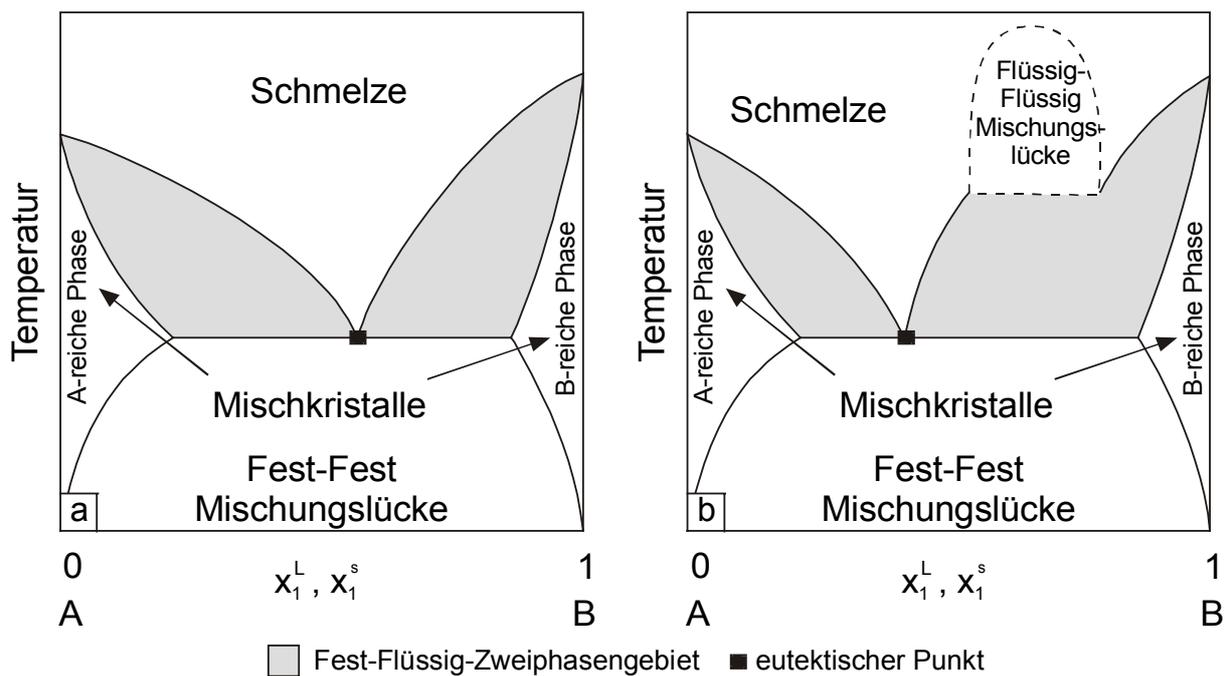


Abb. 2.3 Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte mit begrenzter Nichtmischbarkeit in der festen bzw. flüssigen Phase

Abbildung 2.3a zeigt ein System mit begrenzter Mischbarkeit in der festen Phase. Eine Abkühlung der Schmelze unterhalb der eutektischen Temperatur hat einen Zerfall der festen Phase in A- oder B-reiche Mischkristalle zur Folge [9]. In Abbildung 2.3b zeigt die flüssige Phase zusätzlich noch eine Mischungslücke.

Bei den bisher betrachteten Systemen wurde die chemische Inertheit der Verbindungen vorausgesetzt. Bei Fest-Flüssig-Gleichgewichten kann es jedoch auch zur Ausbildung von stöchiometrischen Addukten kommen. Die Ursache liegt hierin in starken Wasserstoffbrückenbindungen oder anderen stark attraktiven Wechselwirkungen.

In Abbildung 2.4 sind zwei SLE-Beispiele mit Adduktbildung gezeigt. Im Falle von kongruent schmelzenden Systemen bleiben diese Addukte auch im flüssigen Zustand stabil (Abbildung

2.4a). Es kommt zur Ausbildung eines Schmelzpunktmaximums bei der stöchiometrischen Zusammensetzung des Adduktes und von zwei eutektischen Punkten. Ein Beispiel für diesen Fall ist das System p-Xylol und Tetrachlormethan [18].

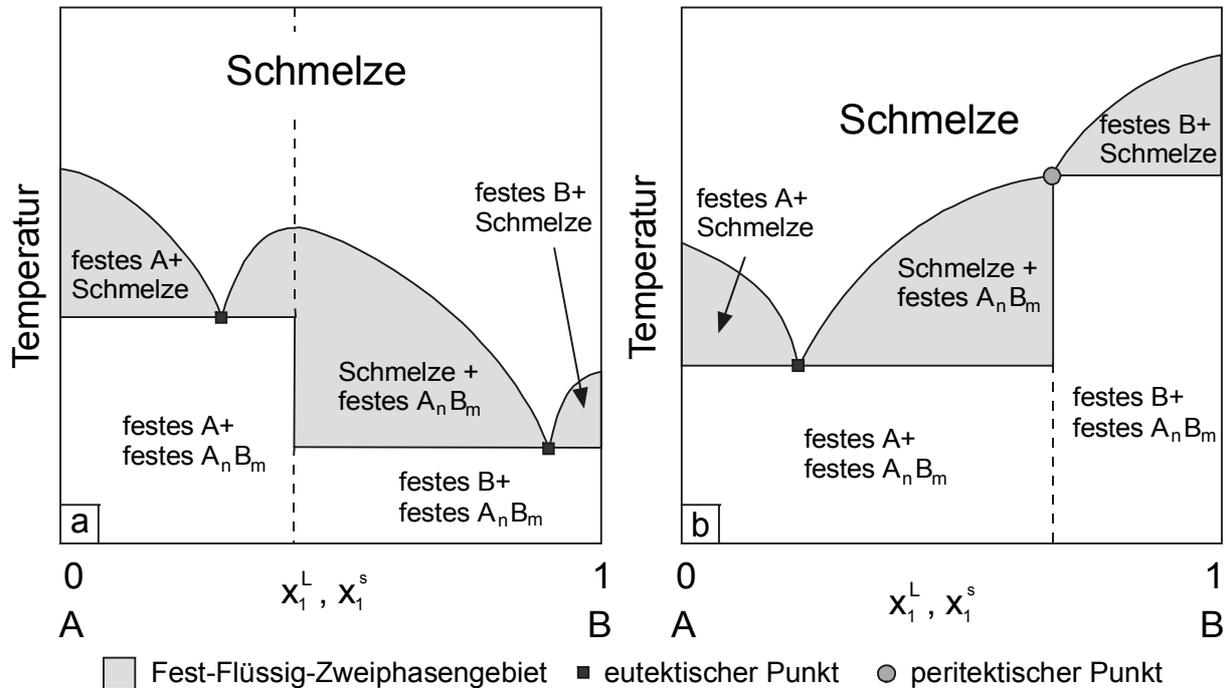


Abb. 2.4 Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte mit a) kongruent und b) inkongruent schmelzenden Addukten

Zerfällt der gebildete Komplex vor oder während des Schmelzens, so spricht man von einem inkongruent schmelzenden (peritektischen) System (Abbildung 2.4b) [19]. Systeme, die dieses Verhalten zeigen, sind z.B. Chloroform und 2-Butanon [20], Fluorwasserstoff und Wasser [21] und m-Dinitrobenzol und Nitrobenzol [22].

Die Zuordnung eines Fest-Flüssig-Gleichgewichtes allein anhand des Phasengleichgewichtsdiagramms ist jedoch in der Regel nicht möglich. So können Unstetigkeiten im Verlauf durch Fest-Fest-Umwandlungen einer der Komponenten hervorgerufen werden (Polymorphie).

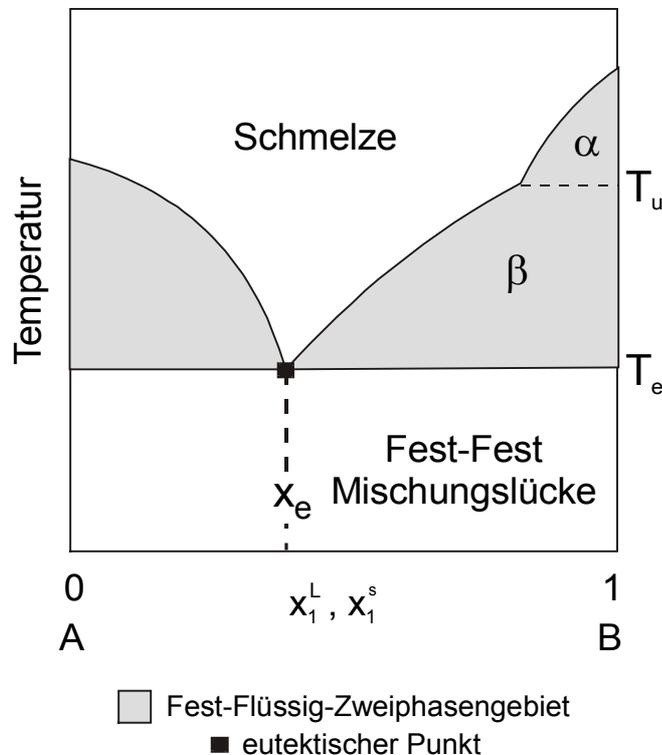


Abb. 2.5 Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte mit Fest-Fest-Phasenumwandlung der Komponente B

Wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, kristallisiert oberhalb der Umwandlungstemperatur T_u die Modifikation α des Feststoffs rein aus, während unterhalb dieser Temperatur die Modifikation β des Feststoffs ausfällt. Die Unstetigkeit in der Liquiduslinie ergibt sich durch die zusätzlich aufzuwendende Energie für die Fest-Fest-Umwandlung, die beim Abkühlen unterhalb von T_u aufgebracht werden muss. Die Komponenten Tetrachlormethan ($T_u = 225.35$ K) und Cyclohexan ($T_u = 185.95$ K) zeigen zum Beispiel solche Polymorphie.

Zur sicheren Zuordnung dieses SLE-Typs bedarf es näherer Untersuchungen, wie z.B. durch kalorimetrische Messungen oder analytische Untersuchungen der festen Phase.

2.1.3 Berechnung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten

Bei der Berechnung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten kann vom Isofugazitätskriterium ausgegangen werden:

$$f_i^L = f_i^s \quad (2.1)$$

Zur Beschreibung der Fugazitäten in der kondensierten Phase werden Aktivitätskoeffizienten verwendet, so dass sich für die flüssige und feste Phase folgende Beziehungen ergeben:

$$f_i^L = x_i^L \gamma_i^L f_i^{0L} \quad (2.2)$$

$$f_i^s = x_i^s \gamma_i^s f_i^{0s} \quad (2.3)$$

Entsprechend Gleichung 2.1 ergibt sich nach Umformung für die Löslichkeit des Feststoffes in der flüssigen Phase:

$$x_i^L = \frac{x_i^s \gamma_i^s f_i^{0s}}{\gamma_i^L f_i^{0L}} \quad (2.4)$$

Wählt man als Standardfugazität f_i^0 den Zustand des reinen Stoffes bei Systemdruck und –temperatur, so ergibt sich für die Standardfugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemtemperaturen unterhalb des Tripelpunktes der reinen Komponente ein hypothetischer Zustand der reinen unterkühlten Flüssigkeit. Dieser Zustand ist im Folgenden PT-Phasendiagramm dargestellt:

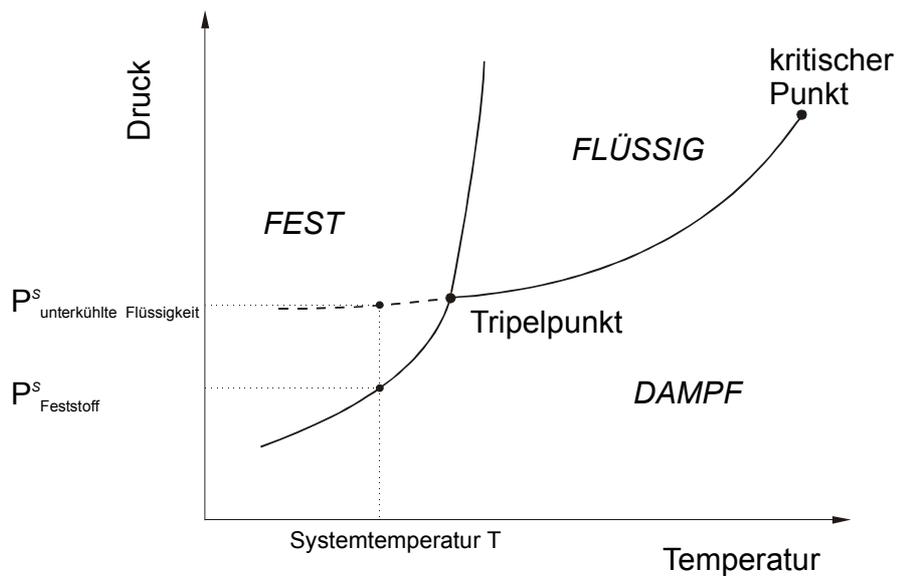


Abb. 2.6 Zustandsdiagramm eines Reinstoffes zur Darstellung des hypothetischen Zustandes der reinen unterkühlten Flüssigkeit

Die Dampfdruckkurve der unterkühlten Flüssigkeit ist durch die gestrichelte Linie dargestellt. Der hypothetische Zustand ist nicht direkt berechenbar. Zur Bestimmung der Löslichkeit nach Gleichung 2.4 wird lediglich das Verhältnis der Standardfugazitäten f_i^{0L} / f_i^{0s} benötigt. Dieser Quotient lässt sich über einen thermodynamischen Kreisprozess ableiten, der die Änderung der molaren Gibbschen Enthalpie Δg vom Feststoff zur unterkühlten Flüssigkeit beschreibt:

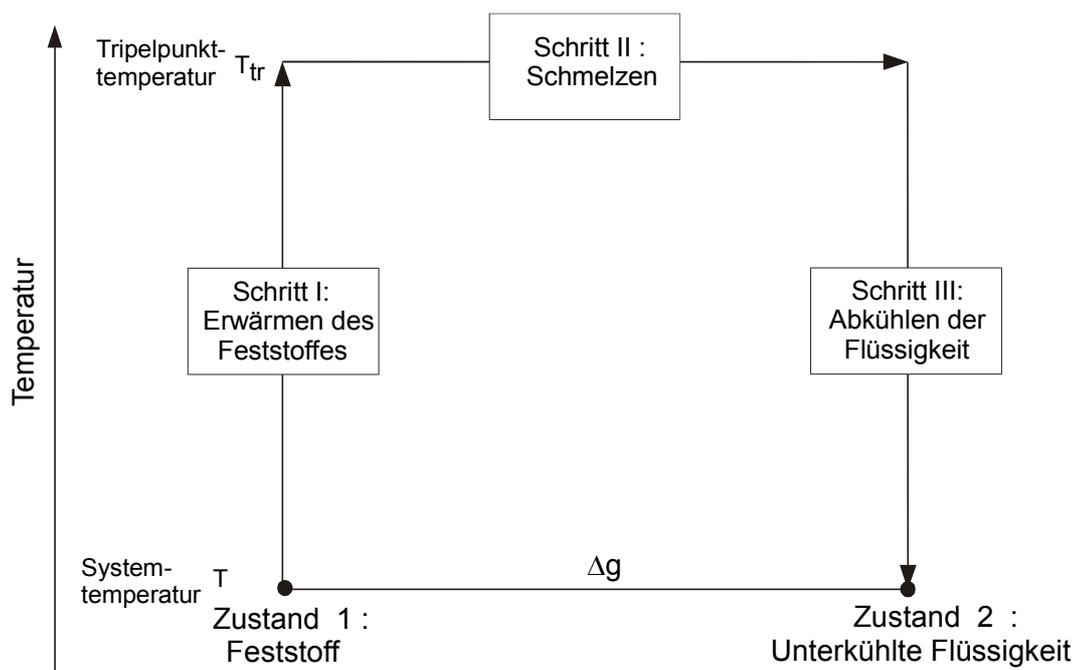


Abb. 2.7 Kreisprozess zur Berechnung des Quotienten f_i^{0L} / f_i^{0s}

Für den Zusammenhang der molaren Gibbschen Enthalpie und der Fugazität gilt nach Lewis:

$$dg = RTd \ln f \quad (2.5)$$

Für die Änderung Δg beim Übergang von Zustand 1 (Feststoff) nach Zustand 2 (unterkühlte Flüssigkeit) ergibt sich:

$$\Delta g = RT \ln \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0s}} \quad (2.6)$$

Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Beziehung

$$\Delta g = \Delta h - T\Delta s \quad (2.7)$$

lässt sich der Quotient der Standardfugazitäten f_i^{0L} / f_i^{0s} mit Hilfe der Summen der Enthalpie- und Entropieänderungen folgendermaßen darstellen:

$$\ln \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0s}} = \frac{\Delta h}{RT} - \frac{\Delta s}{R} \quad (2.8)$$

Die Enthalpieänderung ergibt sich als Summe der folgenden drei Teilschritte:

$$\begin{array}{ccc} \text{I.} & \text{II.} & \text{III.} \\ \Delta h = \int_T^{T_{tr,i}} c_{p,i}^s dT + \Delta h_{m,T_{tr,i}} + \int_{T_{tr,i}}^T c_{p,i}^L dT & & \end{array} \quad (2.9)$$

Dabei ist $\Delta h_{m,T_{tr,i}}$ die Schmelzenthalpie am Tripelpunkt und $T_{tr,i}$ die Tripelpunktstemperatur.

Weiterhin werden die molaren Wärmekapazitäten der festen und flüssigen Phase $c_{p,i}^s$ sowie $c_{p,i}^L$ benötigt.

Mit $\Delta c_{p,i} = c_{p,i}^L - c_{p,i}^s$ erhält man für die Enthalpieänderung:

$$\Delta h = \Delta h_{m,T_{tr,i}} + \int_{T_{tr,i}}^T \Delta c_{p,i} dT \quad (2.10)$$

Geht man vereinfachend davon aus, dass die Differenz der Wärmekapazitäten temperaturunabhängig ist, so kann man die Integrale lösen:

$$\Delta h = \Delta h_{m,T_{tr,i}} + \Delta c_{p,i} (T - T_{tr,i}) \quad (2.11)$$

Ganz analog lässt sich auch die Entropieänderung ableiten:

$$\Delta s = \frac{\Delta h_{m,T_{tr,i}}}{T_{tr,i}} + \int_{T_{tr,i}}^T \frac{\Delta c_{p,i}}{T} dT \quad (2.12)$$

und

$$\Delta s = \frac{\Delta h_{m,T_{tr,i}}}{T_{tr,i}} + \Delta c_{p,i} \left(\ln \frac{T}{T_{tr,i}} \right) \quad (2.13)$$

Setzt man die Gleichungen 2.11 und 2.13 in Gleichung 2.8 ein, erhält man für das Verhältnis der Standardfugazitäten:

$$\ln \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0s}} = \frac{\Delta h_{m,T_{tr,i}}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{tr,i}} \right) - \frac{\Delta c_{p,i} (T_{tr,i} - T)}{RT} + \frac{\Delta c_{p,i}}{R} \ln \frac{T_{tr,i}}{T} \quad (2.14)$$

Die Temperatur am Tripelpunkt $T_{tr,i}$ weicht für viele Stoffe nur unwesentlich von der häufiger tabellierten Schmelztemperatur $T_{m,i}$ ab.

Außerdem ist die Schmelzenthalpie am Tripelpunkt $\Delta h_{m,T_{tr,i}}$ nahezu identisch mit der am Schmelzpunkt $\Delta h_{m,T_{m,i}}$.

Die beiden letzten Terme, die die Wärmekapazitäten enthalten, haben im Vergleich zum ersten Summanden nur einen geringen Beitrag. Des Weiteren weisen die Terme ein unterschiedliches Vorzeichen auf und heben sich aufgrund der ähnlichen Größenordnung gegenseitig auf.

Durch diese Vereinfachungen ergibt sich folgende Gleichung:

$$\ln \frac{f_i^{0L}}{f_i^{0s}} = \frac{\Delta h_{m,T_{m,i}}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) \quad (2.15)$$

Mit Gleichung 2.4 erhält man die Phasengleichgewichtsbeziehung:

$$\ln \frac{x_i^L \gamma_i^L}{x_i^S \gamma_i^S} = -\frac{\Delta h_{m,T_{m,i}}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) \quad (2.16)$$

Bei eutektischen Systemen kristallisiert der reine Feststoff aus, d.h. x_i^S und γ_i^S haben den Wert 1, so dass sich die Beziehung 2.16 weiter vereinfacht (Schröder - van Laar Gleichung [23]):

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = -\frac{\Delta h_{m,T_{m,i}}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) \quad (2.17)$$

Tritt bei einem Fest-Flüssig-Phasengleichgewicht auch eine Fest-Fest-Phasenumwandlung oberhalb der betreffenden Temperatur T auf, muss Gleichung 2.17 modifiziert werden:

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = -\frac{\Delta h_{m,T_{m,i}}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) - \frac{\Delta h_{u,T_{u,i}}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{u,i}} \right) \quad (2.18)$$

Dabei ist $\Delta h_{u,T_{u,i}}$ die Umwandlungsenthalpie und $T_{u,i}$ die Umwandlungstemperatur.

Die für die Berechnung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten benötigten Reinstoffdaten können Tabellenwerken oder Datenbanken (z.B. DDB) entnommen werden.

Die Aktivitätskoeffizienten können mit g^E -Modellen, wie z.B. UNIQUAC [24], NRTL [25] oder Wilson [26], oder mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden (z.B. Modified UNIFAC (Dortmund) [5]) berechnet werden.

2.1.4 Messung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten

Es stehen eine Reihe von unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten zur Verfügung. Einen Überblick über diese Methoden gibt folgende Abbildung:

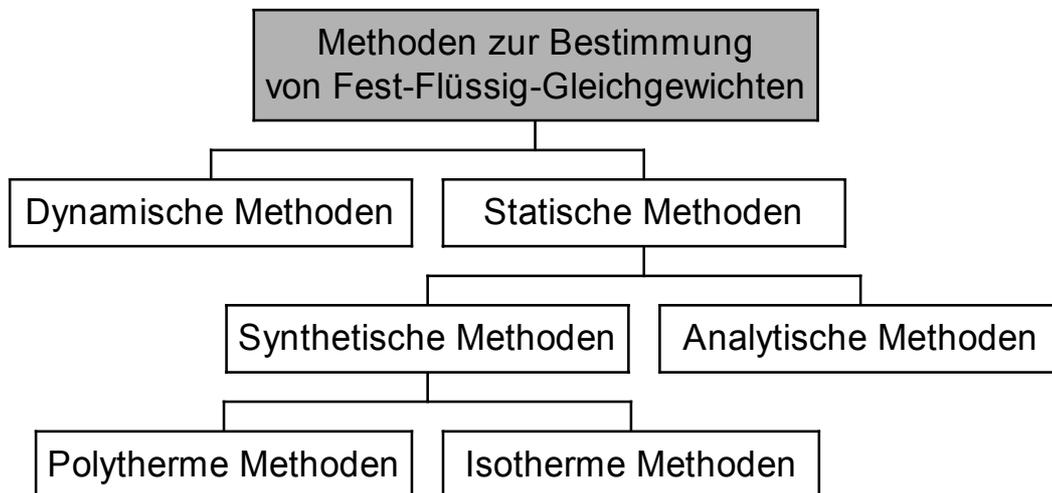


Abb. 2.8 Messmethoden zur Bestimmung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten

Bei dynamischen Methoden untersucht man die zeitabhängige, kontinuierliche Änderung eines bestimmten Parameters für eine definierte Zusammensetzung. Aus diesem Verlauf lassen sich Rückschlüsse auf das Phasengleichgewicht ziehen.

Bei den statischen Verfahren untersucht man Gleichgewichtszustände. Die statischen Methoden lassen sich weiter in synthetische und analytische Methoden unterteilen. Bei beiden befindet sich das System in einem heterogenen Gleichgewichtszustand. Bei den synthetischen Methoden wird ein definierter und detektierbarer Zustand (z.B. Fest-Flüssig-Phasenübergang) eingestellt. Die Phasengrenze kann durch langsame Änderung der Temperatur (polytherm) oder des Molenbruchs (isotherm) erreicht werden.

Bei analytischen Verfahren wird ein Systemparameter vorgegeben und konstant gehalten (z.B. die Temperatur). Nach der Phasengleichgewichtseinstellung wird die Zusammensetzung der Phasen bestimmt. Dies kann durch Probennahme [12, 27] oder auch spektroskopisch [28, 29] erfolgen.

2.1.4.1 Die visuelle Methode zur Bestimmung der Liquiduslinie

In dieser Arbeit wurden verschiedene Systeme mit der sogenannten visuellen Methode gemessen. Dies ist eine polytherme synthetische Methode. Bei diesem Verfahren wird eine flüssige Mischung bekannter Zusammensetzung bis unterhalb der Liquiduslinie abgekühlt und anschließend wieder erwärmt, so dass der letzte Kristall gerade verschwunden ist. Die Detektion der Temperatur des eingestellten Gleichgewichts erfolgt visuell. Dabei muss der Temperaturanstieg in der Nähe des Phasenübergangs von fest nach flüssig sehr langsam erfolgen, damit annähernd isotherme Bedingungen vorliegen und die Einstellung des Phasengleichgewichts gewährleistet ist.

Prinzipiell sollte es auch möglich sein, die flüssige Phase bis zum Erscheinen der ersten Kristalle abzukühlen. Bei Komponenten mit hoher Schmelzenthalpie oder Hemmung der Keimbildung kann es jedoch zu einer starken Unterkühlung der Schmelze kommen.

Die visuelle Methode hat sich in der Vergangenheit als sehr zuverlässig erwiesen und ist am Lehrstuhl für Technische Chemie in Oldenburg schon häufig zum Einsatz gekommen [13, 14, 30-35].

2.1.4.2 Die Messapparatur zur visuellen Bestimmung der Liquiduslinie

Die für die synthetischen Messungen verwendete Apparatur ist in folgender Abbildung dargestellt:

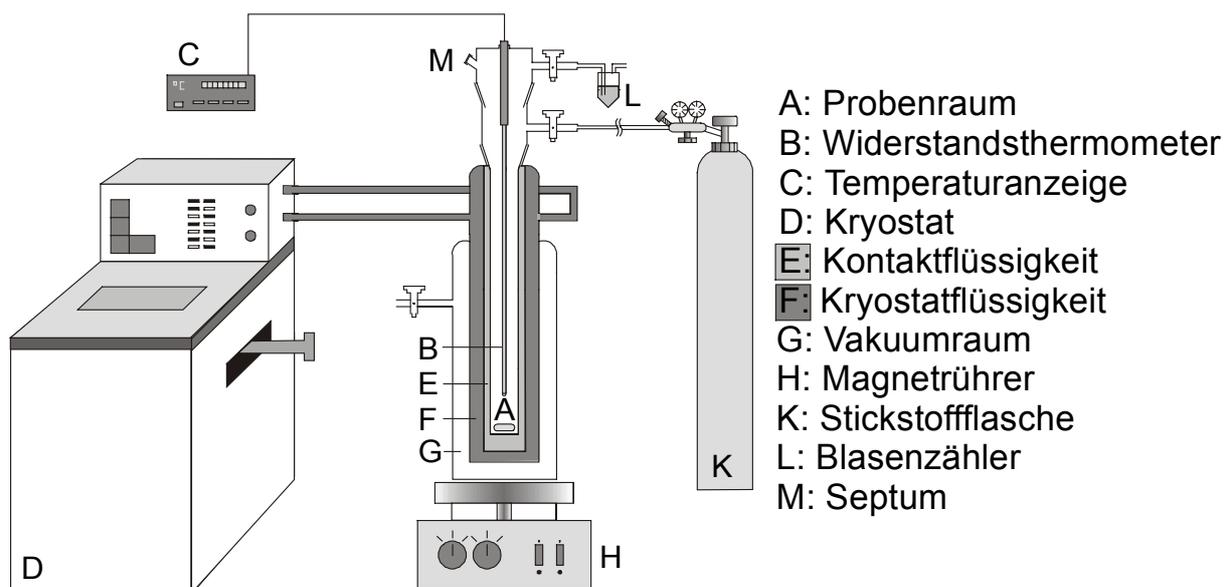


Abb. 2.9 Apparatur zur visuellen Bestimmung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten

Die Apparatur besteht aus einer dreiwandigen Duranglaszelle. Die Gleichgewichtszelle (A) ist in diese Glaszelle eingesetzt. Das Volumen des Probenraumes beträgt ca. 160 cm^3 . Der äußere Mantel (G) ist evakuiert, damit die visuelle Detektion des Schmelzpunktes nicht durch Kondensation von Wasserdampf an der Glasoberfläche gestört wird. Durch den inneren Mantel fließt die Kryostatflüssigkeit (F) zur Temperierung des Probenraumes. Die Messzelle taucht in die Kontaktflüssigkeit (E). Bei der Kryostat- und Kontaktflüssigkeit handelt es sich um Ethanol. Die Wärmeübertragung erfolgt durch Wärmeleitung. Die Messzelle ist an eine Stickstoffflasche (K) angeschlossen, damit kein Eintrag von Luftfeuchtigkeit das Messergebnis verfälscht. Die Temperatur wird mit einem Platinwiderstandsthermometer (B) der Firma Rosemount (Modell 162 CE) bestimmt. Für die Umwandlung der gemessenen Widerstände wird ein digitales Thermometer (C) der Firma Hart Scientific (Modell 1506) verwendet. Der Thermofühler ist in einem Bereich von -200°C bis $+600^\circ\text{C}$ kalibriert. Die Messgenauigkeit in diesem Temperaturintervall beträgt $\pm 0.005^\circ\text{C}$. Eine Überprüfung der Anordnung mit einer Tripelpunktzelle von Wasser ergab einen Korrekturwert von $+0.0285^\circ\text{C}$. Der Kryostat der Firma Lauda (D) (Modell RUK 90 W) mit einem Volumen von 30 dm^3 Ethanol erlaubt Messungen in einem Temperaturbereich von -90°C bis $+100^\circ\text{C}$. Die Temperaturkonstanz beträgt 0.1°C . Bei Messungen oberhalb von $+60^\circ\text{C}$ verwendet man aus Sicherheitsgründen Wasser als Kryostatflüssigkeit.

2.1.4.3 Durchführung der visuellen Messungen

Bei der visuellen Messung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten werden die Komponenten entsprechend der gewünschten Zusammensetzung eingewogen und im Stickstoffgegenstrom über das Septum (M) mittels einer Spritze mit langer Kanüle in die Messzelle gegeben. Die Probe wird mit Hilfe des Magnetrührers (H) homogenisiert und der Kryostat auf die erwartete Temperatur des Phasenüberganges eingestellt. Hat sich die Probe soweit abgekühlt, nimmt man den Probenraum aus der Thermostatisierzelle heraus und unterkühlt die Probe kurz in flüssigem Stickstoff. Danach taucht man die Zelle wieder in die Kontaktflüssigkeit ein und lässt die Mischung rühren, wodurch sehr feine Kristalle entstehen. Anschließend wird die Probe langsam erwärmt. Die Erwärmung beruht auf dem Temperaturunterschied zwischen Kryostatenflüssigkeit und der unterkühlten Probe. Um die Einstellung des Gleichgewichtes zu gewährleisten, darf die Heizrate 0.3°C pro Stunde nicht überschreiten. Die Temperatur des Phasenüberganges ist diejenige, bei der der letzte Kristall in der Mischung gerade verschwindet. Durch eine Dreifachbestimmung wird dabei der Messfehler minimiert.

2.1.4.4 Auswahl der Systeme und Reinheit der Komponenten

Die in dieser Arbeit bestimmten Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte werden zur Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) verwendet. Die Tieftemperaturdaten fließen in die Anpassung neuer temperaturabhängiger Parameter ein. Dabei dienen die Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte als Stützstellen bei tiefen Temperaturen. Aus diesem Grunde wurden Systeme zur Einführung der neuen Hauptgruppe „Lactone“ ausgesucht.

Im Einzelnen wurden folgende 7 Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte visuell bestimmt:

- Benzol + ϵ -Caprolacton
- Toluol + ϵ -Caprolacton
- 1-Propanol + ϵ -Caprolacton
- Methanol + ϵ -Caprolacton
- Wasser + ϵ -Caprolacton
- 2-Pentanon + ϵ -Caprolacton
- Cyclohexan + ϵ -Caprolacton

Diese Systeme wurden bereits publiziert [36].

Die Reinheiten der verwendeten Substanzen, welche gaschromatographisch ermittelt wurden, betragen >99.9 %. Die Komponenten wurden über eine 1,5 m lange Vigreuxkolonne destillativ gereinigt und über Molsieb 3 Å sowie unter Schutzgas (Stickstoff) aufbewahrt. Der Wassergehalt wurde mit der Karl-Fischer-Methode bestimmt und lag in allen Fällen unter 100 ppm. Bei der Messung mit Wasser wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

2.1.4.5 Ergebnisse der Messungen

Die Abbildungen 2.10 bis 2.13 zeigen die graphische Darstellung der Ergebnisse zusammen mit den Vorausberechnungen mit Modified UNIFAC (Dortmund), sofern für das System eutektisches Verhalten bestimmt wurde.

Die experimentellen Werte der untersuchten Systeme sind im Anhang A zu finden (Tabellen A.1 bis A.7). In Tabelle B.1 (Anhang B) sind die Reinstoffdaten aus der Dortmunder Datenbank (DDB), die für die Berechnung der Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte benötigt werden, aufgeführt.

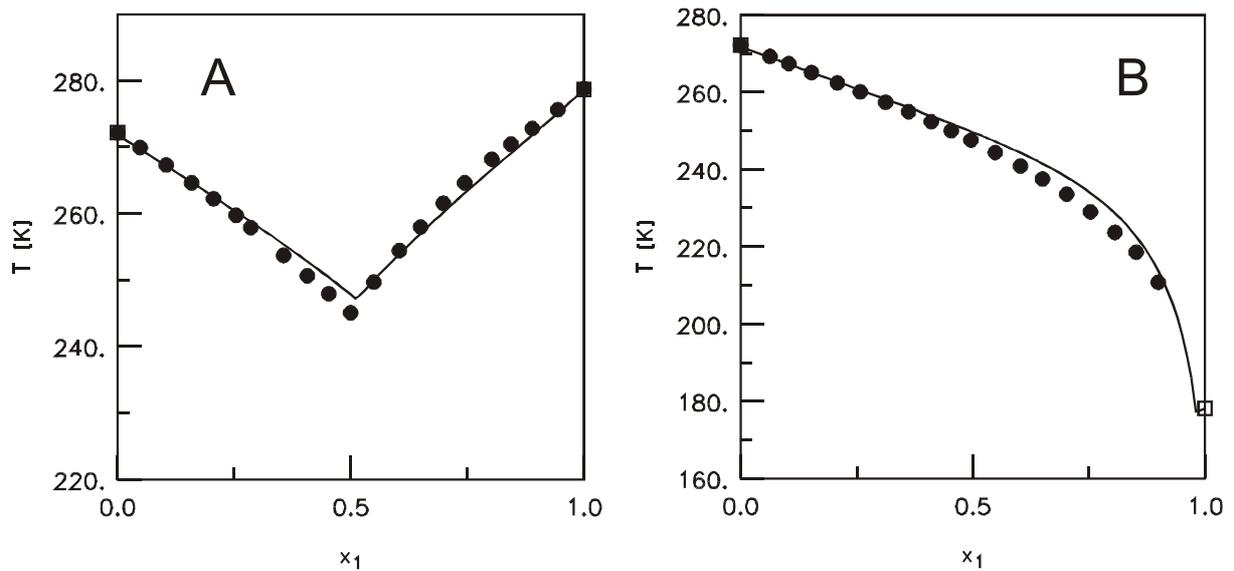


Abb. 2.10 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte

- A) Benzol (1) + ϵ -Caprolacton (2),
 B) Toluol (1) + ϵ -Caprolacton (2)

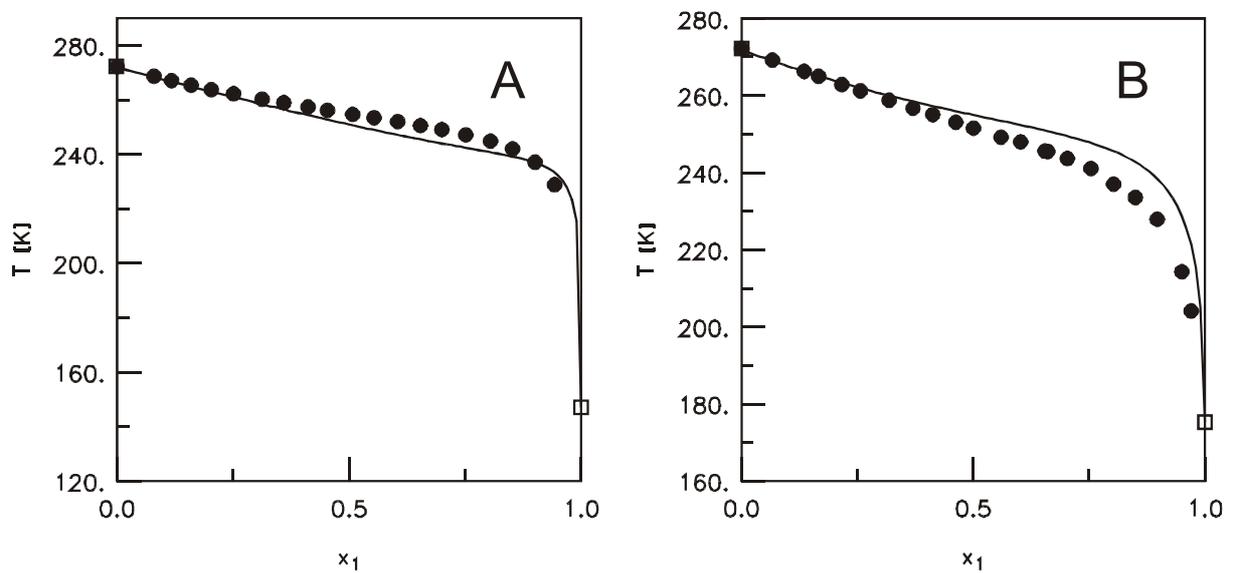


Abb. 2.11 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte

- A) 1-Propanol (1) + ϵ -Caprolacton (2),
 B) Methanol (1) + ϵ -Caprolacton (2)

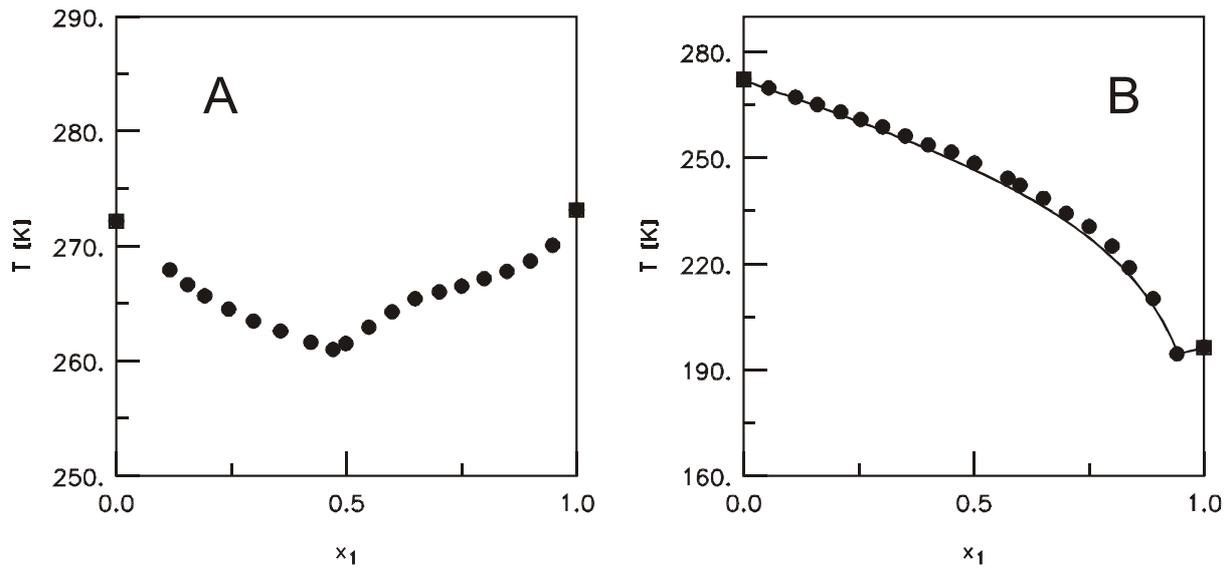


Abb. 2.12 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte

A) Wasser (1) + ϵ -Caprolacton (2) (peritektisches Verhalten),

B) 2-Pentanon (1) + ϵ -Caprolacton (2)

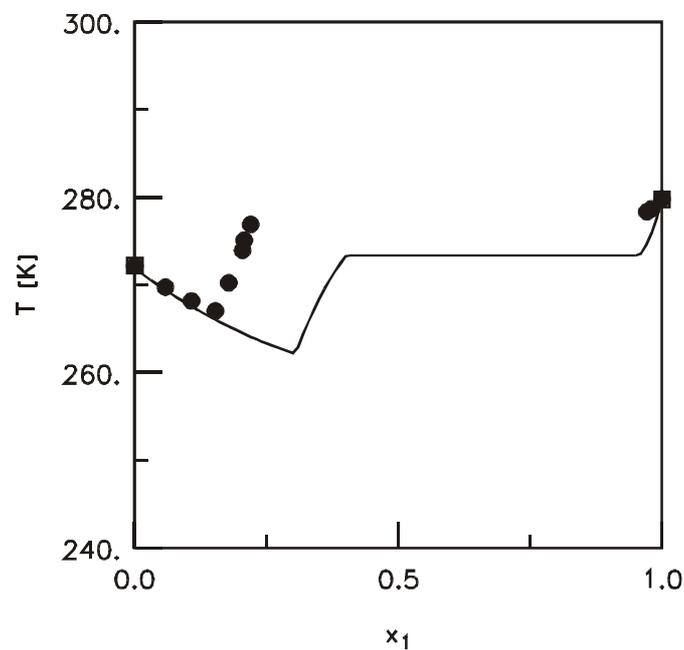


Abb. 2.13 Experimentelles und vorausgerechnetes (Modified UNIFAC (Dortmund)) Fest-Flüssig-Phasengleichgewicht des Systems Cyclohexan (1) + ϵ -Caprolacton (2)

2.1.4.6 Diskussion der Ergebnisse

Die visuelle Methode stellt ein bewährtes Verfahren zur Messung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten dar, mit der zuverlässige Resultate erhalten werden können. Ein Vorteil dieser Methode im Vergleich zu anderen Verfahren ist die höhere Messgenauigkeit [37]. Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit mit Mischungen der gleichen Zusammensetzung haben einen mittleren Fehler von $\pm 0.015^\circ\text{C}$ ergeben [29]. Wird eine gewisse Subjektivität des Anwenders bei der visuellen Bestimmung mit einem Fehler von $\pm 0.01^\circ\text{C}$ hinzuaddiert, ergibt sich eine Genauigkeit in der Temperaturbestimmung von $\pm 0.025^\circ\text{C}$. Der Fehler der Waage beträgt nach Angaben des Herstellers Sartorius $\pm 0.1\text{ mg}$.

Vorteilhaft ist auch der geringe Zeit- und Arbeitsaufwand der visuellen Bestimmung von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten im Vergleich zu anderen Messverfahren. So können etwa 5 bis 8 Datenpunkte in 8 h aufgenommen werden.

Zielsetzung bei den Messungen der dargestellten Systeme war es, die Datenbasis für die Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) systematisch zu vergrößern. Dabei dienen die Systeme als Stützstellen bei tiefen Temperaturen für die Anpassung temperaturabhängiger Parameter.

Für alle dargestellten Systeme wird eutektisches Verhalten angenommen. Nur das System Wasser + ϵ -Caprolacton (Abbildung 2.12A) zeigt peritektisches Verhalten. Am peritektischen Punkt dieses Systems wurden Mischkristalle abgetrennt und mit dem Gaschromatographen analysiert. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte dabei, dass es sich bei den Mischkristallen um ein 2:1-Addukt handelt. Somit wurde das peritektische Verhalten bestätigt.

Die Liquiduslinien der Systeme Benzol + ϵ -Caprolacton (Abbildung 2.10A), Toluol + ϵ -Caprolacton (Abbildung 2.10B) sowie 2-Pentanon + ϵ -Caprolacton (Abbildung 2.12B) zeigen nahezu ideales Verhalten.

Die Systeme 1-Propanol + ϵ -Caprolacton (Abbildung 2.11A) und Methanol + ϵ -Caprolacton (Abbildung 2.11B) zeigen eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz.

In dem System Cyclohexan + ϵ -Caprolacton (Abbildung 2.13) kommt es zur Ausbildung einer Mischungslücke in der flüssigen Phase (SLLE).

Für alle dargestellten eutektischen Systeme ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und den mit Modified UNIFAC (Dortmund) vorausgerechneten Daten. Auch das Auftreten der Mischungslücke wird qualitativ gut wiedergegeben.

2.2 Azeotrope Daten

2.2.1 Bedeutung von azeotropen Daten

In der Trenntechnik ist die Kenntnis azeotroper Punkte als charakteristische Punkte im Phasengleichgewichtsdiagramm für die Auslegung von Anlagen von größter Bedeutung [38, 39], da die Rektifikation der häufigste Trennprozess ist [40]. Für homogene azeotrope Systeme ist die Zusammensetzung der flüssigen Phase mit der Dampfphase am azeotropen Punkt identisch. Aus diesem Grund ist eine einfache Trennung durch Rektifikation nicht möglich. So müssen für Systeme mit azeotropen Punkten Sonderverfahren der Rektifikation, z.B. heteroazeotrope Rektifikation, Zweidruckverfahren, extraktive oder azeotrope Rektifikation oder Rektifikation mit Elektrolyten durchgeführt werden.

2.2.2 Thermodynamische Grundlagen

Die relative Flüchtigkeit α_{ij} (auch als Trennfaktor bezeichnet) zwischen zwei Komponenten i und j in einem Phasensystem Flüssigkeit/Dampf ist folgendermaßen definiert:

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i/x_i}{y_j/x_j} \quad (2.19)$$

Bei der Annahme von idealem Verhalten der Dampfphase und Vernachlässigung des Poynting-Faktors kann die relative Flüchtigkeit α_{ij} mit Hilfe der Sättigungsdampfdrücke P_1^s und P_2^s der reinen Komponenten 1 und 2 und den Aktivitätskoeffizienten γ_1 und γ_2 berechnet werden:

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} = \frac{\gamma_1 P_1^s}{\gamma_2 P_2^s} \quad (2.20)$$

Für die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten können g^E -Modelle oder Gruppenbeitragsmethoden verwendet werden.

Wenn die relative Flüchtigkeit α_{ij} den Wert Eins aufweist, ist eine einfache Trennung der Komponenten durch Rektifikation nicht möglich. Auch Werte nahe von Eins führen zu einem erhöh

ten Trennaufwand. Die Bedingung $\alpha_i = 1$ in einem binären System ist erfüllt, wenn das Verhältnis P_2^s / P_1^s gleich dem Verhältnis γ_1 / γ_2 ist:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{P_2^s}{P_1^s} \quad (2.21)$$

Aus den oben genannten Kriterien ergibt sich, dass bei ähnlichen Sättigungsdampfdrücken der Komponenten bereits eine geringe Abweichung vom idealen Verhalten ausreicht, um azeotropes Verhalten zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist bei Komponenten mit sehr unterschiedlichen Sättigungsdampfdrücken ein stark reales Verhalten notwendig, damit Azeotrope auftreten. Beispiele für azeotrope Systeme mit nahezu idealem Verhalten sind z.B. die Systeme 2-Propanol + tert.-Butanol und Cyclohexan + 2,4-Dimethylpentan.

2.2.3 Klassifizierung von Azeotropen

In einem binären System treten azeotrope Punkte auf, wenn folgende Kriterien erfüllt werden:

- (1) positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ($\gamma_i > 1$):

$$\gamma_2^\infty > \frac{P_1^s}{P_2^s} > \frac{1}{\gamma_1^\infty} \quad (2.22)$$

- (2) negative Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ($\gamma_i < 1$):

$$\gamma_2^\infty < \frac{P_1^s}{P_2^s} < \frac{1}{\gamma_1^\infty} \quad (2.23)$$

Im Fall (1) mit positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz treten Druckmaximum und somit Siedepunktminimum-Azeotrope auf (z.B. beim System Ethanol + Wasser). Im Fall (2) mit negativer Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ergeben sich Druckminimum und somit Siedepunktmaximum-Azeotrope (z.B. beim System Aceton + Chloroform). Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.14 verdeutlicht.

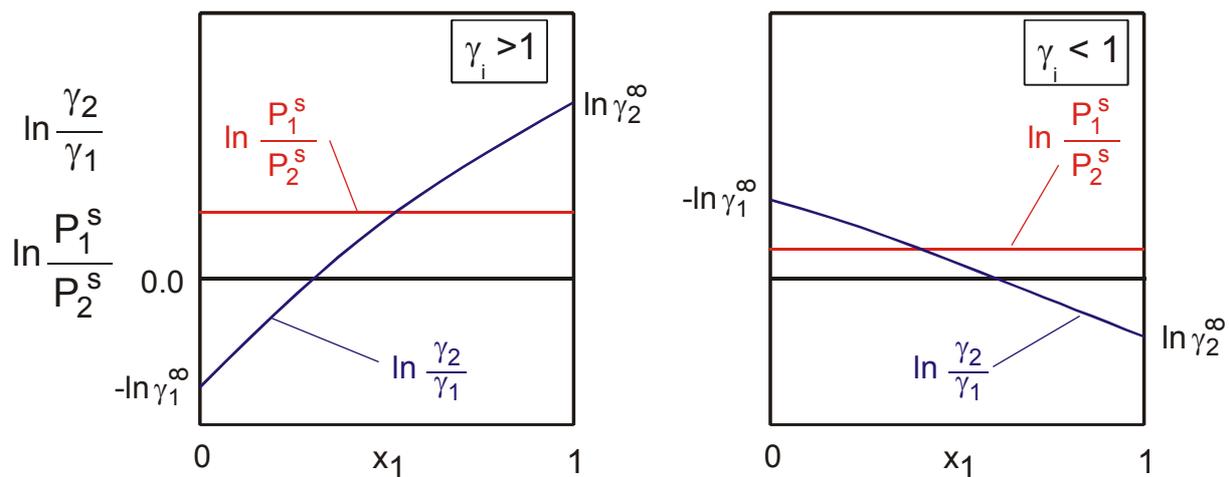


Abb. 2.14 Bedingungen für azeotropes Verhalten

Werden obige Bedingungen durch Extremwerte im Verlauf der Aktivitätskoeffizienten mit der Konzentration mehrfach erfüllt, können sich zwei azeotrope Punkte, sogenannte Doppelazeotrope bilden. Ein Beispiel hierfür ist das System Benzol + Hexafluorbenzol.

Bei sehr starken positiven Abweichungen von der idealen Mischung kommt es zur Ausbildung von zwei flüssigen Phasen. Aufgrund des stark realen Verhaltens zwischen den Molekülen zweier Komponenten ist eine vollständige Mischbarkeit nicht mehr möglich und es kommt zur Bildung einer Mischungslücke. Wenn die Azeotropkonzentration im Bereich der Mischungslücke liegt, bilden sich bei der Kondensation des Dampfes zwei flüssige Phasen. Dies wird als Heteroazeotrop bezeichnet. Als Beispiel lässt sich hier das System 1-Butanol + Wasser nennen.

In einigen Fällen treten auch Systeme auf, die neben einem homogenen Druckmaximum-Azeotrop eine Mischungslücke bei der gleichen Temperatur besitzen. Ein Beispiel hierfür ist das System 2-Butanon + Wasser.

In sehr wenigen Fällen führen unübliche Konzentrationsabhängigkeiten des Aktivitätskoeffizienten zu homogenen Druckminimum-Azeotropen in Verbindung mit einer Mischungslücke in einem anderen Konzentrationsbereich, wie z.B. beim System Triethylamin + Essigsäure.

Die verschiedenen Typen von binären Azeotropen sind in Abbildung 2.15 gezeigt [41].

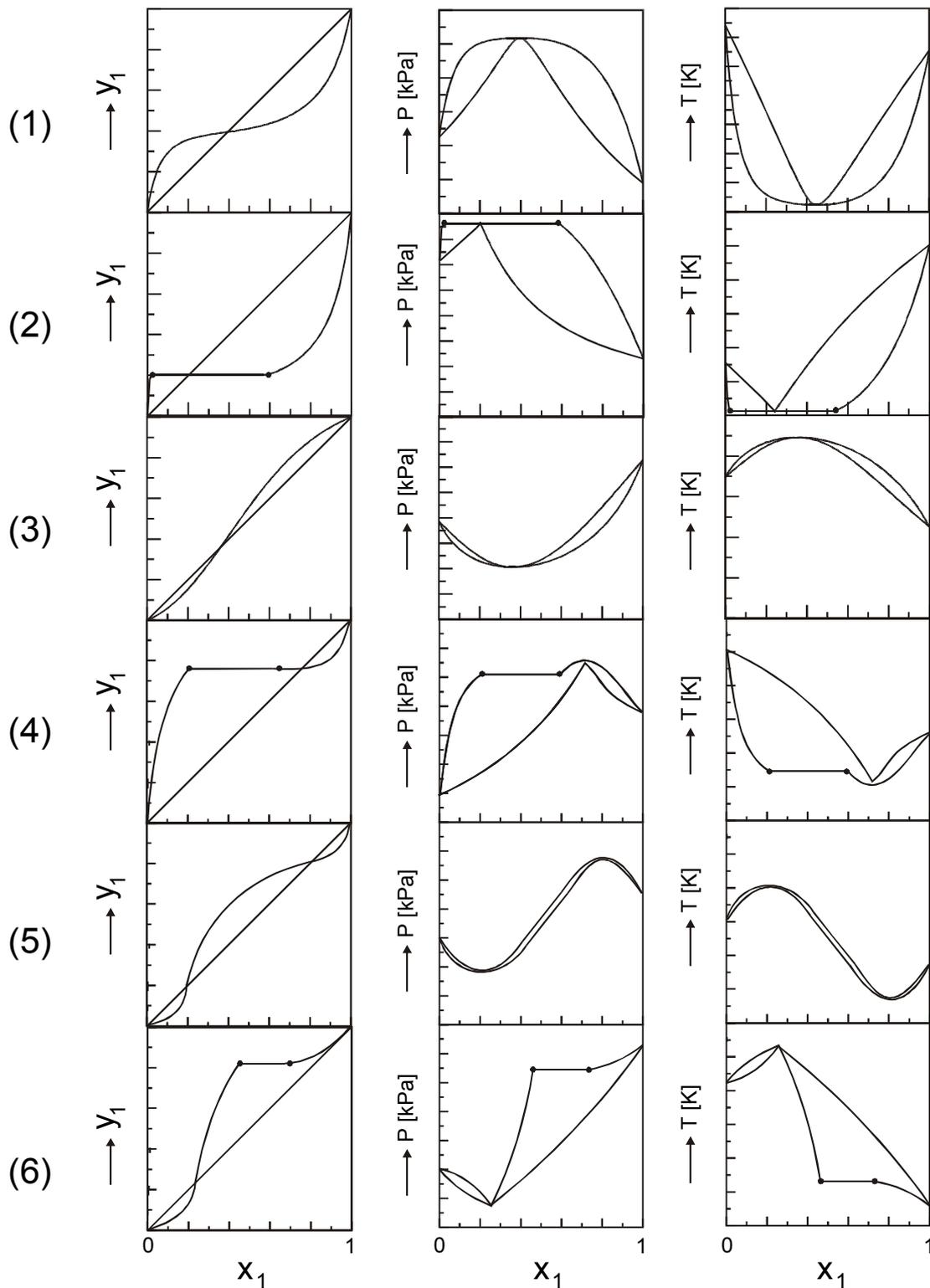


Abb. 2.15 y - x , P - x und T - x Diagramme für verschiedene Typen binärer Azeotrope:
 (1) homogenes Druckmaximum-Azeotrop, (2) heterogenes Druckmaximum-Azeotrop, (3) homogenes Druckminimum-Azeotrop, (4) homogenes Druckmaximum-Azeotrop in einem heterogenen System, (5) Doppelazeotrop, (6) homogenes Druckminimum-Azeotrop in einem heterogenen System

Die Art des Azeotrops hängt stark von der Temperatur und dem Druck ab. Aus diesem Grunde ist die genaue Kenntnis der Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit für die Prozesssynthese nötig. Die in den vorangehenden Gleichungen verwendeten Variablen, Sättigungsdampfdrücke und Aktivitätskoeffizienten, ändern sich mit der Temperatur. Die Aktivitätskoeffizienten sind zusätzlich konzentrationsabhängig. Die Änderung der azeotropen Zusammensetzung mit der Temperatur kann nach der Clausius-Clapeyron- und Gibbs-Helmholtz-Gleichung mit Hilfe der Verdampfungsenthalpien $\Delta h_{v,i}$ und der partiellen Exzessenthalpien \bar{h}_i^E berücksichtigt werden [1]:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial T}\right)_{az} = \frac{(y_1 y_2)_{az}}{RT^2 [1 - (\partial y_1 / \partial x_1)_{az}]} (\Delta h_{v1} - \Delta h_{v2} + \bar{h}_2^E - \bar{h}_1^E) \quad (2.24)$$

wobei

$$\bar{h}_2^E - \bar{h}_1^E = -\left(\partial h^E / \partial x_1\right)_T \quad (2.25)$$

ist. Bei positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz ist der Wert für den Ausdruck $(\partial y_1 / \partial x_1)_{az}$ größer Eins und bei negativer Abweichung kleiner Eins.

Normalerweise ist die Differenz der Verdampfungsenthalpien größer als die Differenz der partiellen Exzessenthalpien und stark temperaturabhängig. Die Verdampfungsenthalpie hängt hauptsächlich von der Größe und der Polarität der Verbindung ab. Nach der Clausius-Clapeyron-Beziehung beeinflusst die Größe der Verdampfungsenthalpie direkt die Steigung (dp_i^s / dT) der Sättigungsdampfdruckkurve. Unterschiedliche Steigungen in der Sättigungsdampfdruckkurve können zu einem Punkt führen, an dem Sättigungsdampfdrücke beider Komponenten identisch sind. Dieser Punkt wird als Bancroft-Punkt bezeichnet. Man kann davon ausgehen, dass binäre Systeme in der Nähe dieses Punktes azeotropes Verhalten zeigen.

Für Mehrkomponentensysteme können mit Hilfe von g^E -Modellen oder Gruppenbeitragsmethoden auch azeotrope Punkte in Multikomponentensystemen berechnet werden. Z.B. für ein ternäres System muss am azeotropen Punkt folgende Zielfunktion erfüllt sein:

$$F = |\alpha_{12} - 1| + |\alpha_{13} - 1| + |\alpha_{23} - 1| \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.26)$$

Für Multikomponentensysteme gilt ganz allgemein:

$$F = \sum_i \sum_{j>i} |\alpha_{ij} - 1| = 0 \quad (2.27)$$

2.2.4 Messung von azeotropen Punkten

2.2.4.1 Die Messapparatur zur Bestimmung azeotroper Punkte

Für die Messungen wurde eine Drehbandkolonne der Firma NORMAG GmbH (Hofheim, Deutschland) mit elektronisch kontrolliertem Rückflussverhältnis verwendet [39, 42]. Diese Apparatur erlaubt Messungen mit Drücken bis zu 3.5 bar. Die Anlage ist in Abbildung 2.16 dargestellt:

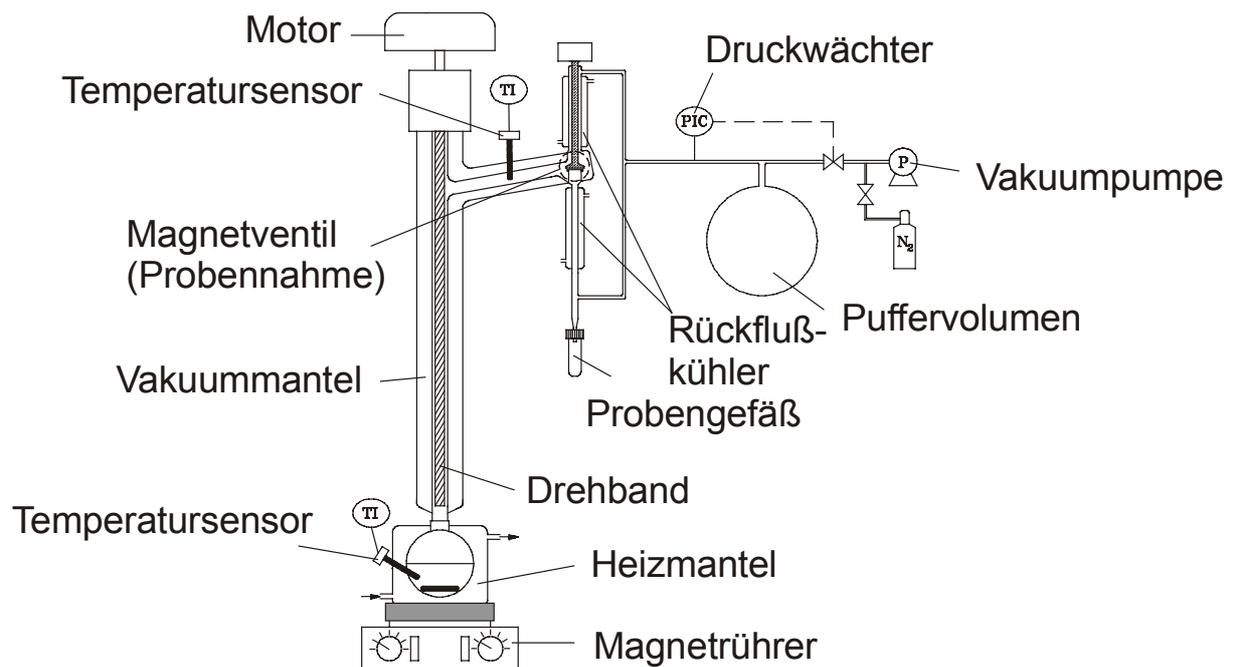


Abb. 2.16 Drehbandkolonne

In Abhängigkeit von der Durchsatzleistung und der Umdrehungszahl des Drehbandes ist eine theoretische Trennstufenzahl von bis zu 50 Stufen mit geringem Druckverlust möglich. Das Drehband besteht aus verdrehtem Teflon. Die optimale Drehzahl liegt laut Herstellerangabe bei 2000 U/min. Da das Rückflussverhältnis über einen Dampfteiler realisiert wird, besteht die Möglichkeit sowohl homogene als auch heterogene Azeotrope zu vermessen. Mit Hilfe einer

Vakuumpumpe werden Drücke kleiner Atmosphärendruck und mit einer Stickstoffflasche Drücke oberhalb 1 atm geregelt und über einen Manostaten (Kobold: Typ DCM1 (0.2 bis 1.6 bar) oder Typ DGM6 (0.7-6 bar)) kontrolliert. Die Temperatur wurde mit einem Widerstandsthermometer bestimmt. Die Genauigkeit der Temperaturmessung liegt bei $\pm 0.1^\circ\text{C}$ und der Druckmessung bei ± 0.05 kPa. Für die Wärmeisolierung sorgt ein versilberter Vakuummantel. Siliconöl dient als Heizmedium und als Kühlmedium für den Rückflusskühler wird ein Gemisch aus Ethylenglykol/Wasser verwendet.

2.2.4.2 Durchführung der Messungen

Am Anfang der Messung werden die Komponenten entsprechend dem erwarteten Molenbruch eingewogen und im Kolben erhitzt. Wenn der Dampf den Kolonnenkopf erreicht hat, wird das Drehband eingestellt und unter totalem Rückfluss 60 Minuten destilliert. Da im Rahmen dieser Arbeit nur homogene Druckmaximum-Azeotrope gemessen wurden, erfolgte die Probennahme am Kolonnenkopf. Dabei werden etwa 2-3 cm³ entnommen. Zur analytischen Bestimmung der azeotropen Zusammensetzung wird die Gaschromatographie benutzt. Da die Gaschromatogramme nur die Verhältnisse der Komponenten und nicht die absoluten Konzentrationen wiedergeben, ist es notwendig, für jedes System eine Kalibrierreihe über den erwarteten Konzentrationsbereich zu erstellen. Um sicherzustellen, dass es sich um azeotropes ($\alpha_{12} = 1$) und nicht um quasi-azeotropes ($\alpha_{12} \approx 1$) Verhalten handelt, werden die Untersuchungen bei unterschiedlichen Sumpfszusammensetzungen durchgeführt. Dabei wird die vorher erhaltene Zusammensetzung des Destillats als Feed verwendet.

2.2.4.3 Auswahl der Systeme und Reinheit der Komponenten

Die in dieser Arbeit bestimmten azeotropen Punkte werden zur Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) verwendet. Azeotrope Punkte liefern neben VLE-Daten die Information über die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten. Aus diesem Grunde stellen diese die Basis für die Anpassung von Wechselwirkungsparametern dar. Die gemessenen Systeme wurden zur Einführung der neuen Hauptgruppe „Acetale“ gesucht.

Im Einzelnen wurden folgende 4 azeotrope Systeme untersucht:

Diethoxymethan + Heptan

Cyclohexan + Diethoxymethan

Ethanol + Diethoxymethan

Diethoxymethan + 1-Propanol

Die azeotropen Punkte dieser Systeme wurden bereits publiziert [43].

Die Reinheiten der verwendeten Substanzen, welche gaschromatographisch ermittelt wurden, betragen >99.5 %. Die Komponenten wurden über eine 1,5 m lange Vigreuxkolonne destillativ gereinigt und über Molsieb 3 Å sowie unter Schutzgas (Stickstoff) aufbewahrt. Der Wassergehalt wurde mit der Karl-Fischer-Methode bestimmt und lag in allen Fällen unter 100 ppm.

2.2.4.4 Ergebnisse der Messungen

Die Abbildungen 2.17 und 2.18 zeigen die graphische Darstellung der Ergebnisse zusammen mit den Vorausberechnungen mit Modified UNIFAC (Dortmund).

Die experimentellen Werte der untersuchten Systeme sind im Anhang C zu finden (Tabelle C.1).

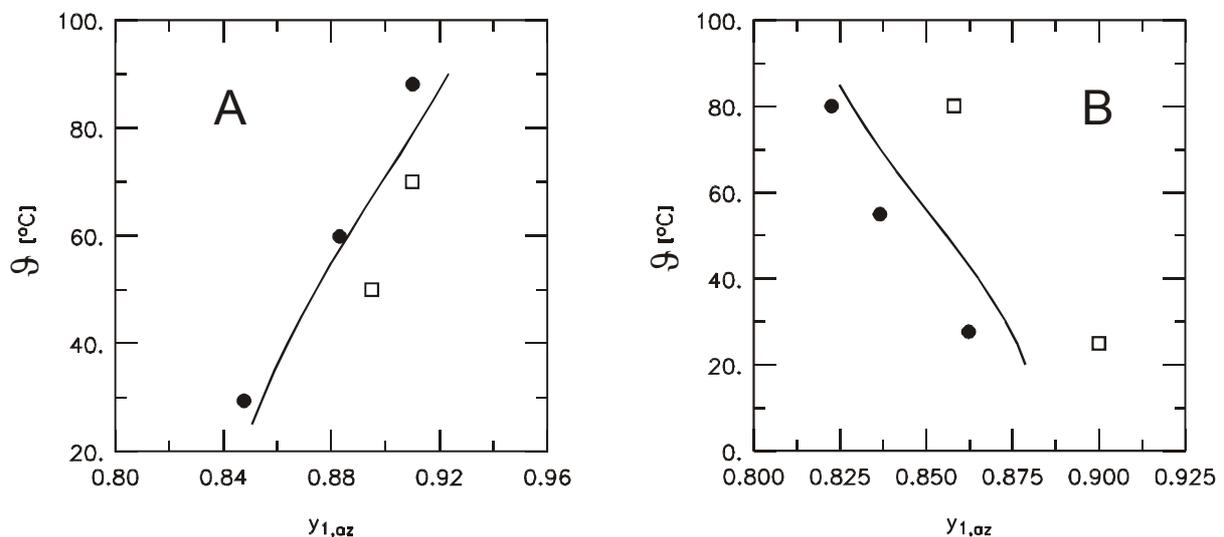


Abb. 2.17 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) azeotrope Punkte, (●) eigene Messdaten und (□) Dortmunder Datenbank
 A) Diethoxymethan (1) + Heptan (2),
 B) Cyclohexan (1) + Diethoxymethan (2)

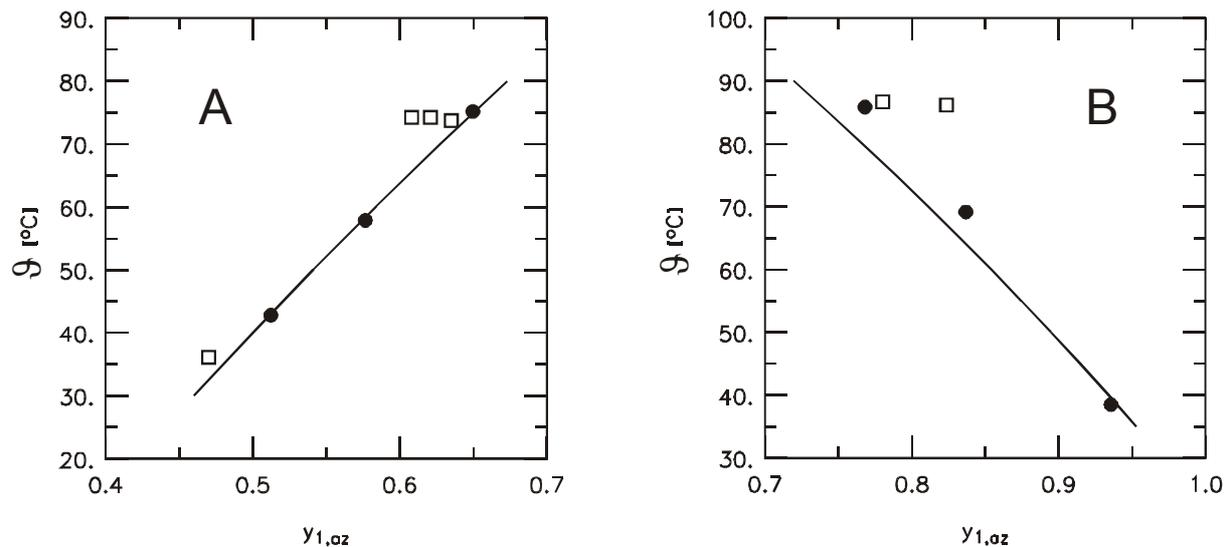


Abb. 2.18 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) azeotrope Punkte, (●) eigene Messdaten und (□) Dortmunder Datenbank
 A) Ethanol (1) + Diethoxymethan (2),
 B) Diethoxymethan (1) + 1-Propanol (2)

2.2.4.5 Diskussion der Ergebnisse

Die Bestimmung azeotroper Daten mittels Rektifikation ist ein häufig angewandtes Verfahren, mit dem ein großer Teil der veröffentlichten azeotropen Punkte gemessen wurden.

Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung wird vom Hersteller (Normag) des Pt100-Thermometers mit $\pm 0.1^\circ\text{C}$ angegeben. Die Genauigkeit der Druckmessungen liegt für die Manometer laut Herstellerangabe bei ± 0.05 kPa. Der Fehler der Waage beträgt nach Angaben des Herstellers Sartorius ± 0.1 mg. Die Genauigkeit der mit Hilfe der Gaschromatographie ermittelten azeotropen Zusammensetzungen liegt bei ca. ± 0.25 mol-%. Dennoch stellt die Gaschromatographie für eine schnelle und zuverlässige Analyse die geeignetste Methode dar.

Zielsetzung bei den Messungen der dargestellten Systeme war es, die Datenbasis für die Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) gezielt zu vergrößern. Die gemessenen Systeme wurden zur Einführung der neuen Hauptgruppe „Acetale“ verwendet. Für alle dargestellten Druckmaximum-Azeotrope ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und mit Modified UNIFAC (Dortmund) vorausberechneten Daten.

2.3 Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

2.3.1 Bedeutung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Die Synthese, Planung, Simulation und Optimierung von Trennprozessen erfordert die genaue Kenntnis der Phasengleichgewichte in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung über den gesamten Konzentrationsbereich. Häufig liegt das Haupttrennproblem im verdünnten Bereich, wenn letzte Spuren von Verunreinigungen entfernt werden müssen. Hier liefern Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ_i^∞) wichtige Informationen. Des Weiteren spielen γ_i^∞ eine wichtige Rolle in folgenden Bereichen:

- Beschreibung des realen Verhaltens flüssiger Mischungen
- Anpassung von Parametern für g^E -Modelle (z.B. Wilson, NRTL, UNIQUAC)
- Entwicklung und Erweiterung von Gruppenbeitragsmethoden (z.B. UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund),...)
- Bestimmung der Trennfaktoren bei unendlicher Verdünnung zur zuverlässigen Synthese thermischer Trennprozesse
- Auswahl selektiver Lösungsmittel (z.B. Extraktive Rektifikation, Extraktion, ...)
- Vorhersage azeotroper Punkte
- Berechnung von Henry-Konstanten und Verteilungskoeffizienten

Neben der praktischen haben die Grenzaktivitätskoeffizienten auch eine große theoretische Bedeutung. In dem stark verdünnten Bereich geht die Konzentration des gelösten Stoffes (Solute) in dem Lösungsmittel gegen Null, d.h. ein Solutemolekül ist nur von Solventmolekülen umgeben. Es gibt also keine Solute-Solute Wechselwirkungen. Dies ist im Folgenden Bild graphisch dargestellt:

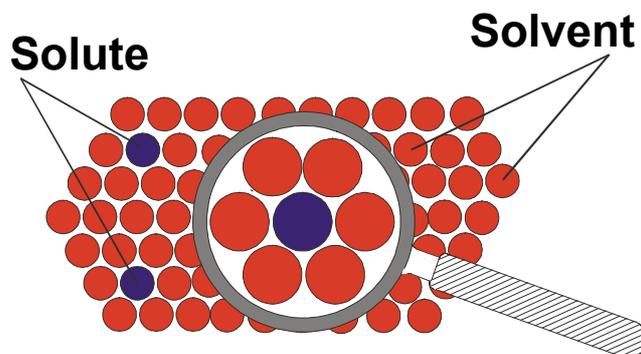


Abb. 2.19 Graphische Darstellung der unendlichen Verdünnung

In den meisten Fällen ist dies der Bereich der größten Nichtidealität (größte Abweichung vom Raoult'schen Gesetz), d.h. die Aktivitätskoeffizienten nehmen bei unendlicher Verdünnung die größten Abweichungen vom Wert Eins an, wie es am folgenden Beispiel des Systems Ethanol + Wasser gezeigt ist:

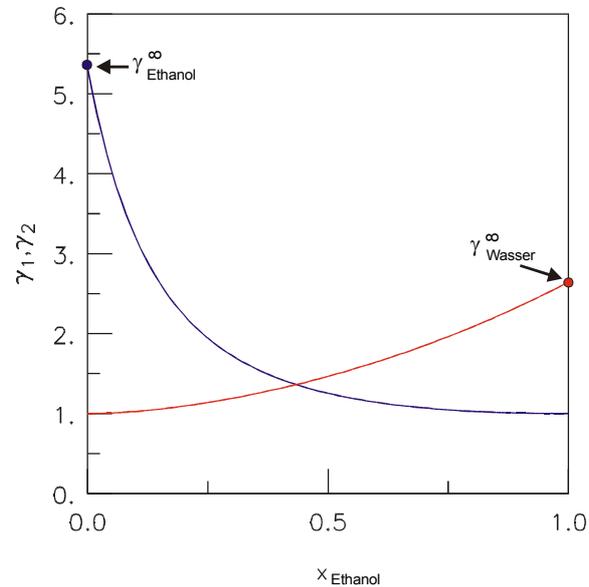


Abb. 2.20 Vorhergesagte (Modified UNIFAC (Do)) Aktivitätskoeffizienten für das System Ethanol (1) + Wasser (2) bei 50°C

2.3.2 Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Für die Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung stehen eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung:

- Retentionszeitmethoden
- Ebulliometrie
- Statische Methoden
- Dilutor-Technik

In dieser Arbeit wurden Messungen mit der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (engl.: gas-liquid chromatography, GLC) durchgeführt. Der Aktivitätskoeffizient bei unendlicher Verdünnung wird bei dieser Methode über die Retentionszeit bestimmt.

2.3.2.1 Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (GLC)

In der klassischen Gas-Flüssigkeits-Chromatographie, die modellhaft als ein vielstufiger Trennprozess betrachtet werden kann, dient das Lösungsmittel (Solvent) als stationäre Phase und wird auf ein inertes Trägermaterial aufgebracht. Darüber wird ein inertes Trägergas (mobile Phase) geleitet. Die hochverdünnte Komponente (Solute) wird pulsformig in den Trägergasstrom injiziert. Die Solutemoleküle treten in jeder Stufe der Säule mit dem Solvent in Wechselwirkung. Es wird davon ausgegangen, dass sich in jeder Stufe das Phasengleichgewicht einstellt, wobei das Trägergas als mobile Phase allein die Solutemoleküle von Stufe zu Stufe bewegt. Ein Weitertransport im flüssigen Solvent existiert nicht. Eine Diffusion von Stufe zu Stufe wird vernachlässigt. Diese Vorstellung beinhaltet, 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 befindet man sich im linearen Bereich des Phasengleichgewichtes. Der kontinuierliche Weitertransport der Solutemoleküle führt zu einer Verteilung des Solutes über mehrere Stufen, was am Säulenende ein Signal zur Folge hat, das einer Gauß-Verteilung entspricht. Hat das injizierte Solute aufgrund großer Flüchtigkeit keine Tendenz zur Absorption in der flüssigen Phase (z.B. Luft), so durchwandert es die Säule in der gleichen Zeit wie das Trägergas, der sogenannten Totzeit. Durch den Nachweis mittels eines Detektors (zum Beispiel Wärmeleitfähigkeitsdetektor, WLD) und der Verwendung von Luft als Solute zur Totzeitbestimmung, erhält man ein Chromatogramm mit stoffspezifischen Retentionszeitdifferenzen (Abbildung 2.21).

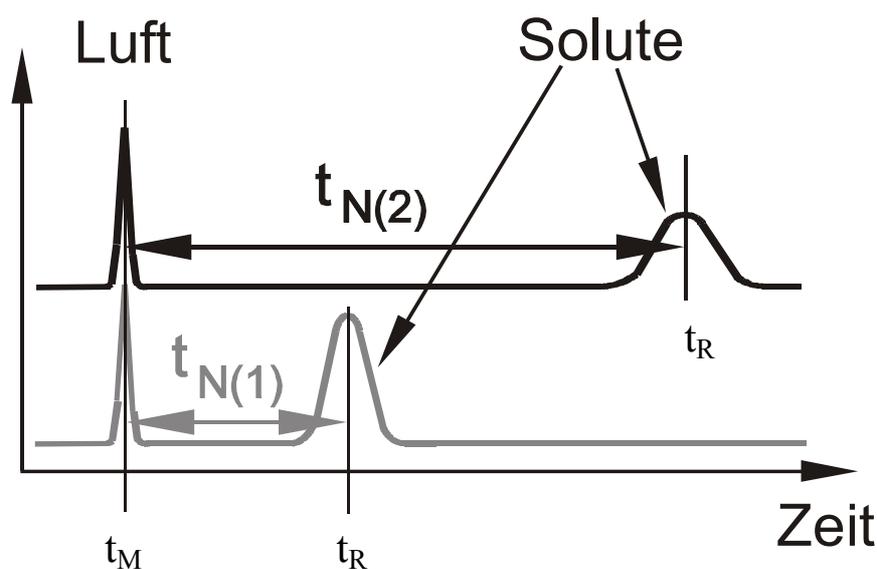


Abb. 2.21 Chromatogramm mit stoffspezifischen Retentionszeitdifferenzen

| | |
|-------|---|
| t_N | Nettoretentionszeit des Solutes [s] |
| t_R | Retentionszeit des Solutes am Peakmaximum [s] |
| t_M | Retentionszeit des Luftpeaks [s] |

Die folgende Gleichung stellt eine Beziehung zwischen der thermodynamischen Größe K und den aus experimentellen Retentionszeiten bestimmbar Retentionsvolumina her:

$$V_R - V_M = KV_L \quad (2.28)$$

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

Der Verteilungskoeffizient K stellt das Verhältnis der Konzentration einer Komponente in der stationären, flüssigen Phase zu der Konzentration der gleichen Komponente in der Dampfphase dar (siehe Gleichung (2.38)). Durch Multiplikation der experimentell ermittelten Retentionszeiten mit dem Volumenstrom des Trägergases \dot{F}_c erhält man die Retentionsvolumina. Ausgehend von Gleichung (2.28) ergibt sich somit folgender Ausdruck:

$$(t_R - t_M)\dot{F}_c = KV_L \quad (2.29)$$

| | |
|-------|-------------------------------------|
| t_R | Retentionszeit des Peakmaximums [s] |
| t_M | Retentionszeit des Luftpeaks [s] |

\dot{F}_c ist der Volumenstrom des Trägergases am Säulenausgang bei der Säulentemperatur T und dem Säulenausgangsdruck P_A . Der Volumenstrom berechnet sich nach dem idealen Gasgesetz aus dem am Seifenblasenströmungsmesser (P_{FM} , T_{FM}) ermittelten Volumenstrom \dot{F} :

$$\dot{F}_c = \dot{F} \frac{T}{T_{FM}} \frac{P_{FM} P_{H_2O}}{P_{FM} + \Delta P} \quad (2.30)$$

| | |
|----------|--------------------------------|
| P_{FM} | Druck am Strömungsmesser [kPa] |
|----------|--------------------------------|

| | |
|------------|--|
| T_{FM} | Temperatur am Strömungsmesser [K] |
| P_{H_2O} | Wasserdampfdruck bei T_{FM} (durch die Vorsättigung addiert sich ein Wasserdampfvolumenstrom zum Trägergasstrom) [kPa] |
| ΔP | Druckverlust zwischen Säulenausgang und Strömungsmesser [kPa] |
| \dot{V} | Volumenstrom [cm^3/min] |

Aufgrund des Druckgefälles längs der Säule und der beträchtlichen Kompressibilität des Trägergases nimmt der Volumenstrom zum Säulenausgang hin zu. Für die Korrektur auf einen mittleren Volumenstrom ist ein Kompressibilitätsfaktor j ($j < 1$) notwendig, den James und Martin [44] durch Integration der Darcy-Gleichung abgeleitet haben:

$$j = \frac{3}{2} \left[\frac{(P_E/P_A)^2 - 1}{(P_E/P_A)^3 - 1} \right] \quad (2.31)$$

P_A Säulenausgangsdruck [kPa]

P_E Säuleneingangsdruck [kPa]

Das Nettoretentionsvolumen (V_N) errechnet sich aus der Differenz zwischen korrigiertem Retentionsvolumen und korrigiertem Volumen der Gasphase (Totvolumen):

$$V_N = j(V_R - V_M) = j\dot{V}_c(t_R - t_M) = KV_L \quad (2.32)$$

Unabhängig von der Solventmasse (und zu Vergleichszwecken korrigiert auf 0°C) ist das spezifische Retentionsvolumen V_g^0 stoffspezifisch und hängt ausschließlich von der Temperatur ab:

$$V_g^0 = \frac{V_N}{m_L} \frac{273.15}{T} = \frac{t_R - t_M}{m_L} j \frac{\dot{V}}{T_{FM}} \frac{273.15}{P_{FM} + \Delta P} \frac{P_{FM} - P_{H_2O}}{P_{FM} + \Delta P} \quad (2.33)$$

T Messtemperatur [K]

ρ_L Dichte der stationären Phase [kg/m^3]

$$V_g^0 = \frac{KV_L}{m_L} \frac{273.15}{T} = \frac{K}{\rho_L} \frac{273.15}{T} \quad (2.34)$$

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

$$x_1 \gamma_1^\infty P_0 y_1 \phi_1^s P_1^s = y_1 \phi_1^v P = p_1 \phi_1^v \quad (2.35)$$

Mit Helium als Trägergas (nahezu ideales Gasverhalten) nehmen die Fugazitätskoeffizienten ϕ_1^v nach Martire und Pollara [45] etwa einen Wert von eins an. Daraus ergibt sich als weitere Vereinfachung, dass unter den experimentellen Bedingungen auch der Poynting-Faktor praktisch gleich eins ist und somit vernachlässigt werden kann. 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:

$$x_1 = \frac{n_1^L}{n_1^L + n_2^L} \approx \frac{n_1^L}{n_2^L} \quad (2.36)$$

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 folgende Gleichung:

$$\frac{n_1^L}{n_2^L} \gamma_1^\infty \phi_1^s P_1^s = RT \frac{n_1^M}{V_M} \quad (2.37)$$

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

Aus dieser Gleichung folgt für den thermodynamischen Verteilungskoeffizienten des Solutes K_1 :

$$K_1 = \frac{c_1^L}{c_1^M} = \frac{n_1^L V_M}{n_1^M V_L} = \frac{RT n_2^L}{\phi_1^s P_1^s \gamma_1^\infty V_L} = \text{konst.} \quad (2.38)$$

Wird der Verteilungskoeffizient K in Gleichung (2.34) durch den rechten Quotienten aus Gleichung (2.38) ersetzt, so erhält man die gesuchte Beziehung für γ_1^∞ :

$$\gamma_1^\infty = \frac{273.15 R}{V_g^0 P_1^s M_L \varphi_1^s} = \frac{RT\rho_L}{K_1 P_1^s M_L \varphi_1^s} \quad (2.39)$$

M_L molare Masse der stationären Phase

Die Auswertung erfolgt unter Verwendung eines modifizierten Computerprogramms (GCAUSW2) von Knoop [46]. Dabei wird der Fugazitätskoeffizient φ_1^s , sofern die notwendigen Reinstoffdaten vorhanden sind, mit der Soave-Redlich-Kwong-Gleichung (SRK) berechnet. Diese Reinstoffdaten wie Antoine-Konstanten, kritische Daten und azentrische Faktoren stammen aus der Dortmunder Datenbank (DDB). Fehlen diese Reinstoffdaten für die SRK-Gleichung, erfolgt die Auswertung mit der vereinfachten Annahme $\varphi_1^s = 1$.

Injiziert man zwei Solutes zur gleichen Zeit, so erhält man unmittelbar aus dem Verhältnis der Nettoretentionszeiten der beiden Komponenten das Verhältnis der K -Faktoren, d.h. den Trennfaktor der Komponenten i und j bei unendlicher Verdünnung im betrachteten Lösungsmittel k . Dieser Faktor bestimmt die Trennbarkeit zweier Stoffe durch Rektifikation:

$$\left(\frac{t_{N(j)}}{t_{N(i)}} \right)_k = \left(\frac{K_i^\infty}{K_j^\infty} \right)_k = (\alpha_{ij}^\infty)_k \quad (2.40)$$

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

Mit der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie ist man in der Lage, den Aktivitätskoeffizient einer Komponente bei unendlicher Verdünnung (γ_i^∞) bei Kenntnis des Sättigungsdampfdruckes zu bestimmen. Allerdings wird der Einsatzbereich der GLC insbesondere durch die Verweilzeit (Nettoretentionszeit) des Solutes in der Säule sowie durch die Flüchtigkeit der stationären Phase limitiert. Um den Austrag an stationärer Phase aus der Säule ("Ausbluten") möglichst gering zu halten, sollte das Solvent einen niedrigen Dampfdruck aufweisen. Zusätzlich wird das Trägergas mit dem Solvent gesättigt sowie eine Trennsäule mit großem Durchmesser und kurzer Länge verwendet (geringer Druckverlust). Das Solute sollte einen hohen Dampfdruck aufweisen, um einen zügigen Transport mit der mobilen Phase zu erreichen. Schiller [47] und Hradetzky et al.

[48] kommen bei der quantitativen Erfassung der Anwendungsgrenzen zu ähnlichen Ergebnissen. Für den Fall, dass diese Grenzen nicht eingehalten werden (ausreichende Flüchtigkeit des Soluten, niedriger Dampfdruck des Solvents), kann es zu Verfälschungen der Ergebnisse kommen. Bei extrem langen Netto-retentionszeiten ($t_N > 1\text{h}$) erhält man flache Peaks, die keine exakte Bestimmung der Netto-retentionszeit ermöglichen, oder zum anderen die Unmöglichkeit der präzisen Bestimmung der Masse an stationärer Phase zum Zeitpunkt des Experimentes. Für Substanzen mit extrem kurzen Retentionszeiten ($t_N \rightarrow 0$) ist die GLC ebenfalls nicht geeignet, da die Zeitdifferenz Δt zu gering ist und somit zu großen Fehlern bei der Auswertung führt.

2.3.2.2 Versuchsaufbau und -durchführung mit der GLC

In Abbildung 2.22 ist der verwendete Gaschromatograph schematisch dargestellt:

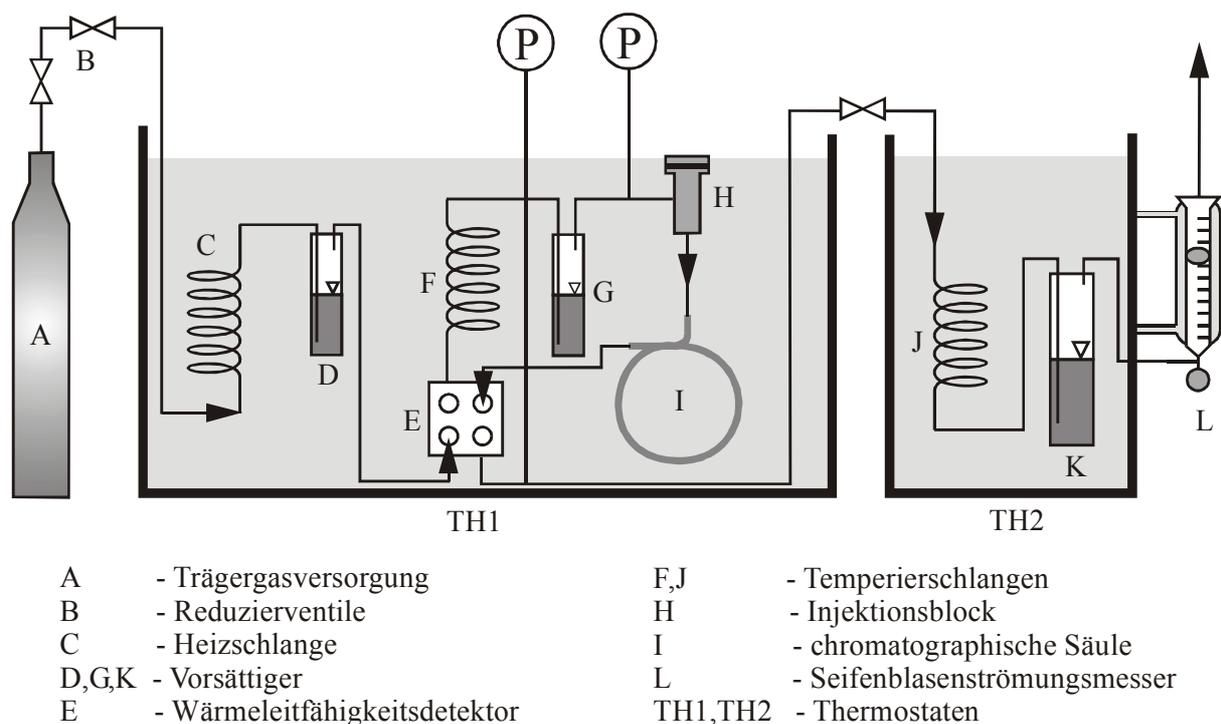


Abb. 2.22 Aufbau des Gaschromatographen zur Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung

Der Gaschromatograph wird mit dem Trägergas Helium (Messer-Griesheim: 99.996 %) aus einer Gasflasche (A) versorgt. Mit Hilfe von verschiedenen Ventilen (B) wird der Trägergasstrom genau dosiert. Anschließend durchströmt dieser Gasstrom die Heizschlange (C) und wird dabei auf die Messtemperatur, die durch das umgebende Wasserbad eingestellt wird, aufgeheizt. Die

Genauigkeit der Wasserbadtemperatur beträgt ± 0.05 K. Danach durchströmt das Gas den ersten Vorsättiger (D), in dem das Gas mit dem Solvent gesättigt wird. Die Sättigung des Trägergasstroms setzt den Massenverlust des Solvents im Verlauf der Messung auf ein Minimum herab. Nun passiert das Gas den Referenzkanal des Wärmeleitdetektors (E), eine weitere Temperierschlange (F) und den zweiten Vorsättiger (G). In Strömungsrichtung folgt der Injektionsblock (H), in dem mit Hilfe einer Mikroliterspritze die zu vermessenden Solute eingespritzt werden. Danach strömt das Trägergas durch die Trennsäule (I), in der sich die solvent-belegte stationäre Phase befindet. Die Säule besitzt einen relativ großen Querschnitt ($\varnothing = 4.1$ mm). Dadurch wird der Druckabfall in der Säule minimiert und der unerwünschte Solvent-Austrag damit begrenzt. Nach dem Verlassen der chromatographischen Säule (Länge = 200 mm) gelangt das Gas in den Messkanal des Wärmeleitdetektors (E). Am Schluss der Apparatur befindet sich ein weiteres Wasserbad mit einer Temperierschlange (J) und einem Wasser gefüllten Sättiger (K), der den Gasstrom mit Wasserdampf sättigt, um eine einwandfreie Strömungsmessung am abschließenden Seifenblasenströmungsmesser (L) zu gewährleisten.

Bevor jedoch mit der Messung begonnen wird, muss die chromatographische Trennsäule präpariert werden. Dazu wird das gereinigte und getrocknete Solvent (Reinheit >99.8 %; Wassergehalt <100 ppm) unter Verwendung eines Lösungsvermittlers (z.B. Methanol p.A.) auf ein inertes Trägermaterial (Chromosorb P-AW-DMCS 60/80 mesh (acid-washed dimethyldichlorosilane-treated chromosorb)) aufgebracht. Das Trägermaterial wird vor der Belegung 30 Minuten in einem Argonstrom entstaubt. Der Lösungsvermittler wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Danach wird das mit Solvent beladene Trägermaterial in die Säule eingebracht. Dabei sollten Toträume vermieden werden. Zuvor wird das hintere Ende der Säule mit einem Pfropfen aus silanisierter Glaswolle verschlossen. Die Säule wird nun in einer Rüttelapparatur unter Wasserstrahlvakuum und Inertgasspülung (Argon) solange befüllt, bis keine Abnahme der Feststoffhöhe über dem Säuleneingang mehr auftritt. So wird eine gleichmäßige und totraumvermeidende Packung gewährleistet. Abschließend wird die Säule auch an der noch offenen Seite mit silanisierter Glaswolle verschlossen.

Um den Massenverlust während der Messung zu bestimmen, wird die Beladung der stationären Phase vor und nach jeder Messung gravimetrisch bestimmt. Die Masse an Solvent vor der Messung lässt sich aus der anfänglich realisierten Beladung und der in die Säule eingebrachten Menge des beladenen Trägermaterials ermitteln. Zur Bestimmung der Menge an stationärer Phase nach der Messung wird der gesamte Säulinhalt im Muffelofen bei 500°C über Nacht abgedampft. Parallel dazu wird der auf die Entfernung von stark adsorbiertem Wasser zurückführende Massenverlust des unbelegten und vorgetrockneten Chromosorbs ermittelt. Es hat sich jedoch

zeigt, dass die Mengen an adsorbiertem Wasser sehr gering sind. Aus der Gesamteinwaage an belegtem Trägermaterial und den Mittelwerten der Belegungsgrade für belegtes und reines, vortrocknetes Chromosorb ergibt sich die Masse an stationärer Phase in der Säule bei Versuchsende. Durch die genaue Bestimmung der Beladungen vor und nach der Messung ist es möglich durch die Annahme einer linearen Abnahme über die Zeit, die Menge an Solvent zu jedem Zeitpunkt der Messung genau zu bestimmen. Die lineare Interpolation wurde bereits von Weidlich benutzt [5].

Bei den Messungen mit der Gas-Flüssigkeits-Chromatographie wird die Nettoretentionszeit aus der Differenz zwischen Soluteretentionszeit und Totzeit (Retentionszeit der gleichzeitig injizierten Luft) bestimmt. Weitere Größen, die während des Versuchs ermittelt werden, sind Messtemperatur, der Säuleneingangs- und ausgangsdruck, die Trägergasgeschwindigkeit und der Atmosphärenluftdruck. Um eventuell vorhandene Adsorptionseffekte zu erkennen, werden die Versuche unter Variation der Beladung (15 – 30 Gew.-%) und der Solutemengen (0.05 – 0.5 μl) durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass bei den verwendeten Soluten keine Adsorptionseffekte feststellbar waren.

Eine ausführliche Beschreibung über den Versuchsaufbau, die Kalibrierung und die Genauigkeit des verwendeten Gaschromatographen sowie die Versuchsdurchführung ist in der Arbeit von Knoop zu finden [46].

Die Gas-Flüssigkeits-Chromatographie hat sich in der Vergangenheit durch sehr zuverlässige Resultate bewährt und ist am Lehrstuhl für Technische Chemie in Oldenburg schon häufig zum Einsatz gekommen [49-57].

2.3.2.3 Auswahl der Systeme und Reinheit der Substanzen

Die in dieser Arbeit bestimmten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ_i^∞) werden zur Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) verwendet.

γ^∞ -Daten liefern dabei nicht nur die Information über die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten, sondern auch die einzige zuverlässige Information im Bereich sehr geringer Konzentrationen. Dies ist besonders dann von Interesse, wenn letzte Verunreinigungen am Kopf einer Rektifikationskolonne abgetrennt werden müssen. Des Weiteren sind Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung oft die einzige Information über das Verhalten asymmetrischer Systeme (Gemische mit Verbindungen stark unterschiedlicher Größe).

Die gemessenen Systeme wurden zur Einführung der neuen Hauptgruppen „Lactame“ und „Lactone“ ausgesucht.

Insgesamt wurden 35 verschiedene Solutes (Alkane, Alkene, Aromaten, Ketone, Ether, Furan, chlorierte Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ester, Amine und Pyridin) in einem Temperaturbereich zwischen 31.15 und 81.85°C und in zwei verschiedenen Solvents (ϵ -Caprolactam und γ -Butyrolacton) untersucht. Auf eine Reinigung der eingesetzten Solutes konnte dabei verzichtet werden, da geringe Verunreinigungen bei der GLC-Messtechnik aufgrund des Trenneffekts der Säule keinen messbaren Einfluss auf das Messresultat haben. Die Reinheiten der verwendeten Solvents, welche gaschromatographisch ermittelt wurden, betragen >99.8 %. Der Wassergehalt wurde mit der Karl-Fischer-Methode bestimmt und lag in allen Fällen unter 100 ppm. Die Komponenten wurden über Molsieb 3 Å aufbewahrt.

2.3.2.4 Ergebnisse und Diskussion der Messungen

Die Abbildungen 2.23 bis 2.25 zeigen die graphische Darstellung der Ergebnisse zusammen mit den Vorausberechnungen mit Modified UNIFAC (Dortmund) bzw. original UNIFAC.

Die experimentellen Werte der zwei Solvents bei den jeweilig untersuchten Temperaturen sind im Anhang D zu finden (Tabelle D.1 und D.2).

In den Abbildungen ist der lineare Zusammenhang zwischen dem natürlichen Logarithmus des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und dem Kehrwert der absoluten Temperatur für Alkane (Cyclohexan, Pentan, Hexan, Heptan und Octan), Alkene (1-Penten, 1-Hexen und 1-Octen) und Ketone (Aceton, 2-Butanon und 2-Pentanon) in γ -Butyrolacton sowie für Aromaten (Benzol und Toluol) in ϵ -Caprolactam dargestellt. Bei der Betrachtung der Grenzaktivitätskoeffizienten ist zu erkennen, dass in den drei homologen Reihen der acyclischen Alkane, Alkene und Ketone die γ_i^∞ -Werte mit zunehmender Kettenlänge, d.h. steigender Anzahl an CH₂-Segmenten größer werden.

Für alle dargestellten Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und mit Modified UNIFAC (Dortmund) bzw. UNIFAC vorausberechneten Daten.

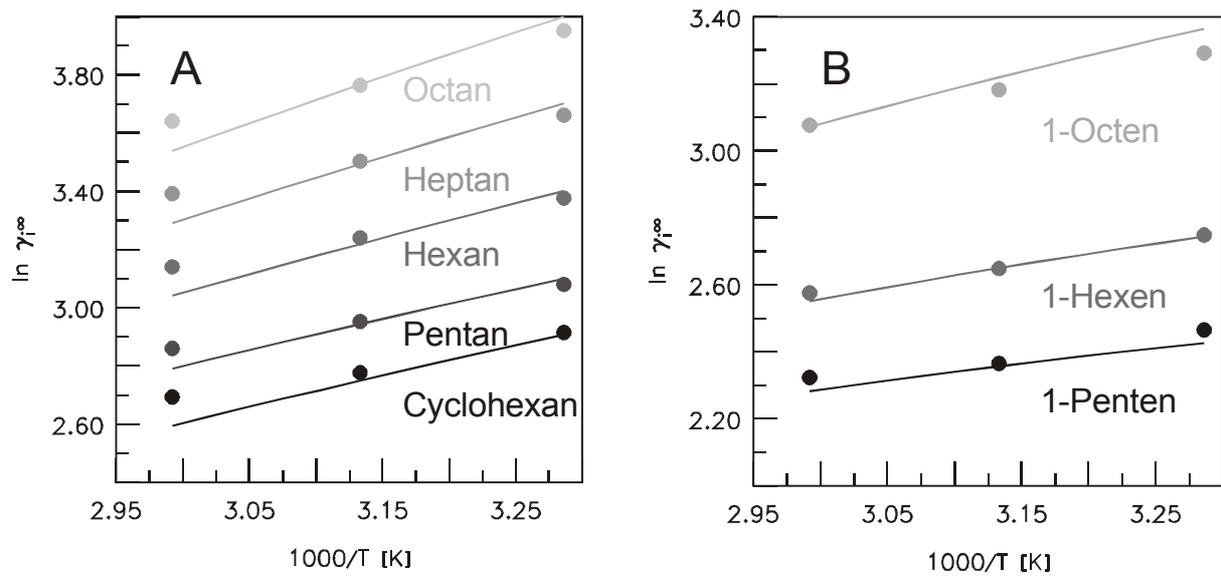


Abb. 2.23 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung
 A) verschiedener Alkane in γ -Butyrolacton,
 B) verschiedener Alkene in γ -Butyrolacton

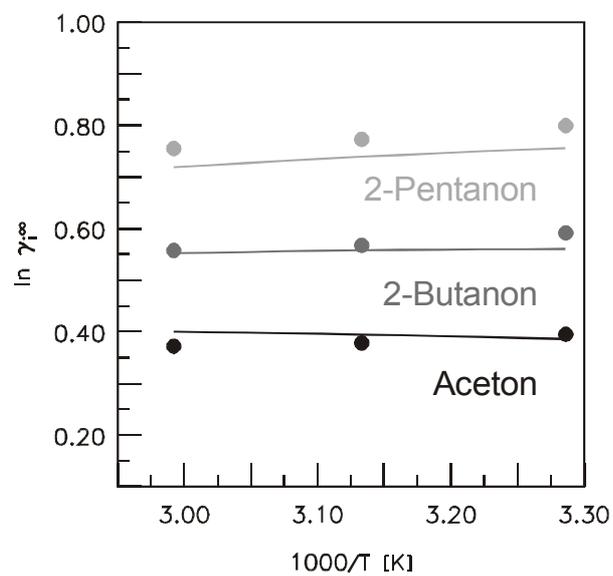


Abb. 2.24 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung verschiedener Ketone in γ -Butyrolacton

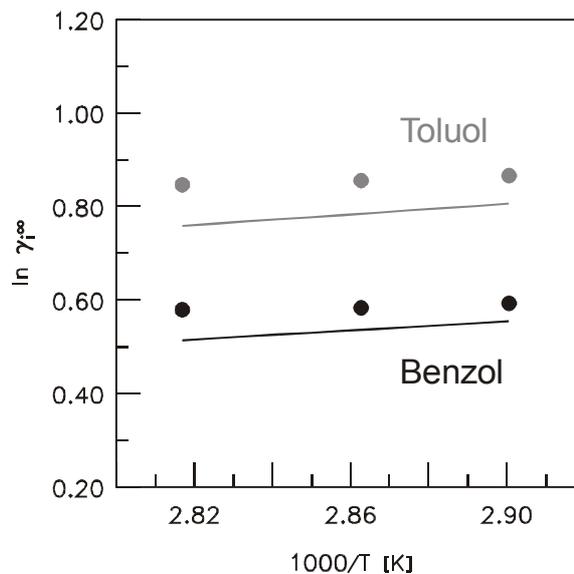


Abb. 2.25 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung verschiedener Aromaten in ϵ -Caprolactam

Aus der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung lässt sich die partielle molare Exzessenthalpie bei unendlicher Verdünnung $\bar{h}_i^{E,\infty}$ nach der Gibbs-Helmholtz-Beziehung folgendermaßen berechnen:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i^\infty}{\partial 1/T} \right)_{p,x} = \frac{\bar{h}_i^{E,\infty}}{R} \quad (2.41)$$

In einem kleinen Temperaturbereich kann $\bar{h}_i^{E,\infty}$ als konstant angenommen werden. Bei der Auftragung von $\ln \gamma_i^\infty$ gegen die reziproke absolute Temperatur ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung die partielle molare Exzessenthalpie bei unendlicher Verdünnung ermittelt werden kann. Abbildung 2.26A zeigt den Temperaturverlauf der Grenzaktivitätskoeffizienten von Toluol in γ -Butyrolacton. Der Aktivitätskoeffizient des Systems nimmt mit steigender Temperatur ab. Laut dieser experimentellen Ergebnisse wäre für dieses System eine positive partielle molare Exzessenthalpie zu erwarten. Dies wird anhand der in Abbildung 2.26B dargestellten Exzessenthalpiemessung für das System Toluol + γ -Butyrolacton bestätigt. Ein Vergleich des durch lineare Regression der Grenzaktivitätskoeffizienten erhaltenen Wertes der Exzessenthalpie bei unendlicher Verdünnung ($\bar{h}_1^{E,\infty} = 1421$ J/mol) mit dem aus Exzessenthalpiedaten extrapolierten Wertes ($\bar{h}_1^{E,\infty} = 1369$ J/mol) zeigt die sehr gute Übereinstimmung. Ein Vergleich der gaschroma

tographischen Messungen der anderen Systeme mit den entsprechenden h^E -Daten liefert ähnlich gut übereinstimmende Ergebnisse.

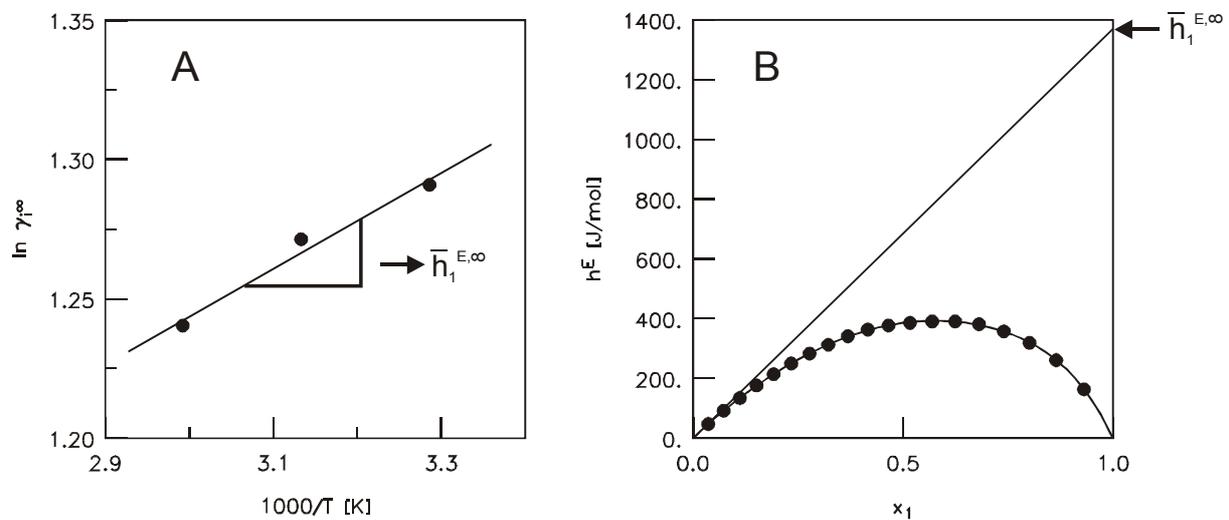


Abb. 2.26 A) Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Toluol in γ -Butyrolacton, B) Exzessenthalpien des Systems Toluol (1) + γ -Butyrolacton (2) bei 90°C

Im Folgenden soll der zufällige Fehler der γ^∞ -Messungen abgeschätzt werden. In verschiedenen Arbeiten [5, 46] wurden die Fehlerquellen bei der Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung genauer untersucht. Nach Gleichung 2.33 wird das spezifische Retentionsvolumen aus den Messparametern und den Retentionszeiten gewonnen. Der resultierende Gesamtfehler in γ^∞ kann nach einer Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet werden. Es zeigte sich, dass die Fehler der Betriebsparameter vernachlässigbar sind. Nur die Solventmassebestimmung und ein Fehler bei der Messung der Nettoretentionszeit müssen berücksichtigt werden. Auf eine Fehlerfortpflanzungsrechnung der Betriebsparameter wurde daher verzichtet. Als Durchschnittswert für die Solventmassebestimmung kann demnach ein maximaler relativer Fehler von 2.0 % angenommen werden [47]. Wenn ein Fehlerbetrag aus der Nettoretentionszeit einbezogen wird, ergibt sich als Standardabweichung des spezifischen Retentionsvolumens ein Wert von 2.5 %.

Für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung müssen die Fehler aufgrund der Antoine-Konstanten für den Solutedampfdruck, die Ungenauigkeiten in der Gasphasenkorrektur und der absolute Fehler der Säulentemperaturmessung berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich ein relativer Fehler für die durchgeführten Messungen von 3.0 %.

Zum absoluten Fehler können zusätzlich quantitativ schwer erfassbare systematische Fehler beitragen:

- Adsorptionseffekte an den verschiedenen Phasengrenzflächen
- Unvollständige Sättigung des Trägergasstromes mit Wasserdampf vor der Durchflussmessung
- Leckagen der Apparatur, die den Trägergasstrom vermindern
- Näherung der Realgaskorrektur ($\varphi_i^V \neq 1$)
- Fehler der Literaturgrößen (Antoine-Konstanten, kritische Daten, azentrische Faktoren)

3 Gruppenbeitragsmethoden

3.1 Methoden zur Beschreibung von Fugazitäten

Herrscht Gleichgewicht zwischen zwei Phasen α und β eines Systems, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [3]:

$$T^\alpha = T^\beta \quad (3.1)$$

$$P^\alpha = P^\beta \quad (3.2)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3.3)$$

Dies bedeutet, dass die Drücke, Temperaturen und die chemischen Potentiale μ_i der Komponenten in den verschiedenen Phasen im Gleichgewicht die gleichen Werte aufweisen. Ein Vergleich des totalen Differentials der Gibbsschen Enthalpie als Funktion von Temperatur, Druck und Zusammensetzung

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} dn_i \quad (3.4)$$

mit der Fundamentalgleichung, formuliert für die Gibbssche Enthalpie,

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i \quad (3.5)$$

ergibt, dass das chemische Potenzial μ_i gleich der partiellen molaren Gibbsschen Enthalpie ist:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_j} = \bar{g}_i \quad (3.6)$$

Diese lässt sich wiederum mit Hilfe von Fugazitäten darstellen:

$$\bar{g}_i = g_i^{\text{rein}}(T, P^0) + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}. \quad (3.7)$$

Die Größen der reinen Stoffe $g_i^{\text{rein}}(T, P^0)$ und f_i^0 hängen nur vom Druck und der Temperatur ab und müssen daher in allen Phasen gleiche Werte besitzen. Folglich ergibt sich das Isofugazitätskriterium:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (3.8)$$

Diese bedeutende Gleichung ist Startpunkt für fast alle Gleichgewichtsberechnungen in der Mischphasenthermodynamik.

Die Fugazität f_i kann anschaulich als korrigierter Druck bzw. Partialdruck verstanden werden.

Durch die Einführung von Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten lässt sich eine Verbindung zu den messbaren Größen Druck, Temperatur und Zusammensetzung herstellen:

$$\gamma_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i f_i^0} \quad (3.9)$$

bzw.

$$\varphi_i \equiv \frac{f_i}{\zeta_i P} \quad (3.10)$$

Das Konzentrationsmaß ζ_i ist frei wählbar; im allgemeinen wird der Molenbruch $x_i(y_i)$ verwendet.

Im Falle von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten liegt Phasengleichgewicht vor, wenn neben Temperatur und Druck die Fugazitäten der verschiedenen Komponenten in der flüssigen Phase und in der Dampfphase gleich sind:

$$f_i^L = f_i^V \quad (3.11)$$

Es gibt zwei Möglichkeiten, die Fugazität in Abhängigkeit von Druck P , Temperatur T und Zusammensetzung x_i (Flüssigphase) bzw. y_i (Dampfphase) darzustellen:

$$\text{A:} \quad f_i = x_i \gamma_i f_i^0 \quad (3.12)$$

$$\text{B:} \quad f_i^L = x_i \phi_i^L P \quad (3.12a)$$

$$f_i^V = y_i \phi_i^V P \quad (3.12b)$$

Weg A wird in erster Linie zur Beschreibung der Fugazität kondensierter Phasen herangezogen. Neben dem Aktivitätskoeffizienten γ_i wird noch die Standardfugazität f_i^0 benötigt. Als Standardfugazität f_i^0 wird hier die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemtemperatur und Systemdruck herangezogen. Folgende Gleichung beschreibt diese:

$$f_i^0 = f_i^s \text{Poy}_i = \phi_i^s P_i^s \text{Poy}_i \quad (3.13)$$

P_i^s stellt den Sättigungsdampfdruck der reinen Flüssigkeit und ϕ_i^s den entsprechenden Fugazitätskoeffizienten dar. Der Poynting-Faktor Poy_i berücksichtigt die Änderung der Fugazität durch Expansion bzw. Kompression der Flüssigkeit beim Übergang vom Sättigungsdampfdruck auf den Systemdruck. Bei geringen Druckdifferenzen weist dieser Faktor Werte um eins auf und kann vernachlässigt werden.

Beim Weg B werden Fugazitätskoeffizienten ϕ_i zur Beschreibung der Fugazität verwendet. Bei Kenntnis des PVT x_i (y_i) - Verhaltens lässt sich der Fugazitätskoeffizient der verschiedenen Komponenten in der Flüssig- und Dampfphase nach folgender Gleichung berechnen:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_v^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} - \frac{RT}{v} \right] dv - \ln z \quad (3.14)$$

Der Kompressibilitätsfaktor z ist folgendermaßen definiert:

$$z \equiv \frac{Pv}{RT} \quad (3.15)$$

Die Darstellung des PVT x_i (y_i) - Verhaltens erfolgt mit einer Zustandsgleichung. Um nur die Fugazität der Dampfphase zu beschreiben, kann eine einfache Zustandsgleichung wie z.B. die Virialgleichung benutzt werden. Soll dagegen sowohl die Flüssig- als auch die Dampfphase beschrieben werden, sind Zustandsgleichungen wie z.B. die Soave-Redlich-Kwong- [58] oder

Peng-Robinson-Gleichung erforderlich, die sowohl das PVT-Verhalten der Dampf- als auch der flüssigen Phase beschreiben [59].

Aus dem Isofugazitätskriterium ergibt sich:

$$\text{Weg A:} \quad x_i \gamma_i^L f_i^0 = y_i \phi_i^V P \quad (3.16)$$

$$\text{Weg B:} \quad x_i \phi_i^L = y_i \phi_i^V \quad (3.17)$$

Beim Weg B werden zur Beschreibung sowohl der Flüssigphase als auch der Dampfphase Fugazitätskoeffizienten herangezogen.

Diese Methode erlaubt die Berechnung anderer thermodynamischer Größen wie z.B. Dichten, Verdampfungsenthalpien etc.. Weiterhin wird keine Standardfugazität benötigt. Dadurch sind auch überkritische Komponenten berechenbar.

Schwierigkeiten bereitet die Anwendung auf stark polare Moleküle, Polymere und Elektrolyte. Die Mischungsregeln haben einen starken Einfluss auf das Resultat. Außerdem ist bisher noch keine allgemein anwendbare Zustandsgleichung bekannt.

Bei Weg A werden zur Darstellung des realen Verhaltens der Flüssigphase Aktivitätskoeffizienten γ_i benutzt. Die Dampfphase wird mit Hilfe von Fugazitätskoeffizienten ϕ_i beschrieben. Die Darstellung von Aktivitätskoeffizienten γ_i erfolgt mit Hilfe von g^E -Modellen und die von Fugazitätskoeffizienten ϕ_i mit Zustandsgleichungen.

Gleichung (3.16) lässt sich unter Berücksichtigung von Gleichung (3.13) folgendermaßen umstellen:

$$x_i \gamma_i^L \phi_i^s P_i^s = y_i P \quad (3.18)$$

$$\phi_i = \frac{\phi_i^s P_{oy_i}}{\phi_i^V} \quad (3.19)$$

Die Größe ϕ_i berücksichtigt das reale Verhalten der Dampfphase und den Poynting-Faktor. Sie kann für nicht zu stark assoziierende Komponenten und nicht zu hohe Drücke vernachlässigt werden, denn bei geringen Druckdifferenzen weist der Poynting-Faktor Werte um eins auf, und die Fugazitätskoeffizienten ϕ_i^s und ϕ_i^V sind für nicht zu stark assoziierende Komponenten ähnlich, so dass der Faktor ϕ_i Werte um eins annimmt. Daraus ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$x_i \gamma_i^L P_i^s = y_i P \quad (3.20)$$

Der Vorteil dieses Ansatzes liegt darin, dass er nicht nur für Nichtelektrolytsysteme, sondern auch für Elektrolytsysteme und Polymerlösungen geeignet ist. Der Nachteil ist, dass die Anwendung in der Nähe des kritischen Punktes Schwierigkeiten bereitet.

Beide Wege können zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten K_i (K-Faktoren) und die für die Auslegung eines Trennverfahrens wichtigen Trennfaktoren α_{ij} (relative Flüchtigkeiten) verwendet werden:

$$\text{Weg A:} \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^s}{P} \quad (3.21)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{y_i / x_i}{y_j / x_j} = \frac{\gamma_i P_i^s}{\gamma_j P_j^s} \quad (3.22)$$

$$\text{Weg B:} \quad K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (3.23)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{\phi_i^L \phi_j^V}{\phi_i^V \phi_j^L} \quad (3.24)$$

3.2 G^E -Modelle

Wie im Kapitel vorher beschrieben, greift der Weg A auf Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten zurück. Die Fugazität der Dampfphase wird mit einer einfachen Zustandsgleichung z.B. der Virialgleichung dargestellt. Für die Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten γ_i werden analytische Ausdrücke benutzt. Bei der Ableitung dieser Ausdrücke geht man von einem Ansatz für die molare Gibbsche Exzessenthalpie g^E aus. Diese beschreibt die Abweichung vom idealen Verhalten. Analytische Ausdrücke für Aktivitätskoeffizienten γ_i können bei Vorgabe eines g^E -Modells durch folgenden Zusammenhang abgeleitet werden:

$$RT \ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} = \bar{g}_i^E \quad (3.25)$$

Neben der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Gibbsschen Exzessenthalpie g^E sollte auch die Temperatur- und Druckabhängigkeit berücksichtigt werden. Sind die partiellen molaren Exzessenthalpien \bar{h}_i^E und die partiellen molaren Exzessvolumina \bar{v}_i^E bekannt, lassen sich die Werte der Aktivitätskoeffizienten γ_i auf andere Bedingungen extrapolieren.

Für die Temperaturabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten γ_i gilt:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T} \right)_{P,x} = \frac{\bar{h}_i^E}{R} \quad (3.26)$$

Für die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten γ_i gilt:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_{T,x} = \frac{\bar{v}_i^E}{RT} \quad (3.27)$$

Dabei ist zu beachten, dass auch diese Größen stark von der Zusammensetzung, der Temperatur und dem Druck abhängen.

Bei ausreichendem Abstand vom kritischen Punkt ist der Einfluss des Druckes auf den Aktivitätskoeffizienten γ_i zu vernachlässigen. Die Temperaturabhängigkeit kann jedoch nicht vernachlässigt werden.

Um das reale Verhalten der flüssigen Phase in einem Dampf-Flüssig-Gleichgewicht mit Hilfe von Aktivitätskoeffizienten γ_i zu beschreiben, werden g^E -Modelle benötigt, die den Verlauf der molaren Gibbsschen Exzessenthalpie g^E über den gesamten Konzentrationsbereich richtig wiedergeben.

Eine Funktion zur Beschreibung der molaren Gibbsschen Exzessenthalpie g^E muss folgende Grenzbedingungen erfüllen:

$$\begin{aligned} g^E &\rightarrow 0 \\ x_i &\rightarrow 1 \end{aligned} \quad (3.28)$$

Weiterhin muss die Funktion im Bereich $0 < x_i < 1$ endlich, stetig und differenzierbar sein.

Bei den mathematischen Ansätzen werden keine chemischen oder physikalischen Eigenschaften der Komponenten eines Systems berücksichtigt. Die mathematisch einfachste Beziehung zur Beschreibung binärer Systeme ist der Portersche Ansatz:

$$\frac{g^E}{RT} = Ax_1x_2 \quad (3.29)$$

Dieser Ansatz ermöglicht allerdings nur die Beschreibung eines symmetrischen Verlaufs, wie z. B. bei chemisch ähnlichen Komponenten etwa gleicher Molekülgröße. Der anpassbare Parameter A stellt hierbei ein Maß für die bei $x_1 = 0,5$ maximale bzw. minimale Gibbssche Exzessenthalpie dar.

Dieser Nachteil kann durch eine Reihenentwicklung, wie es im Redlich-Kister-Ansatz geschieht, beseitigt werden:

$$A = A' + B'(x_1 - x_2) + C'(x_1 - x_2)^2 + \dots \quad (3.30)$$

Der Einfluss der einzelnen Parameter wird in Abbildung 3.1 veranschaulicht.

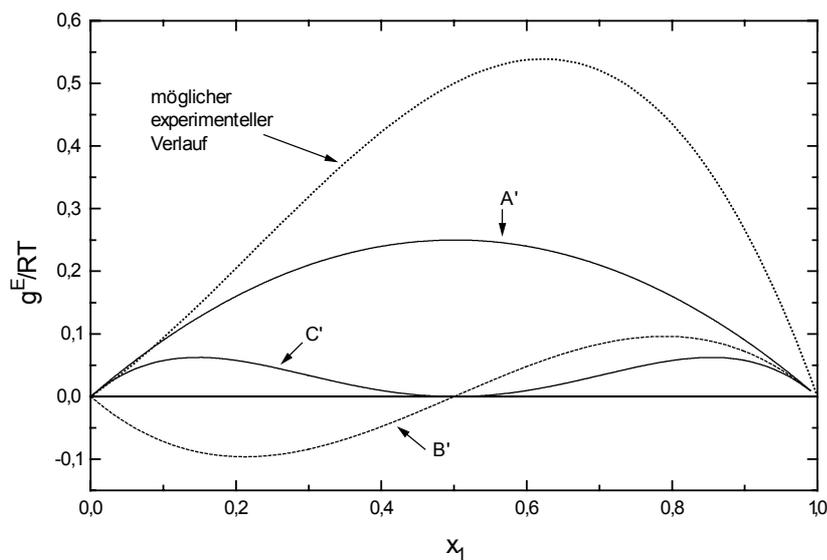


Abb. 3.1 Beiträge der einzelnen Parameter des Redlich-Kister-Ansatzes zur molaren Gibbsschen Exzessenthalpie g^E (mit $A'=B'=C'=1$) [3]

Neben den rein empirischen, mathematischen Ansätzen (z.B. Porter, Redlich-Kister,...) wurden etwas flexiblere g^E -Modelle entwickelt, wie z.B. die Margules [60] und van Laar-Gleichung [61]. All diese Ansätze sind aber nur für binäre Systeme anwendbar.

Ein Durchbruch gelang Wilson [26] durch das vorgeschlagene Prinzip der lokalen Zusammensetzung. Das Prinzip beruht darauf, dass sich die mikroskopische Zusammensetzung aufgrund von Wechselwirkungskräften zwischen Molekülen gleicher und unterschiedlicher Sorte von der makroskopischen Zusammensetzung unterscheidet.

Auf dem Konzept der lokalen Zusammensetzung basierend wurden verschiedene g^E -Modelle entwickelt: das NRTL-Modell (nonrandom, two-liquid) von Renon und Prausnitz [25] und das UNIQUAC-Modell (universal quasi-chemical) von Abrams und Prausnitz [24]. Die Wechselwirkungsparameter können durch Anpassung an binäre, experimentelle Phasengleichgewichtsdaten bestimmt werden. Allein mit Hilfe der binären Parameter und der Reinstoffdaten lässt sich dann das Phasengleichgewichtsverhalten von Mehrkomponentensystemen beschreiben. Im Gegensatz zur Wilson-Gleichung können bei der Verwendung von NRTL und UNIQUAC auch Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte dargestellt werden.

Ein Nachteil dieser g^E -Modelle ist, dass die binären Modellparameter an experimentelle Daten angepasst werden müssen. Da jedoch nicht immer experimentelle Daten zur Verfügung stehen, wurden in den letzten Jahrzehnten Modelle zur Vorausberechnung von Aktivitätskoeffizienten entwickelt. Auf diese sogenannten Gruppenbeitragsmethoden soll im nächsten Kapitel eingegangen werden.

3.3 Gruppenbeitragsmethoden

Für die Entwicklung und Auslegung von Trennprozessen ist es wichtig, Modelle zu finden, die das reale Phasengleichgewichtsverhalten von Multikomponentensystemen zuverlässig beschreiben. Sind keine Daten verfügbar, erfolgt die Modellierung des realen Verhaltens mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden. Eine der am häufigsten angewandten Gruppenbeitragsmethoden zur Berechnung von Aktivitätskoeffizienten ist die UNIFAC-Methode (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient) von Fredenslund et al. [4]. Eine bedeutende Weiterentwicklung ist die Modified UNIFAC (Dortmund)-Methode von Weidlich [5]. Weitere Möglichkeiten stellen die Modified UNIFAC (Lyngby)-Methode von Larsen et al. [62] sowie die ASOG-Methode (Analytical Solution of Groups) von Derr und Deal [63], Kojima und Tochigi [64] und Tochigi et al. [65] dar.

Das Prinzip der Gruppenbeitragsmethoden beruht darauf, dass man ein Gemisch nicht als Molekül- sondern als Strukturgruppengemisch auffasst. In Abbildung 3.2 wird der Sachverhalt anhand des Systems Ethanol + n-Hexan beispielhaft dargestellt.

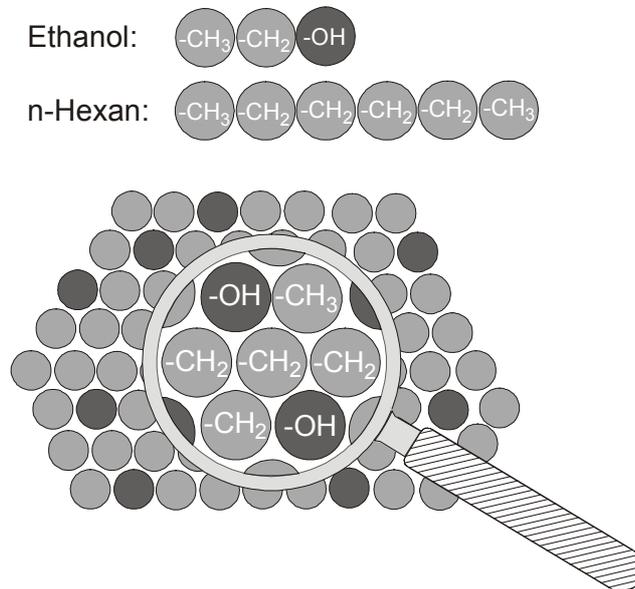
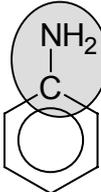


Abb. 3.2 Prinzip der Gruppenbeitragsmethode am Beispiel des Systems Ethanol + n-Hexan

Das obige System setzt sich aus einem Alkohol und einem Alkan zusammen. Es lässt sich aber auch als eine Mischung aus den Strukturgruppen der Hauptgruppe der Alkane (CH_3 , CH_2 , CH und C) und der Alkohole (OH) darstellen. Zwischen den verschiedenen Hauptgruppen werden Wechselwirkungsparameter angepasst. Der Vorteil der Gruppenbeitragsmethode besteht nun darin, dass die Anzahl der möglichen Strukturgruppen sehr viel kleiner ist als die Anzahl der möglichen Moleküle. Dies bedeutet, dass mit einer geringen Zahl von Parametern das reale Verhalten einer Vielzahl von Systemen berechnet werden kann. Sind beispielsweise die Parameter für die Alkan- und Alkoholgruppe bekannt, können alle Alkan/Alkan-, Alkan/Alkohol- und Alkohol/Alkohol-Systeme beschrieben werden.

Bei Modified UNIFAC (Dortmund) stimmen die Strukturgruppen oft mit funktionellen Gruppen (z.B. aliphatische Aldehydgruppe CHO), mit Molekülgerüstgruppen (z.B. Alkangruppe $>\text{CH}_2$) oder mit funktionellen Gruppen und Gerüstatomgruppen (z.B. Anilingruppe ACNH_2) überein. Außerdem erfolgt eine Unterteilung in Haupt- und Untergruppen. In Tabelle 3.1 wird dies anhand von Beispielen gezeigt. Die Untergruppen unterscheiden sich lediglich in den van der Waals-Parametern, die ihre Form und Größe beschreiben.

| Hauptgruppe | | Untergruppe | | Hauptgruppe | | Untergruppe | |
|-------------|-----------------|-------------|------------------|-------------|-------------------|-------------|---|
| 1 | CH ₂ | 1 | -CH ₃ | 17 | ACNH ₂ | 36 |  |
| | | 2 | >CH ₂ | | | | |
| | | 3 | >CH- | | | | |
| | | 4 | >C< | | | | |

Tab. 3.1 Beispiele für die Zuordnung von Haupt- und Untergruppen bei Modified UNIFAC (Dortmund)

Bei der Gruppeneinteilung wurde darauf geachtet, dass die Strukturgruppen möglichst flexibel eingesetzt werden können. In manchen Fällen ist es jedoch notwendig, größere Strukturgruppen (bis hin zum vollständigen Molekül) zu wählen, um die Komplexität der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen einer Mischung zu erfassen. Z.B. zeigen Anfangshomologe einer homologen Reihe oft andere Wechselwirkungen im Vergleich zu höheren Gliedern. Als Beispiele sind hier die Anfangshomologen Methanol CH₃OH für Alkohole und Ameisensäure HCOOH für Carbonsäuren zu nennen. Die Einführung eigener Strukturgruppen für diese Komponenten stellt hier die einzige Möglichkeit dar, die Realität der Wechselwirkungen korrekt zu beschreiben.

Die g^E -Modelle wie NRTL oder UNIQUAC, bei denen nicht die Strukturgruppen, sondern die ganzen Moleküle betrachtet werden, stellen somit Extrema des Gruppenbeitragsprinzips dar.

Eine Schwäche dieses Prinzips ist jedoch, dass beim Zerlegen der Moleküle in die Strukturgruppen die Verknüpfung der Gruppen untereinander nicht berücksichtigt wird. Dadurch ist eine Unterscheidung von Stellungsisomeren sowie die Berücksichtigung von Nachbargruppeneffekten nicht gewährleistet. Ein typisches Beispiel für dieses Problem sind zweifach substituierte Aromaten wie die Xylole. Abbildung 3.3 zeigt die Inkrementierung der drei Xylol-Isomere. Die drei Xylol-Isomere setzen sich aus vier aromatischen ACH-Gruppen (weiß) und zwei aromatischen ACCH₃-Gruppen (grau) zusammen. Bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten für alle drei Moleküle erhält man identische Werte, da die intramolekulare Anordnung der ACCH₃-Gruppen bei Modified UNIFAC (Dortmund) nicht berücksichtigt wird.

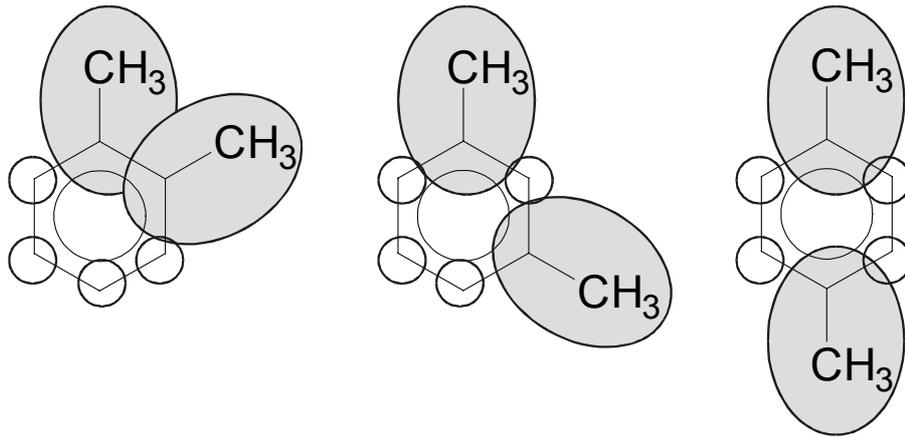


Abb. 3.3 Inkrementierung von o-, m- und p-Xylol

Eine Möglichkeit der Berücksichtigung von Isomerie- und Nachbargruppeneffekten stellt die Idee der Second-Order Groups von Gani [66, 67] dar. Diese Second-Order Groups liefern die notwendige strukturelle Information. Dieses Prinzip wurde bereits auf die Vorhersage von Reinstoffeigenschaften angewendet.

Neben der Vorausberechnung von Phasengleichgewichten und Exzessgrößen gibt es nach Abbildung 3.4 noch viele weitere Anwendungsgebiete der Gruppenbeitragsmethoden.

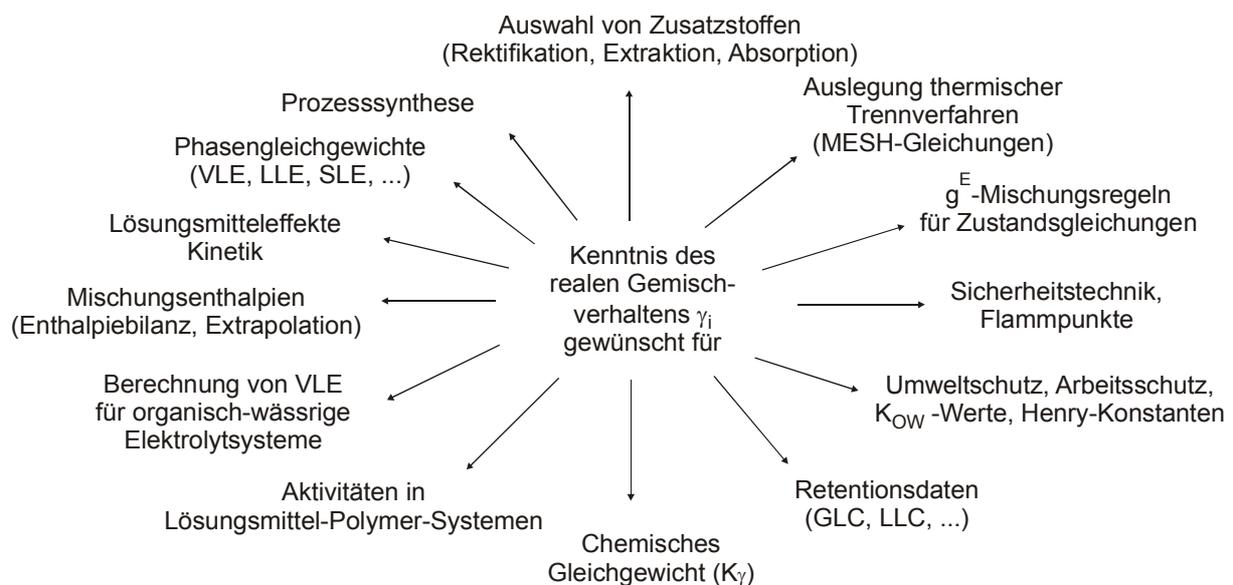


Abb. 3.4 Anwendungsgebiete der Gruppenbeitragsmethoden.

In den folgenden Abschnitten werden die Gruppenbeitragsmethoden vom UNIFAC-Typ und ASOG näher erläutert.

3.3.1 UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficient)

Die UNIFAC-Methode (1975) von Fredenslund, Jones und Prausnitz [4] basiert auf der UNIQUAC-Gleichung von Abrams und Prausnitz [24]. Der Aktivitätskoeffizient wird wie bei UNIQUAC in Form von zwei Termen dargestellt:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (3.31)$$

Der kombinatorische Anteil $\ln \gamma_i^C$ wurde unverändert aus dem UNIQUAC-Modell übernommen und wird in der Literatur als Stavernmann-Guggenheim-Term [68] bezeichnet. Dieser Anteil ist unabhängig von der Temperatur und berücksichtigt die entropischen Beiträge, die von der Form und der Größe der Moleküle abhängig sind:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (3.32)$$

wobei
$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.33)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.34)$$

Zur Berechnung des Verhältnisses von Volumen- zu Molanteil der Komponente i (V_i) und des Verhältnisses von Oberflächen- zu Molanteil der Komponente i (F_i) werden die relativen van der Waalsschen Größen r_i und q_i benötigt. Diese sind aus den relativen van der Waalsschen Gruppenvolumina R_k und -oberflächen Q_k berechenbar, die aus Röntgenstrukturdaten gewonnen werden. Die tabellierten Werte finden sich bei Bondi [69].

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (3.35)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k, \quad (3.36)$$

wobei $v_k^{(i)}$ die Anzahl der Strukturgruppen vom Typ k im Molekül i ist.

Der Restanteil $\ln \gamma_i^R$ ist temperaturabhängig und berücksichtigt die Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen, d.h. den enthalpischen Beitrag.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3.37)$$

Der Restanteil wird additiv aus den verschiedenen Gruppenaktivitätskoeffizienten Γ_k berechnet. Γ_k und $\Gamma_k^{(i)}$ sind die Gruppenaktivitätskoeffizienten in der Mischung bzw. im reinen Stoff. Die Konzentrationsabhängigkeit des Restanteils ist analog der UNIQUAC-Gleichung wie folgt definiert:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (3.38)$$

Der Oberflächenanteil Θ_m und der Molanteil X_m der Gruppe m wird folgendermaßen berechnet:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (3.39)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} X_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} X_j} \quad (3.40)$$

Der Parameter Ψ_{nm} enthält die Gruppenwechselwirkungsparameter a_{nm} zwischen den Gruppen n und m .

$$\Psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (3.41)$$

Für jede Hauptgruppenkombination werden zwei Wechselwirkungsparameter (a_{nm} und a_{mn}) an experimentelle Phasengleichgewichtsdaten angepasst [70]. Für UNIFAC werden ausschließlich Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞) verwendet. Die Wechselwirkungsparameter zwischen den Untergruppen einer Hauptgruppe sind definitionsgemäß gleich Null.

Aufgrund der ständig wachsenden Datenbasis besteht die Möglichkeit stets neue Parameter zu optimieren. Dafür steht mit der Dortmunder Datenbank (DDB) die weltweit größte Sammlung von Gemischdaten zur Verfügung.

Da die UNIFAC-Methode auch in Gruppenbeitragszustandsgleichungen wie PSRK (Predictive-Soave-Redlich-Kwong) [71-74] Verwendung findet, wird diese Methode ständig erweitert. Im PSRK-Modell wird der Parameter a für die attraktiven Wechselwirkungen mit einer g^E -Mischungsregel berechnet, wobei der Aktivitätskoeffizient mit UNIFAC bestimmt wird.

3.3.2 Modified UNIFAC (Dortmund)

Nach Weidlich [5, 75] und Schiller [47] liegen die Schwächen der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC in der unzureichenden Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞) und in der mangelhaften Wiedergabe der Mischungsenthalpien (h^E). Auch werden bei dieser Methode häufig Systeme schlecht beschrieben, die unterschiedlich große Moleküle beinhalten (\rightarrow asymmetrische Systeme).

Deshalb haben Kikic et al. [76] zur besseren Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung einen veränderten Quotienten V_i' im kombinatorischen Term vorgeschlagen.

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad (3.42)$$

Der modifizierte Quotient V_i' lautet:

$$V_i' = \frac{r_i^{\frac{2}{3}}}{\sum_j r_j^{\frac{2}{3}} x_j} \quad (3.43)$$

Weidlich [5, 75] ermittelte dagegen einen Wert von $\frac{3}{4}$ für den Exponenten im Quotienten:

$$V_i' = \frac{r_i^{\frac{3}{4}}}{\sum_j r_j^{\frac{3}{4}} x_j} \quad (3.44)$$

Dieser Term wurde auch in Modified UNIFAC (Dortmund) übernommen. Des Weiteren wurde Gleichung (3.41) bei Modified UNIFAC (Dortmund) durch folgende Gleichung ersetzt:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{(a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2)}{T}\right) \quad (3.45)$$

Hiermit beinhaltet der Restanteil temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter, durch die die Beschreibung der Exzessenthalpie erheblich verbessert wurde. Dementsprechend eignen sich Exzessenthalpien besonders gut zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung (3.26) beschrieben.

Die Anpassung der Wechselwirkungsparameter erfolgt bei Modified UNIFAC (Dortmund) im Vergleich zu UNIFAC nicht nur an Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte (VLE) und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞ , ACT), sondern es können noch weitere Arten von thermodynamischen Daten mit einfließen:

- Exzessenthalpien (h^E , HE)
- Exzesswärmekapazitäten (c_p^E , CPE)
- Flüssig-Flüssig- Phasengleichgewichte (LLE)
- Fest-Flüssig- Phasengleichgewichte eutektischer Systeme (SLE)
- Azeotrope Daten (AZD)

Neben den Wechselwirkungsparametern können auch Werte der relativen van der Waalsschen Gruppenvolumina R_k und Gruppenoberflächen Q_k bei der Ermittlung der Basisparameter mit angepasst werden, was ebenso zur Verbesserung der Vorhersagequalität beiträgt. Die aus Röntgenstrukturdaten ermittelten Werte dienen dabei als Startwerte für die Anpassung. Auch die differenzierte Art der Inkrementierung hat eine bessere Beschreibung thermodynamischer Daten zur Folge. So ist z.B. die aliphatische Alkohol-Hauptgruppe bei Modified UNIFAC (Dortmund)

in die Untergruppen primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole unterteilt, bei UNIFAC existiert nur die eine OH-Gruppe. Ein weiteres Beispiel ist die Aufspaltung der Alkane in eine acyclische und eine cyclische Hauptgruppe bei Modified UNIFAC (Dortmund). Dies ermöglicht die Beschreibung der auftretenden Mischungswärmen zwischen cyclischen und acyclischen Alkanen [28, 77].

Durch die Veränderungen bei Modified UNIFAC (Dortmund) konnte die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten verbessert werden. Dies wird durch die Einbeziehung von h^E -Daten ($T \leq 413.15$ K) und SLE-Daten ($T \leq 273.15$ K) unterstützt, welche bei der Parameteranpassung als Stützstellen bei hohen (h^E -Daten) und niedrigen Temperaturen (SLE-Daten) dienen [78]. Am Lehrstuhl für Technische Chemie in Oldenburg werden deshalb gezielt h^E - und SLE-Messungen durchgeführt.

Aufgrund der zuverlässigen Vorhersage von Phasengleichgewichten bzw. Exzessgrößen wurden die Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund) in ihrem Anwendungsgebiet ständig weiterentwickelt [70, 79-90].

Auch wurde das UNIFAC-Modell mit der Beschreibung des Gemischverhaltens von Elektrolyten (LIFAC [91]) und von überkritischen Komponenten (PSRK) verbunden.

3.3.3 Modified UNIFAC (Lyngby)

Fast zeitgleich mit Modified UNIFAC (Dortmund) wurde in Dänemark von Larsen [62] ein modifiziertes UNIFAC-Modell vorgestellt: Modified UNIFAC (Lyngby).

Larsen übernahm den veränderten Term für den Quotienten V_i^c (Gl. 3.43) von Kikic et al.. Anstelle des Stavermann-Guggenheim-Terms wurde folgender Ausdruck für den kombinatorischen Teil verwendet:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i^c + \ln V_i^c \quad (3.46)$$

Der Gruppenwechselwirkungsparameter a_{nm} aus Gl. 3.41 wird durch folgende temperaturabhängige Funktion beschrieben:

$$a_{nm} = a_{nm,1} + a_{nm,2}(T - T_0) + a_{nm,3} \left(T \ln \frac{T_0}{T} + T - T_0 \right) \quad (3.47)$$

wobei als Referenztemperatur T_0 298.15 K gewählt wurde.

Für die Anpassung von Wechselwirkungsparametern des Modified UNIFAC (Lyngby)-Modells wurden VLE, h^E - und LLE-Daten verwendet.

3.3.4 Weitere UNIFAC-Typen

- Das UNIFAC-LLE-Modell von Magnussen et al. [92] wurde speziell für die Vorhersage von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (LLE) entwickelt. Dabei werden die Wechselwirkungsparameter nur an LLE-Daten unter Verwendung des original UNIFAC-Modells gefittet.
- Das UNIFAC- γ^∞ -Modell von Bastos et al. [93] wurde speziell für die Vorhersage von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞) entwickelt. Dieses Modell benutzt den kombinatorischen Teil, wie er von Kikic et al. vorgeschlagen wird. Der Restanteil dieses Modells hat die gleiche Form wie das original UNIFAC-Modell. Die Wechselwirkungsparameter werden nur an γ^∞ -Daten gefittet.
- Das Modified UNIFAC-Modell von Hooper et al. [94] wurde speziell für die Vorhersage von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten (LLE) von Wasser/Alkan(derivate)-Systemen entwickelt. Dieses Modell benutzt den kombinatorischen Teil von Modified UNIFAC (Lyngby) und den Restanteil von original UNIFAC mit einer temperaturabhängigen Funktion.

3.3.5 ASOG

Eine weitere Gruppenbeitragsmethode neben den UNIFAC-Methoden stellt die ASOG-Methode (Analytical Solution of Groups) von Derr und Deal [63], Kojima und Tochigi [64] und Tochigi et al. [65] dar.

Der Aktivitätskoeffizient setzt sich wie bei den UNIFAC-Methoden aus zwei Termen zusammen:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{FH}} + \ln \gamma_i^{\text{G}} \quad (3.48)$$

Anstelle des bei den UNIFAC-Typen benutzten Stavermann-Guggenheim-Terms wird im kombinatorischen Teil bei ASOG der Flory-Huggins-Term verwendet.

Dieser Anteil berücksichtigt die Beiträge, die von der Größe der Moleküle abhängig sind:

$$\ln \gamma_i^{\text{FH}} = 1 + \ln \left(v_i^{\text{FH}} / \sum_{j=1}^n x_j v_j^{\text{FH}} \right) - v_i^{\text{FH}} / \sum_{j=1}^n x_j v_j^{\text{FH}} \quad (3.49)$$

v_i^{FH} ist die Anzahl der Atome (ohne Wasserstoffatome) im Molekül i .

Der zweite Term beschreibt den Beitrag der Strukturgruppen k zum realen Verhalten und wird mit Hilfe von Gruppenaktivitätskoeffizienten wie bei den UNIFAC-Modellen formuliert:

$$\ln \gamma_i^{\text{G}} = \sum v_{k,i} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (3.50)$$

$v_{k,i}$ ist gesamte Anzahl der Atome (ohne Wasserstoffatome) in der Strukturgruppe k des Moleküls i . Die in der Regel ganzzahligen Faktoren können auch gebrochene Werte annehmen (z.B. $v_{\text{H}_2\text{O},i} = 1.6$, $v_{\text{CH},i} = 0.8$ und $v_{\text{C},i} = 0.5$). Dadurch wird das besondere Verhalten einiger Gruppen berücksichtigt. Zur Darstellung der Gruppenaktivitätskoeffizienten wird die Wilson-Gleichung benutzt:

$$\ln \Gamma_k = 1 - \ln \left(\sum_l X_l a_{k/l} \right) - \sum_l \left\{ X_l a_{l/k} / \left(\sum_m X_m a_{l/m} \right) \right\} \quad (3.51)$$

wobei der Molanteil X_k der Strukturgruppe k folgendermaßen berechnet wird:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^n x_i v_{k,i}}{\sum_l \sum_{j=1}^n x_j v_{l,j}} \quad (3.52)$$

Der Wilson-Parameter $a_{k/l}$ ist linear temperaturabhängig und wird über die beiden anpassbaren Gruppenwechselwirkungsparameter $m_{k/l}$ und $m_{l/k}$ beschrieben:

$$a_{k/l} = \exp(m_{k/l} + n_{k/l}/T) \quad (a_{k,l} \neq a_{l,k}) \quad (3.53)$$

Die Anpassung der Gruppenwechselwirkungsparameter erfolgt wie bei original UNIFAC nur an Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞).

3.4 Parameteranpassung bei Modified UNIFAC (Dortmund)

Während original UNIFAC in erster Linie für die Beschreibung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten (VLE) entwickelt wurde, soll mit Modified UNIFAC (Dortmund) eine möglichst große Anzahl von thermodynamischen Gemischdaten vorhergesagt werden.

Aus diesem Grunde ist die Einbeziehung vieler unterschiedlicher experimenteller Daten in die Anpassung notwendig. Diese Gemischdaten sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

3.4.1 Datenbasis für die Parameteranpassung

Für die Anpassung von Parametern für Modified UNIFAC (Dortmund) werden bis zu sieben verschiedene Typen thermodynamischer Gemischdaten verwendet. Dadurch wird ein großer Temperaturbereich abgedeckt. Die typischen Temperaturbereiche der Gemischdaten sind in folgender Abbildung gezeigt:

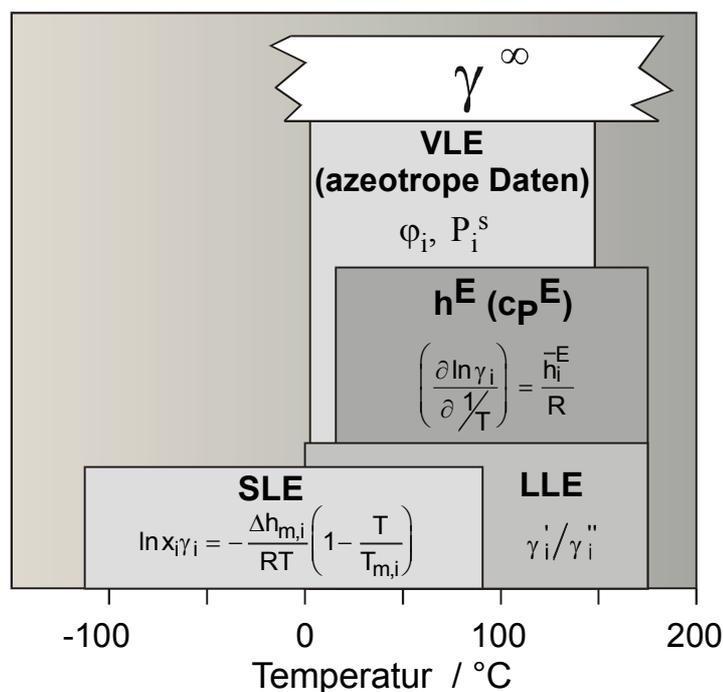


Abb. 3.5 Typische Temperaturbereiche von thermodynamischen Gemischdaten

Den einzelnen Mischdatentypen kommen bei der Anpassung von Wechselwirkungsparametern gesonderte Aufgaben zu. Die verschiedenen Informationen über das Gemischphasenverhalten sind in der folgenden Abbildung aufgelistet:

| Mischdatentyp | | liefert die benötigte Information |
|---------------------------|---|--|
| VLE, Azeotrope Daten | | $\gamma = f(x)$ |
| $H^E (C_P^E)$ | Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial (1/T)} = \frac{\bar{h}_i^E}{R}$ | $\gamma = f(T)$ Stützstellen bei hoher Temperatur |
| γ^∞ | | die einzige zuverlässige Information im verdünnten Bereich und für asymmetrische Systeme |
| SLE (eutektische Systeme) | | Stützstellen bei niedriger Temperatur ($T < 273 \text{ K}$) |
| LLE | | oft die einzige Information für stark reale Systeme |

Abb. 3.6 Datenbasis für die Anpassung von Modified UNIFAC (Dortmund) Parametern

Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (VLE) und azeotrope Daten (AZD)

VLE-Daten und azeotrope Punkte liefern die Information über die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten. Aus diesem Grunde stellen diese die Basis für die Anpassung von Wechselwirkungsparametern dar.

Die Information über azeotrope Punkte ist vor allem dann von Interesse, wenn z.B. Trennhilfsstoffe für die Azeotroprektifikation gesucht werden [95].

Exzessenthalpien (h^E)

Exzessenthalpien geben wertvolle Informationen bei der Anpassung temperaturabhängiger Parameter, da die partielle molare Exzessenthalpie direkt mit der Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten über die Gibbs-Helmholtz-Gleichung verknüpft ist:

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial 1/T} \right)_{P,x} = \frac{\bar{h}_i^E}{R} \quad (3.26)$$

h^E -Daten ($T \leq 413.15$ K) dienen bei der Parameteranpassung als Stützstellen bei hohen Temperaturen [77]. Deshalb werden am Lehrstuhl für Technische Chemie in Oldenburg gezielt h^E -Messungen bei hohen Temperaturen mit einem isothermen Durchflusskalorimeter [96, 97] durchgeführt.

Exzesswärmekapazitäten (c_p^E)

Exzesswärmekapazitäten liefern wiederum die Information über die Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpien:

$$\left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{P,x} = c_p^E \quad (3.54)$$

Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (γ^∞)

γ^∞ -Daten liefern nicht nur die Information über die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten, sondern auch die einzige zuverlässige Information im Bereich sehr geringer Konzentrationen. Dies ist besonders dann von Interesse, wenn letzte Verunreinigungen am Kopf einer Rektifikationskolonne abgetrennt werden müssen.

Des Weiteren sind Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung oft die einzige Information über das Verhalten asymmetrischer Systeme (Gemische mit Verbindungen stark unterschiedlicher Größe).

Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung können mit Hilfe der Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) [98] oder der Dilutor-Technik [99] gemessen werden.

Fest-Flüssig-Gleichgewichte eutektischer Systeme (SLE)

Fest-Flüssig-Gleichgewichte dienen als Stützstellen bei tiefen Temperaturen ($T < 273$ K). Eine einfache Gleichung liefert dabei eine Beziehung zwischen Löslichkeit x_i , Systemtemperatur T und Aktivitätskoeffizient γ_i , wenn die Schmelztemperatur $T_{m,i}$ und -enthalpie $\Delta h_{m,i}$ der Komponente i bekannt sind:

$$\ln x_i^L \gamma_i^L = -\frac{\Delta h_{m,i}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{m,i}} \right) \quad (3.55)$$

Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte (LLE)

In Fällen sehr geringer Mischbarkeit stellen Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte oft die einzige Information für stark reale Systeme dar (z.B. Aromaten mit Wasser).

Die zuverlässige Beschreibung von LLE ist eine sehr schwierige Aufgabe sowohl für g^E -Modelle als auch Gruppenbeitragsmethoden, da der Aktivitätskoeffizient nicht wie bei VLE und SLE nur eine Korrekturgröße darstellt, sondern quantitativ die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des LLE beschreibt:

$$x_i' \gamma_i' = x_i'' \gamma_i'' \quad (3.56)$$

Kleine Abweichungen bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten können große Abweichungen bei der Bestimmung der Phasenzusammensetzung und Verteilungskoeffizienten hervorrufen. Durch die Verwendung von LLE bei der Anpassung kann die simultane Beschreibung von VLE und LLE erheblich verbessert werden.

3.4.2 Vorbereitung der Parameteranpassung

Der Ablauf der Parameteranpassung wird über das Programm NINP (NEMA-Inputgenerator) von Deliqué [100] gesteuert. Die einzelnen Programme und Dateien, die durch NINP gesteuert bzw. aufgerufen werden, sind im Folgenden Flussdiagramm dargestellt:

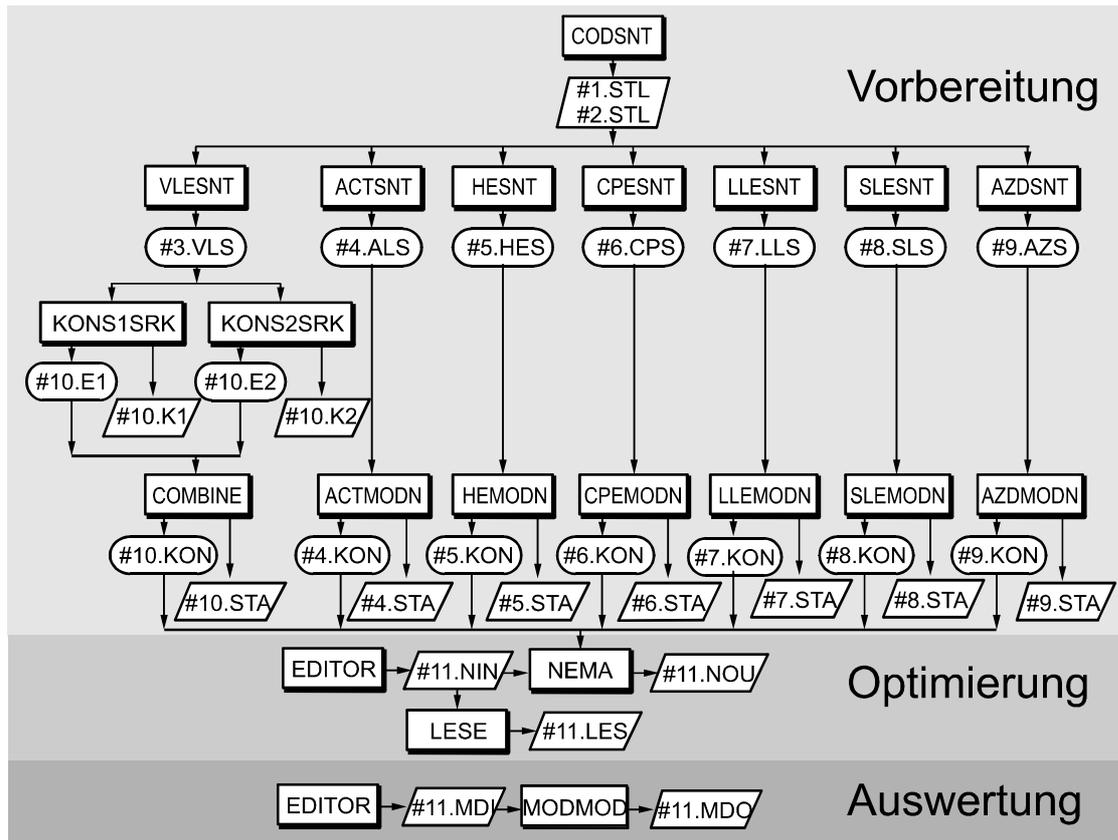


Abb. 3.7 Flussdiagramm der Parameteranpassung bei Modified UNIFAC (Dortmund)

Die gesamte Parameteranpassung lässt sich nach dieser Abbildung in drei Teile unterteilen:

- Vorbereitung
- Optimierung
- Auswertung

wobei die Vorbereitung, in der unter anderem die Datenbewertung und -reduktion erfolgt, den größten Teil der Arbeit bei der Parameteranpassung darstellt.

Eine schematische Darstellung der Vorgehensweise bei der Parameteroptimierung ist in folgender Abbildung gezeigt:

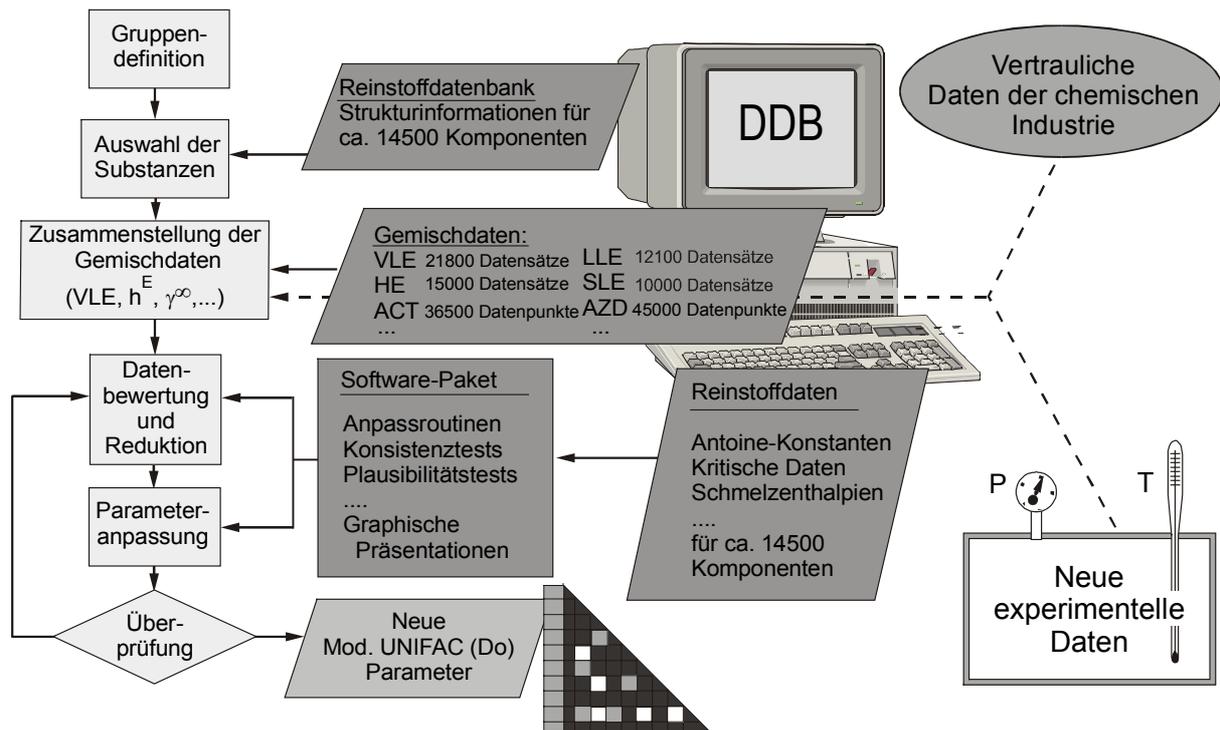


Abb. 3.8 Schematischer Ablauf der Parameteranpassung bei Modified UNIFAC (Dortmund)

Anhand dieses Schemas soll der Ablauf der Parameteranpassung bei Modified UNIFAC (Dortmund) näher erläutert werden:

Gruppendefinition

Der Definition von Strukturgruppen muss bei der Einführung neuer Hauptgruppen besonderes Interesse gewidmet werden.

Die Anzahl der Strukturgruppen sollte möglichst gering sein, es müssen jedoch signifikante Effekte der Molekülstruktur auf das Verhalten von Mischungen berücksichtigt werden.

In den Arbeiten von Wu und Sandler [101, 102] wurde auf der Basis von quantenmechanischen ab initio-Molekülorbitalberechnungen an einzelnen Molekülen gezeigt, dass es für die Definition von Strukturgruppen einfache Grundprinzipien gibt:

- Die Geometrie einer funktionellen Gruppe (z.B. Bindungswinkel) sollte unabhängig von dem Molekül sein, in dem sich die Gruppe befindet
- Jedes Atom in einer funktionellen Gruppe sollte annähernd die gleiche Ladung in allen Molekülen besitzen, die diese Gruppe enthalten. Die gesamte funktionelle Gruppe sollte annähernd elektroneutral sein.
- Jede funktionelle Gruppe sollte die kleinste elektroneutrale Einheit sein, in die ein Molekül aufgeteilt werden kann.

Jedoch muss in der Praxis ein Kompromiss zwischen der genauen Einhaltung dieser Regeln und einer möglichst flexiblen Unterteilung in Strukturgruppen gefunden werden. Dies soll im Folgenden anhand der Moleküle 2-Pyrrolidon und Cyclohexan gezeigt werden.

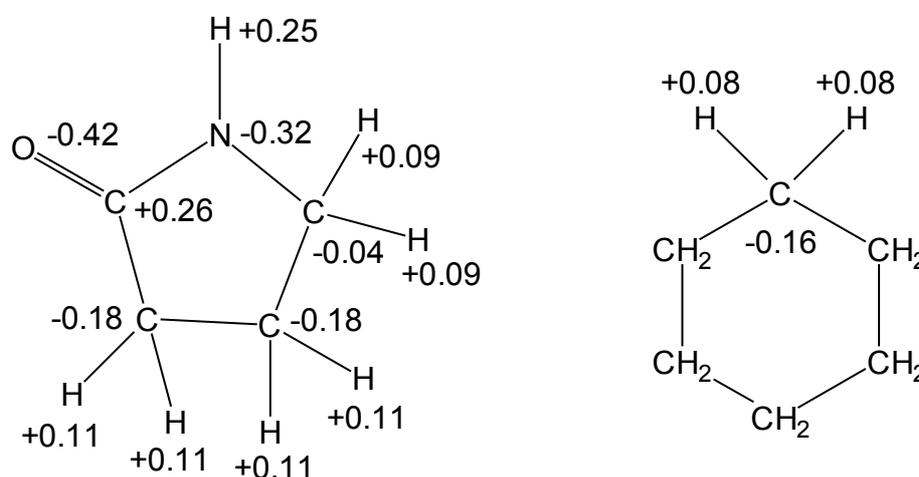


Abb. 3.9 Teilladungen der Atome in Molekülen 2-Pyrrolidon und Cyclohexan

Die Berechnung der Teilladungen der Atome in den beiden Molekülen wurde mit semiempirischen Methoden des Programms Hyperchem 6.03 durchgeführt. Aufgrund der hohen Elektronegativität des Stickstoffs im 2-Pyrrolidon weist die direkt benachbarte cyclische Methylengruppe eine andere Partialladung auf als die beiden anderen cyclischen Methylengruppen. Deswegen wird diese cyclische CH₂-Gruppe nicht wie die bereits existierende normale cyclische Methylengruppe eingestuft, sondern mit in die neue Hauptgruppe cyclische Amide miteinbezogen. So ergibt sich folgende Inkrementierung für 2-Pyrrolidon:

1x cy-CO-NH-CH₂ und 2x cy-CH₂

Nach der Gruppendifinition müssen die entsprechenden Verbindungen einer Substanzklasse inkrementiert werden. Dies kann automatisch erfolgen, wenn genaue Inkrementierungsregeln aufgestellt werden [103].

Auswahl der Substanzen

Nach Angabe der gewünschten Haupt- und Untergruppen wird mit Hilfe des Programms CODSNT die Reinstoffdatenbank nach in Frage kommenden Komponenten durchsucht. Dies geschieht zweimal, also einmal für jede der anzupassenden Hauptgruppen n und m , zwischen denen Parameter angepasst werden sollen. Nach Ablauf des Programms werden zwei *.STL-Dateien mit den Komponentennummern der Dortmundener Datenbank erzeugt.

Zusammenstellung der Gemischdaten

Die *.STL-Dateien dienen den nun folgenden Schnittprogrammen (***SNT) als Eingabedateien. Die Schnittprogramme durchsuchen die entsprechenden Gemischdatenbanken nach in Frage kommenden Datensätzen. Bei den Dampf-Flüssig-Gleichgewichten (VLE) wird eine Randbedingung so gewählt, dass im Regelfall nur binäre Gemische bei einem Gesamtdruck von $P < 5000$ Torr zugelassen werden. Im Fall der Revision der Frigensubmatrix wurde dieses Kriterium auf 50000 Torr heraufgesetzt, wie später gezeigt wird. Jedes Suchprogramm liefert eine unformatierte Schnittdatei mit den experimentellen Daten.

Datenbewertung und -reduktion

Jetzt muss die Datenbasis vom Anwender überprüft und selektiert werden, denn die Qualität der Parameter und daraus resultierend die Verlässlichkeit der Vorausberechnung thermodynamischer Eigenschaften hängt in entscheidendem Maße von der verwendeten Datenbasis ab.

Die VLE-Daten können durch Konsistenztests daraufhin überprüft werden, ob sie thermodynamisch konsistent sind. Diese Tests greifen direkt oder indirekt auf die Gibbs-Duhem-Gleichung zurück. Ein direkt auf dieser Gleichung beruhender Test ist der Flächentest von Redlich-Kister [104] und Herington [105, 106]. Ein indirekt auf der Gibbs-Duhem-Gleichung beruhender Test ist der Punkt-Test von Van Ness et al. [107] in der Version von Fredenslund et al. [108].

Beim Flächentest erfolgt eine Auftragung von γ_1/γ_2 als Funktion von x_1 . Dies erlaubt eine graphische Überprüfung der thermodynamischen Konsistenz. Der Punkt-Test gibt eine Abschätzung über die Streuung der experimentellen Datenpunkte.

Bei folgenden Datentypen (ISO 1-5) sind die Konsistenztests durchführbar:

| ISO-Typ | Variable Messgrößen | Konstante Messgrößen | Flächentest Möglich | Punkt-Test möglich |
|---------|------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------|
| ISO 1 | x,y,P | T | Ja | Ja |
| ISO 2 | x,y,T | P | Ja | Ja |
| ISO 3 | x,P | T | Nein | Ja |
| ISO 4 | x,T | P | Nein | Ja |
| ISO 5 | x,y | T | Ja | Nein |

Tab. 3.2 Verschiedene VLE-ISO-Typen und ihre Messgrößen

Während die Beurteilung der VLE-Daten mit Hilfe der beiden Konsistenztests quantitativ fassbar ist, können für die Anpassung ungeeignete Systeme der übrigen sechs Datentypen (γ^∞ , h^E , c_p^E , LLE, SLE, AZD) nur durch sogenannte Plausibilitätstests erkannt werden. Hier ist die Erfahrung des Anwenders gefragt. Dabei werden Plausibilitätstests verwendet, bei denen mehrere Datensätze des gleichen Systems bei verschiedenen Systemzuständen verglichen werden. So werden sichtbare Ausreißer festgestellt und bei der Anpassung nicht berücksichtigt. Als Basis für die Durchführung von Plausibilitätstests sollte eine ausreichende Anzahl an thermodynamischen Gemischdaten vorhanden sein.

Für das System Chloroform + Tetrachlormethan sind in Abbildung 3.10 h^E -Datensätze bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

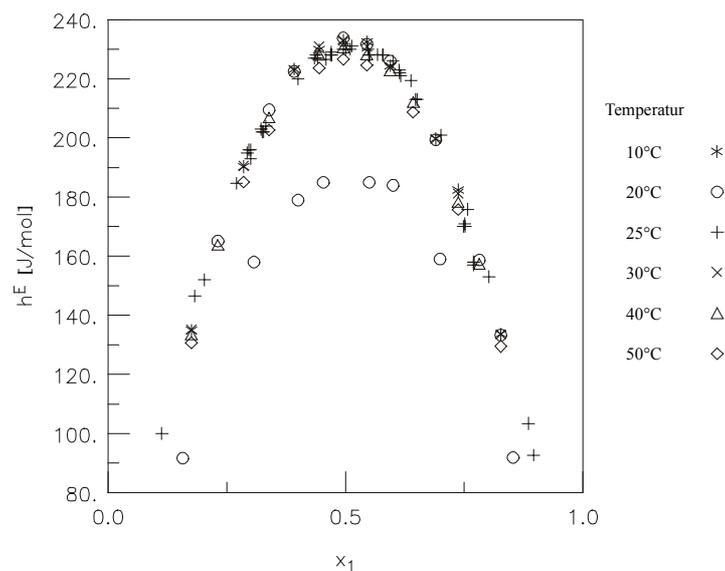


Abb. 3.10 Plausibilitätstest am Beispiel von 6 Datensätzen für die Exzessenthalpien des Systems Chloroform (1) + Tetrachlormethan (2).

Bei einer Plausibilitätsprüfung des obigen Systems stellt man fest, dass die Temperaturabhängigkeit der Exzessenthalpie sehr gering ist. Der Datensatz bei 20°C kann als Ausreißer betrachtet werden. Daher sollte dieser Datensatz bei der Anpassung nicht verwendet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Grenzaktivitätskoeffizienten γ_i^∞ eines Systems lässt sich durch einen Vergleich der Steigung der γ_i^∞ mit den entsprechenden Exzessenthalpien überprüfen, da zwischen $\gamma_i^\infty(T)$ und $\bar{h}_i^{E,\infty}$ die bereits in Kapitel 2.3.2.4 erläuterte Beziehung erfüllt sein muss.

Im Anschluss wird die Datenreduktion mit Hilfe des Programms COMBINE und der entsprechenden ***MOD-Programme durchgeführt.

Mit dem Programm COMBINE wird der Ausschluss inkonsistenter VLE-Datensätze ermöglicht. Die ***MODN-Programme bereiten die Datensätze für die Optimieroutine NEMA auf.

Die Programme HEMODN und CPEMODN reduzieren jeden h^E - bzw. c_p^E -Datensatz auf maximal sechs Datenpunkte, die gleichmäßig über den gesamten Konzentrationsbereich verteilt sind. Des Weiteren können mit dem Programm HEMODN experimentelle Datenpunkte, die eine Mischungslücke beschreiben, und Werte unterhalb von 10 J/mol ausgeschlossen werden, da Systeme mit kleinen Exzessenthalpien trotz kleiner absoluter Abweichungen relativ große Abweichungen in der Zielfunktion bewirken.

Das Programm ACTMODN fasst γ_i^∞ -Werte gleicher Komponenten zu Datensätzen zusammen und bildet einen Mittelwert aus den Grenzaktivitätskoeffizienten.

Das Programm SLEMODN berechnet Aktivitätskoeffizienten einer Komponente in der flüssigen Phase bei gegebener Konzentration und Temperatur und reduziert die SLE-Daten eutektischer Systeme auf maximal acht gleichmäßig verteilte Punkte.

Aus LLE-Daten können nicht direkt Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Die für die Anpassung nötigen Aktivitätskoeffizienten werden bestimmt, indem an die experimentellen LLE-Daten Parameter eines g^E -Modells (UNIQUAC, NRTL) angepasst werden. Dann können die γ_i -Werte mit Hilfe des gewählten g^E -Modells bestimmt werden. Das Programm LLEMODN fasst die verschiedenen binären LLE-Systeme zusammen und wählt bei jedem System vier Punkte bei verschiedenen Temperaturen pro Phase heraus.

Mit dem Programm AZDMODN werden azeotrope Daten, die wie VLE-Daten behandelt werden, in die Anpassung mit einbezogen.

Des Weiteren ist bei der Anpassung auf eine gleichmäßige Verteilung der Anzahl der Datensätze verschiedener Systeme zu achten, so dass nicht ein System übergewichtet wird.

Durch die Datenreduktion wird eine Gleichgewichtung von Datensätzen mit unterschiedlich vielen Datenpunkten gewährleistet. Gleichzeitig wird dadurch die Rechenzeit erheblich verkürzt. Des Weiteren werden die experimentellen Daten in entsprechende Aktivitätskoeffizienten umgerechnet, da diese eine günstige Größe für die Zielfunktion bei der Anpassung darstellen.

3.4.3 Parameteranpassung

Die Parameteroptimierung bei Mod. UNIFAC (Do) stellt ein mehrdimensionales Optimierproblem dar, bei dem bis zu sechs Gruppenwechselwirkungsparameter (a_{nm} , a_{mn} , b_{nm} , b_{mn} , c_{nm} und c_{mn}) sowie die van der Waalsschen Oberflächen- und Volumenparameter R_k und Q_k bei der Anpassung der Basisparameter der verwendeten Untergruppen gleichzeitig optimiert werden können. Ziel der Optimierung ist es, das Minimum der Zielfunktion F zu ermitteln.

$$F(a_{nm}, a_{mn}, b_{nm}, b_{mn}, c_{nm}, c_{mn}, R_k, Q_k) = \text{Minimum} \quad (3.57)$$

F stellt ein Maß für die Summe der Abweichungen zwischen experimentellen und mit Modified UNIFAC (Dortmund) berechneten Daten der verschiedenen Datentypen dar.

$$F = \sum \Delta VLE + \sum \Delta \gamma^\infty + \sum \Delta h^E + \sum \Delta c_p^E + \sum \Delta LLE + \sum \Delta SLE + \sum \Delta AZD \quad (3.58)$$

Im Folgenden wird gezeigt, wie die Abweichungen für die einzelnen Datentypen ermittelt werden.

Bei dem ersten Summanden $\sum \Delta VLE$ ist es notwendig, dass die Abweichungen der VLE-Daten jeweils nach ISO-Typ unterschieden werden (vgl. Tabelle 3.2).

Für die verschiedenen VLE-ISO-Typen werden die Beiträge zum Zielfunktionswert mit verschiedenen Gleichungen berechnet.

$$[\text{ISO 1,2}] \quad \Delta VLE = \frac{1}{n_w \cdot n_k} \sum_{k=1}^{n_w} \sum_{i=1}^{n_k} \left(g_{VLE} \frac{\gamma_{ik} - \gamma_{ik,ber}}{\gamma_{ik}} \right)^2 \quad (3.59)$$

$$[\text{ISO 3,4}] \quad \Delta VLE = \frac{1}{n_w} \sum_{k=1}^{n_w} \left(g_{VLE} \frac{P_k - P_{k,ber}}{P_k} \right)^2 \quad (3.60)$$

$$[\text{ISO 5}] \quad \Delta \text{VLE} = \frac{1}{n_w \cdot n_k} \sum_{k=1}^{n_w} \sum_{i=1}^{n_k} \left(g_{\text{VLE}} \frac{K_{ik} - K_{ik,\text{ber}}}{K_{ik}} \right)^2 \quad (3.61)$$

Den Zusammenhang von P bzw. K mit dem Aktivitätskoeffizienten γ_i stellen nachfolgende Gleichungen her.

$$P_{\text{ber}} = \sum x_i \gamma_i \frac{f_i^0}{\varphi_i^{\text{V}}} \quad (3.62)$$

$$K_{i,\text{ber}} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i f_i^0}{\varphi_i^{\text{V}} P_{\text{ber}}} \quad (3.63)$$

Das Verhältnis von $f_i^0 / \varphi_i^{\text{V}}$ wird bereits bei der Durchführung der Konsistenztests berechnet und im weiteren als konstant angesehen.

Bei den übrigen Datentypen wird der Beitrag zur Zielfunktion wie folgt berechnet:

$$\Delta \gamma^\infty = \frac{1}{n_w} \sum_{k=1}^{n_w} \left(g_{\gamma^\infty} \frac{\gamma_k^\infty - \gamma_{k,\text{ber}}^\infty}{\gamma_k^\infty} \right)^2 \quad (3.64)$$

$$\Delta h^{\text{E}} = \frac{1}{n_w} \sum_{k=1}^{n_w} \left(g_{h^{\text{E}}} \frac{h_k^{\text{E}} - h_{k,\text{ber}}^{\text{E}}}{h_k^{\text{E}}} \right)^2 \quad (3.65)$$

$$\Delta c_{\text{P}}^{\text{E}} = \frac{1}{n_w} \sum_{k=1}^{n_w} \left(g_{c_{\text{P}}^{\text{E}}} \frac{c_{\text{P},k}^{\text{E}} - c_{\text{P},k,\text{ber}}^{\text{E}}}{c_{\text{P},k}^{\text{E}}} \right)^2 \quad (3.66)$$

$$\Delta \text{LLE} = \frac{1}{n_w \cdot n_k} \sum_{k=1}^{n_w} \sum_{i=1}^{n_k} \left(g_{\text{LLE}} \frac{\gamma_{ik} - \gamma_{ik,\text{ber}}}{\gamma_{ik}} \right)^2 \quad (3.67)$$

$$\Delta \text{SLE} = \frac{1}{n_w} \sum_{k=1}^{n_w} \left(g_{\text{SLE}} \frac{\gamma_k - \gamma_{k,\text{ber}}}{\gamma_k} \right)^2 \quad (3.68)$$

$$\Delta AZD = \frac{1}{n_w \cdot n_k} \sum_{K=1}^{n_w} \sum_{i=1}^{n_k} \left(g_{AZD} \frac{\gamma_{ik} - \gamma_{ik,ber}}{\gamma_{ik}} \right)^2 \quad (3.69)$$

Die Gewichtungsfaktoren g können bei der Anpassung variiert werden, so dass die verschiedenen Datentypen unterschiedlich stark gewichtet werden. Das Ergebnis der Optimierung wird auf diese Weise beeinflusst. Um das Minimum der Zielfunktion F zu finden, werden die Suchmethode nach Simplex-Nelder-Mead [109] und die Marquardt-Methode [110] miteinander kombiniert. Der Simplex-Nelder-Mead-Algorithmus stellt eine stabile Optimieroutine dar, die selbst bei ungünstigen Startwerten das Minimum findet. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass es in der Nähe des Minimums nur schlecht konvergiert. Daher werden beim Erreichen der Abbruchschranken die Ergebnisse des Simplex-Nelder-Mead-Verfahrens als Startwerte für das Marquardt-Verfahren verwendet. Dieser Algorithmus findet das Minimum viel schneller. Bei ungünstigen Startwerten konvergieren jedoch die Iterationen nicht. Eine Kombination dieser beiden Verfahren stellt deshalb eine sehr effektive Optimierstrategie dar. Das Programm NEMA (Nelder-Mead, Marquardt) enthält diese beiden Algorithmen.

Bevor das Programm NEMA jedoch gestartet wird, müssen in der Eingabedatei *.NIN die Randbedingungen wie Schrittweiten, Gewichtungsfaktoren, Abbruchschranken und Systeme, die ausgeschlossen werden sollen, festgelegt werden.

Die Anzahl der Wechselwirkungsparameter (a , $a + b$, $a + b + c$) für eine Gruppenkombination richtet sich in der Regel nach dem Umfang der Exzessenthalpiedaten, die bei der Anpassung vorhanden sind:

- Sind keine h^E -Daten vorhanden, wird nur das temperaturunabhängige Parameterpaar a_{nm}/a_{mn} angepasst
- Stehen h^E -Daten bei mindestens einer Temperatur zur Verfügung, werden Parameter mit linearer Temperaturabhängigkeit angepasst (a_{nm}/a_{mn} und b_{nm}/b_{mn})
- Liegen h^E -Daten eines Systems bei unterschiedlichen Temperaturen vor, wird zusätzlich das Parameterpaar c_{nm}/c_{mn} mit angepasst

Überprüfung

Nach Beendigung der Optimieroutinen erfolgt eine mathematische und graphische Auswertung der Ergebnisse. Für die Darstellung der Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Werten stehen die Programme MODMOD und MODSTAT zur Verfügung. Das Programm UNASLY ermöglicht ein Vergleich der Abweichungen zwischen experimentellen und berech

neten Werten der verschiedenen Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC, Modified UNIFAC (Dortmund), Modified UNIFAC (Lyngby) und ASOG.

Die Randbedingungen werden so lange variiert, bis die Optimierung ein zufriedenstellendes Ergebnis ergibt. Erst dann werden die Wechselwirkungsparameter in die Parametermatrix übernommen.

3.5 Parameteranpassung bei UNIFAC

Da die Wechselwirkungsparameter in original UNIFAC temperaturunabhängig sind

$$\Psi_{nm} = \exp - \frac{a_{nm}}{T} \quad (3.41)$$

werden als Datenbasis für die Anpassung nur Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung verwendet.

Die Auswahl der Substanzen, die Zusammenstellung der Gemischdaten und die Datenbewertung und -reduktion erfolgt analog wie bei Modified UNIFAC (Dortmund).

Das Flussdiagramm für die Parameteranpassung vereinfacht sich somit folgendermaßen:

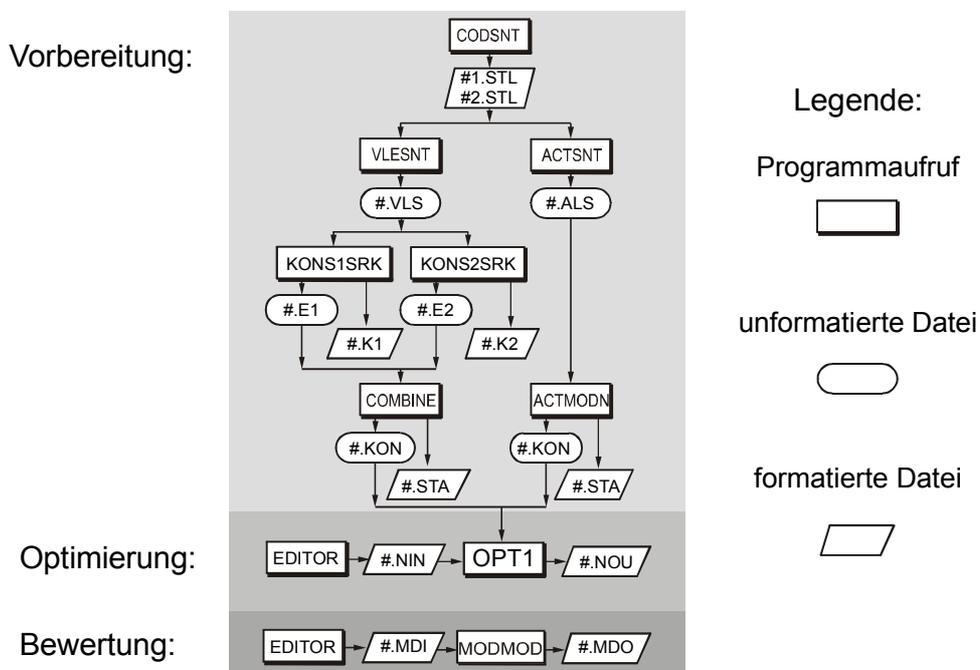


Abb. 3.11 Flussdiagramm der Parameteranpassung bei UNIFAC

Im Unterschied zu Modified UNIFAC (Dortmund) können bei UNIFAC die Gewichtungsfaktoren g_{VLE} für jeden VLE-ISO-Typ einzeln variiert werden. Dadurch ändert sich die Zielfunktion F wie folgt:

$$F = \sum \Delta VLE_{ISO1} + \sum \Delta VLE_{ISO2} + \sum \Delta VLE_{ISO3} + \sum \Delta VLE_{ISO4} + \sum \Delta VLE_{ISO5} + \sum \Delta \gamma^\infty \quad (3.70)$$

Des Weiteren können in der Eingabedatei *.NIN die Randbedingungen wie Schrittweiten, Gewichtungsfaktoren, Abbruchschranken und Systeme, die ausgeschlossen werden sollen, festgelegt werden.

Um das Minimum der Zielfunktion F zu finden, wird nur die Suchmethode nach Simplex-Nelder-Mead verwendet. Zur Optimierung wird das Programm OPT1N eingesetzt.

Die van der Waalsschen Größen R_k und Q_k werden bei UNIFAC nicht mit angepasst. Diese werden direkt aus den tabellierten Werten bei Bondi errechnet.

Nach Beendigung der Optimieroutine erfolgt eine mathematische und graphische Auswertung der Ergebnisse. Hierfür stehen ebenso wie bei der Anpassung von Parametern für Modified UNIFAC (Dortmund) die Programme MODMOD, MODSTAT und UNASLY zur Verfügung.

Die Randbedingungen werden so lange variiert, bis die Optimierung ein zufriedenstellendes Ergebnis ergibt. Erst dann werden die Wechselwirkungsparameter in die Parametermatrix übernommen.

3.6 Weiterentwicklung von Modified UNIFAC (Dortmund)

Die Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) hat sich in den letzten Jahren als Standardmethode zur Abschätzung von Phasengleichgewichten etabliert. Dazu wurde diese Methode in Prozesssimulatoren wie Aspen Plus[®], CHEMCAD[™], Pro/II[®], HYSYS, ... integriert. Um Modified UNIFAC (Dortmund) weiterzuentwickeln, wurde 1996 ein Industriekonsortium zur Revision und Weiterentwicklung dieser Methode gegründet.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten viele Lücken in der Parametermatrix geschlossen und zehn neue Hauptgruppen eingeführt werden. Dazu wurden auf der einen Seite publizierte Daten verwendet und auf der anderen Seite Messungen am Lehrstuhl für Technische Chemie durchgeführt. Durch die Erweiterung der Datenbasis für einige Parameterkombinationen hat sich gezeigt, dass es bei einigen Daten zu großen Abweichungen zwischen experimentellen und vorausgerechneten Daten kommt. In diesen Fällen wurden diese Parametersätze revidiert.

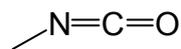
3.7 Ergebnisse der Erweiterung von Modified UNIFAC (Dortmund)

In der Modified UNIFAC (Dortmund)-Parametermatrix wurden zum einen viele Lücken gefüllt, zum anderen wurden zehn neue Hauptgruppen eingeführt. Dadurch wurde die Anwendbarkeit von Modified UNIFAC (Dortmund) in Hinblick auf technisch wichtige Verbindungen erweitert. Es wurden folgende Hauptgruppen eingeführt: Isocyanate, Glykole, Sulfide, Lactame, Lactone, Peroxide, Acetale, mono- und dialkylierte Aniline sowie Furane. Diese Gruppen sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

3.7.1 Hauptgruppe 51 (Isocyanate)

Isocyanate sind wichtige Ausgangsprodukte für die Synthese von Polyurethan. Eine Beschreibung dieser Verbindungen war aber aufgrund der fehlenden Strukturgruppe in Modified UNIFAC (Dortmund) bis jetzt nicht möglich.

Die Hauptgruppe 51 (NCO, Isocyanate) besteht aus folgender Strukturgruppe:



Untergruppe 96 (NCO)

Abb. 3.13 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Isocyanate“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von Toluylendiisocyanat dargestellt:

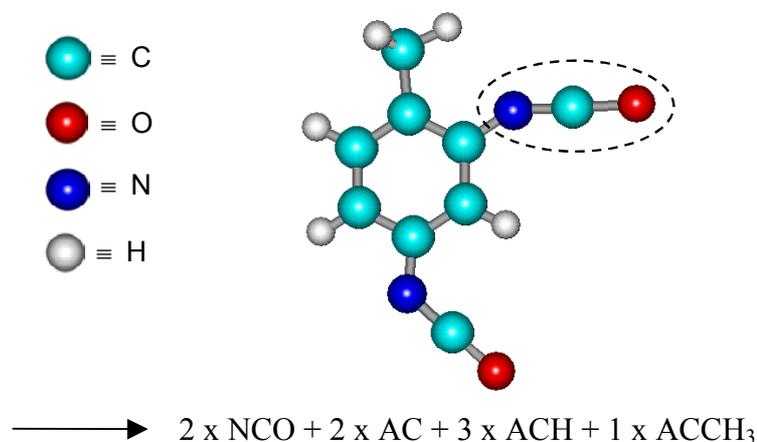


Abb. 3.14 Inkrementierung von Toluylendiisocyanat

Aufgrund der größeren Flexibilität und der geringen Datenbasis bei der Anpassung von Wechselwirkungsparametern für Isocyanate wurde die Untergruppe so gewählt, dass die Isocyanat-Gruppe sowohl an aliphatischen als aromatischen Gerüstgruppen gebunden sein kann.

Die Stoffklasse der Isocyanate lässt sich in zwei Gruppen aufteilen [114]:

- Monofunktionelle Isocyanate (z.B. Methylisocyanate)
- Di- und polyfunktionelle Isocyanate (z.B. Hexamethylen-1,6-diisocyanat (HDI), Toluylendiisocyanat (TDI) und Methandiphenyldiisocyanat (MDI)).

Die monofunktionellen Isocyanate finden Verwendung als Zwischenprodukte in der Produktion von Carbamaten, Insektiziden und Fungiziden.

Die weitaus wichtigeren di- und polyfunktionellen Isocyanate werden als Monomere für die Herstellung von Polyurethanen verwendet. Im Folgenden ist die allgemeine Reaktionsgleichung von Diisocyanaten mit Diolen unter Bildung von Polyurethan gezeigt:

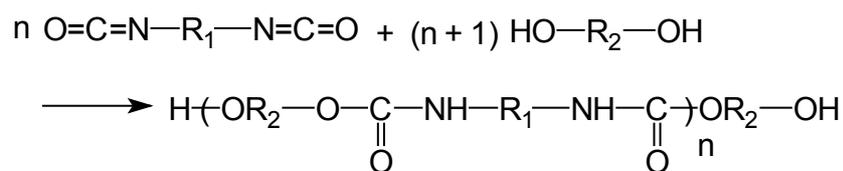


Abb. 3.15 Herstellung von Polyurethan [115]

Polyurethane haben ein weites Anwendungsgebiet:

- Weich- und Hartschäume
- Kunstleder und Kautschuk
- Gewebebeschichtungen
- Farben und Lacke
- Elastomere
- Klebstoffe

Kommerziell werden Isocyanate durch Reaktion von Aminen mit Phosgen hergestellt:

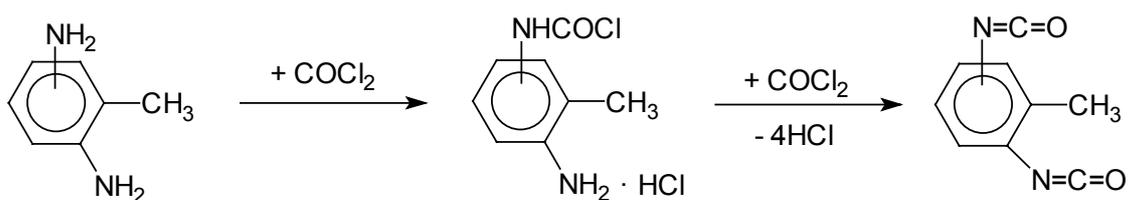


Abb. 3.16 Phosgenierung zum Toluylendiisocyanat (TDI) [115]

Aufgrund der hohen Toxizität von Phosgen wurden auch Versuche unternommen, alternative Routen für die Herstellung von Isocyanaten zu entwickeln, wie das Carbonylierungsverfahren:

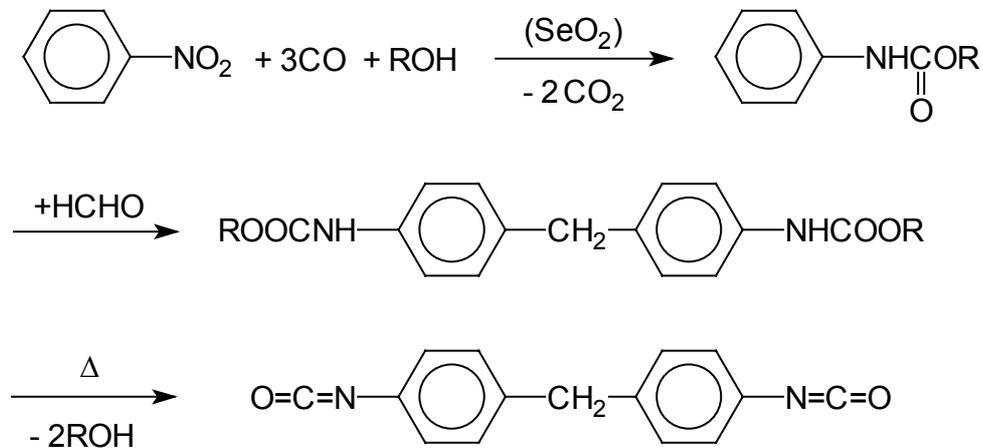


Abb. 3.17 Carbonylierung zum Methandiphenyldiisocyanat (MDI) [115]

Für die Anpassung temperaturabhängiger Parameter wurde neben der Gemischdatenbank der DDB auch auf Publikationen von Ackermann et al. [116] sowie Nölker und Roth [117, 118] zurückgegriffen. Des Weiteren wurden insbesondere für die Anpassung von Systemen mit chlorierten Verbindungen die entsprechenden Exzessenthalpien am Lehrstuhl für Technische der Universität Oldenburg gemessen, da diesen Komponenten eine besondere Bedeutung bei der Herstellung von Isocyanaten zukommt.

Die folgenden Abbildungen zeigen typische Beispiele für die Vorausberechnungen mit den neuen Parametern. Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Gemischdaten.

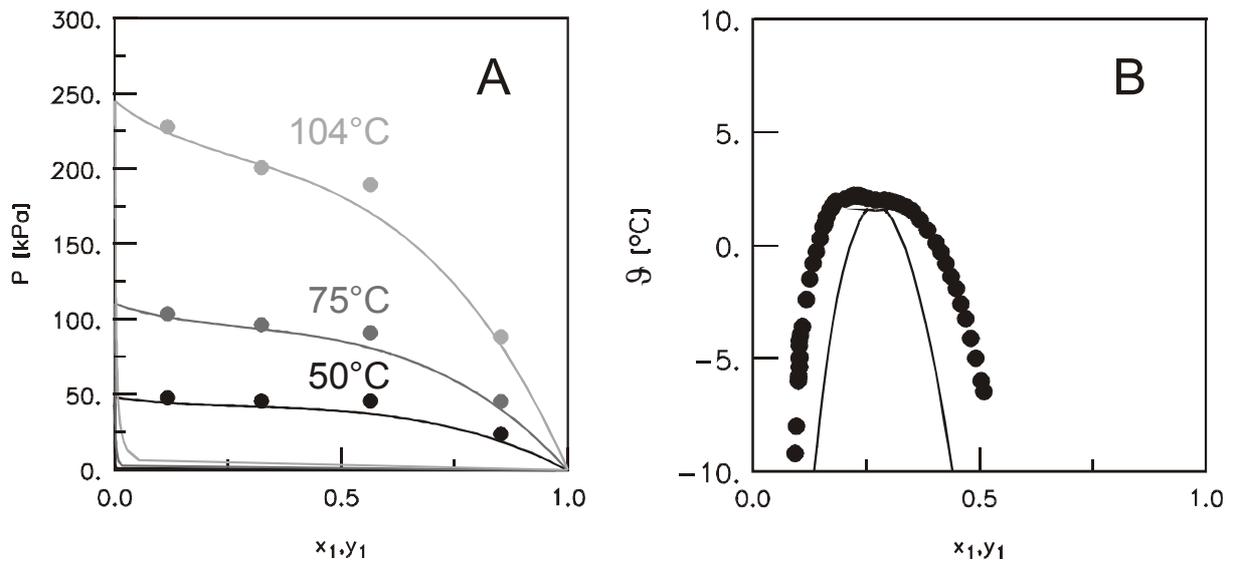


Abb. 3.18 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Hexamethylenediisocyanat (1) + Hexan (2)
A) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte, B) Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht

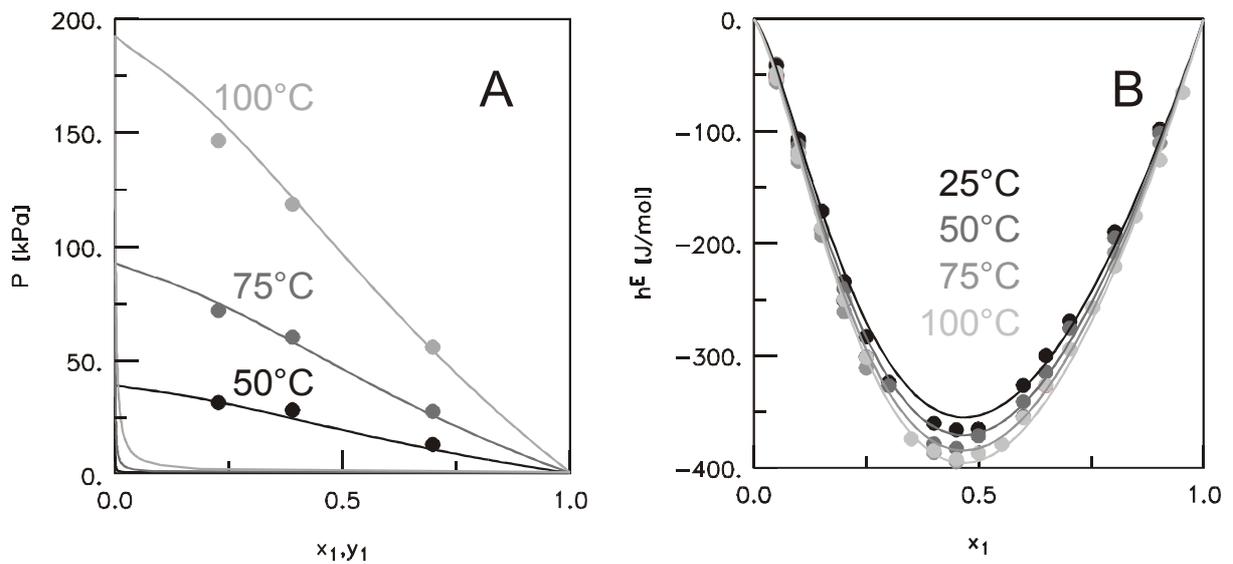


Abb. 3.19 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Hexamethylenediisocyanat (1) + Benzol (2)
A) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte, B) Exzessenthalpien

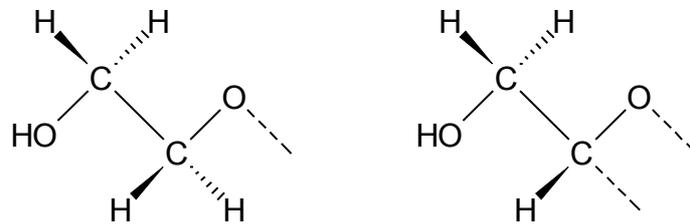
Insgesamt wurden folgende 9 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 51 (NCO) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Ester (CCOO)
- Ether (CH₂O)
- Monochloralkane (CCl)
- Tetrachlormethan (CCl₄)
- Chlorierte Aromaten (ACCl)
- Chloroform (CHCl₃)

3.7.2 Hauptgruppe 60 (Glykole)

Mit der Hauptgruppe 31 (DOH, Ethylenglykol) besteht bereits bei original UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund) die Möglichkeit der Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens von Gemischen mit Ethylenglykol. Des Weiteren ist bei original UNIFAC zur Beschreibung von höheren Glykolen und Glykolmonoalkylethern eine spezielle Hauptgruppe 47 (OCCOH, Glykole) vorhanden. In Modified UNIFAC (Dortmund) wurden diese Verbindungen bis jetzt mit Hilfe der einfachen Ethergruppe (CH₂O) inkrementiert. Aufgrund des starken Proximity-Effekts bei diesen Komponenten ist jedoch eine ausreichende Beschreibung des thermodynamischen Gemischverhaltens unmöglich. Aus diesem Grunde wurde die Anwendungsbreite von Modified UNIFAC (Dortmund) erweitert und eine neue Hauptgruppe 60 (OCCOH, Glykole) zur Beschreibung von Gemischen mit höheren Glykolen und Glykolmonoalkylethern eingeführt.

Die Hauptgruppe 60 (OCCOH, Glykole) ist unterteilt in zwei Strukturgruppen:



Untergruppe 120 (C₂H₅O₂)

Untergruppe 121 (C₂H₄O₂)

Abb. 3.20 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Glykole“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von Diethylenglykol dargestellt:

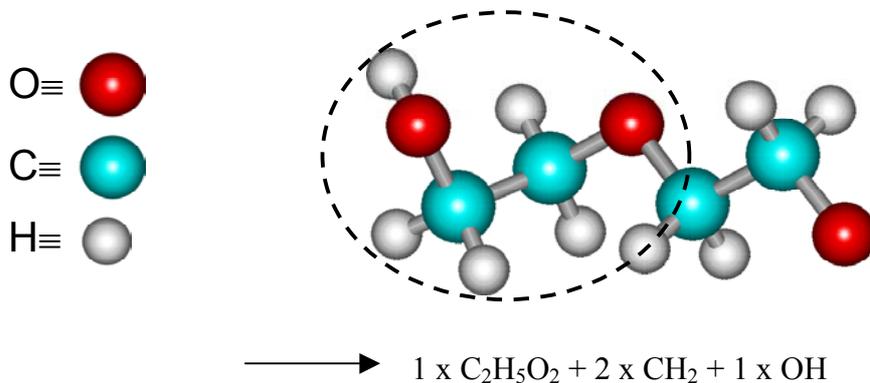


Abb. 3.21 Inkrementierung von Diethylenglykol

Die Glykole haben ein weites Anwendungsgebiet [119]:

- Beschichtungen
- Reinigungsmittel
- und andere Verwendungen als
 - Agrarprodukte
 - Kosmetika
 - Fußbodenreiniger
 - Druckerfarben
 - Leder - und Textilfärbung

In der chemischen Industrie werden die höheren Glykole und Glykolmonoalkylether folgendermaßen hergestellt.

Durch Addition von Wasser an Ethylenoxid entsteht Ethylenglykol:

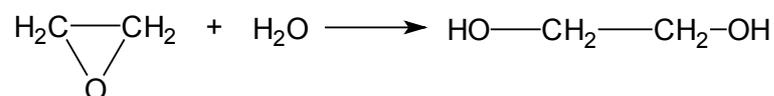


Abb. 3.22 Herstellung von Ethylenglykol [115]

Wird bei der Hydratisierung des Ethylenoxids der Wasseranteil vermindert, so bilden sich stufenweise Di-, Tri- und Polyethylenglykole:

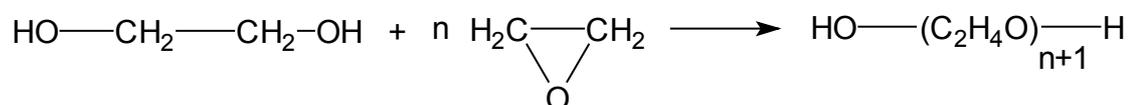


Abb. 3.23 Herstellung von Di-, Tri- und Polyethylenglykol [115]

Durch Umsetzung von Ethylenoxid mit Alkoholen kommt man zu den Glykolmonoalkylethern:

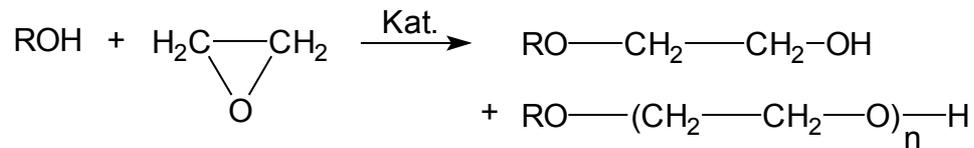


Abb. 3.24 Herstellung von Glykolmonoalkylethern [115]

Die folgenden Abbildungen zeigen die qualitativ gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und vorausgerechneten Gemischdaten mit der neuen Hauptgruppe 60 (OCOOH, Glykole).

Dabei wird ein Vergleich mit der alten Strukturgruppeneinteilung der Glykole vorgenommen. In dieser Einteilung wurden die Glykole mit Hilfe der einfachen Ethergruppe (CH₂O) inkrementiert.

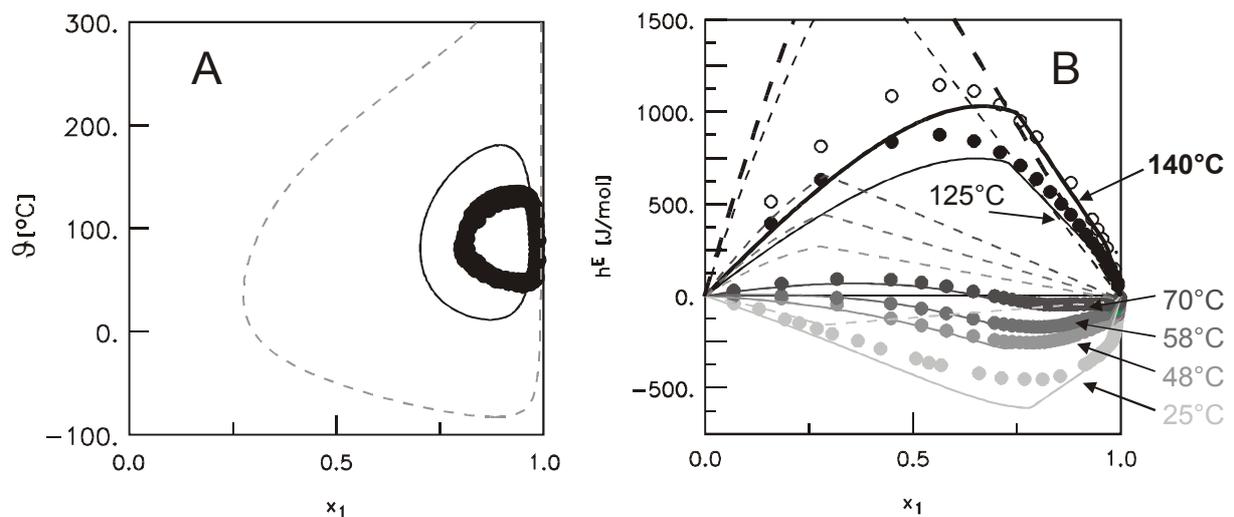


Abb. 3.25a Experimentelle und vorausgerechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Wasser (1) + 2-Butoxy-ethanol (2)

----- (CH₂O) ——— (OCOOH)

A) Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht, B) Exzessenthalpien,

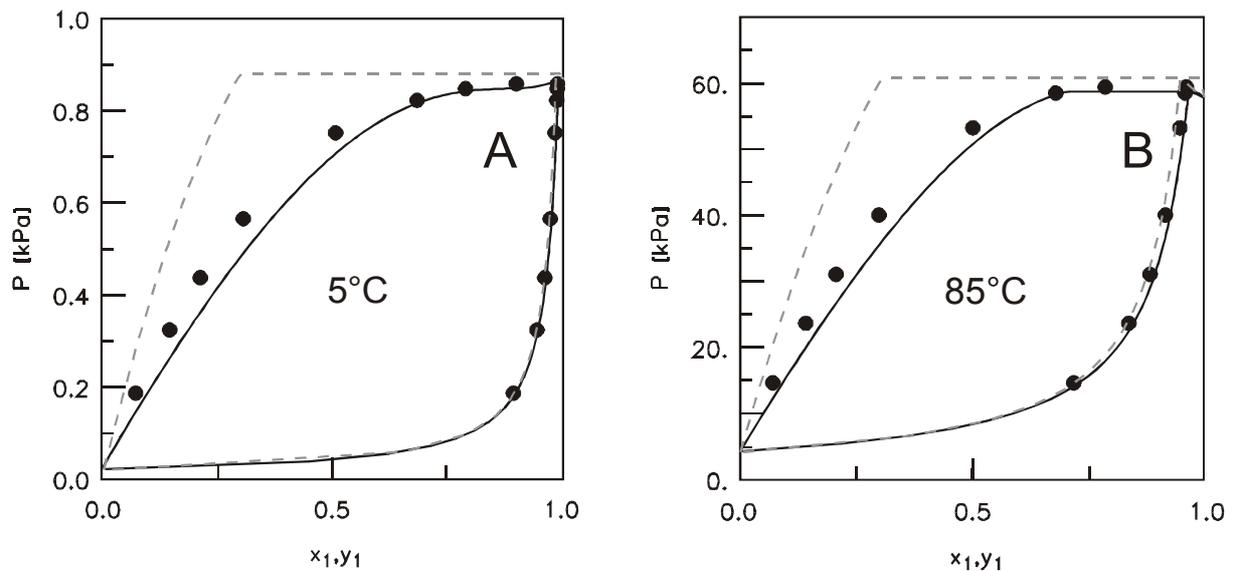


Abb. 3.25b Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Wasser (1) + 2-Butoxy-ethanol (2)
 ----- (CH_2O) ——— (OCOOH)

Es ist zu erkennen, dass eine bessere Beschreibung des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtes auch eine Verbesserung bei der Beschreibung der anderen Gemischeigenschaften zur Folge hat.

Es konnten insgesamt 25 Parametersätze für die Kombination der neuen Hauptgruppe 60 (O-COOH, Glykole) mit folgenden Hauptgruppen bestimmt werden:

- Alkane (CH_2)
- Alkene ($\text{C}=\text{C}$)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH_3OH)
- Wasser (H_2O)
- Phenol (ACOH)
- Ketone (CH_2CO)
- Aldehyde (CHO)
- Ester (CCOO)
- Ether (CH_2O)
- Monoalkylierte Amine (CNH_2)
- Dialkylierte Amine (CNH)
- Trialkylierte Amine ($(\text{C})_3\text{N}$)
- Aliphatische Nitrile (CCN)
- Aliphatische Säuren (COOH)
- Monochloralkane (CCl)
- Dichloralkane (CCl_2)
- Tetrachlormethan (CCl_4)
- Chlorierte Aromaten (ACCl)
- Chlorierte Alkene (Cl-C=C)
- Ester (COO)
- Cyclische Alkane (cy- CH_2)
- Monoalkylierte cyclische Amide (cy-CONC)

3.7.3 Hauptgruppe 61 (Sulfide)

Aliphatische Sulfide kommen im Rohöl vor und machen dort einen Anteil von bis zu 45% am Schwefelgehalt des Erdöls aus. Die Kenntnis des thermodynamischen Gemischphasenverhaltens von Sulfid-Systemen spielt somit in der Aufarbeitung von Rohöl eine große Bedeutung. Des Weiteren haben die Sulfide eine weite Verbreitung in natürlichen Materialien (z.B. Zwiebeln und Knoblauch).

Da bis jetzt nur eine Hauptgruppe für die Sulfide in original UNIFAC existiert, bietet sich aufgrund der ausreichenden Datenbasis die Einführung dieser Gruppe in Modified UNIFAC (Dortmund) an.

Die Hauptgruppe 61 (CH_2S , Sulfide) ist unterteilt in drei Strukturgruppen:

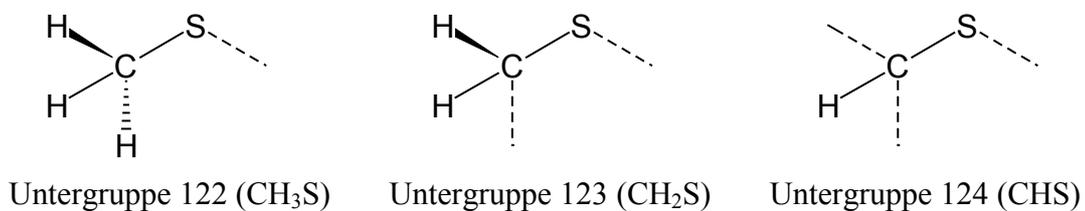


Abb. 3.26 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Sulfide“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von Dimethylsulfid dargestellt:

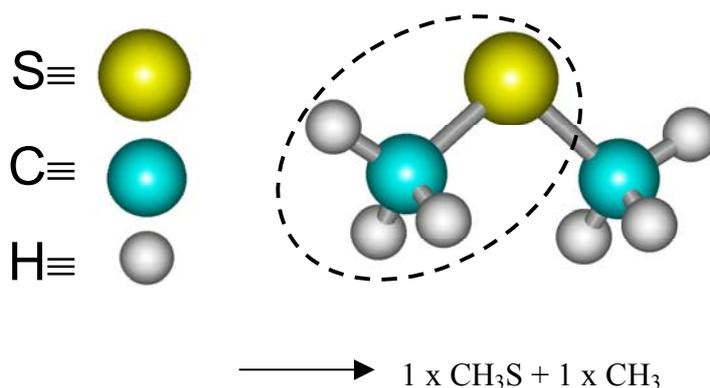


Abb. 3.27 Inkrementierung von Dimethylsulfid

Die aliphatischen Sulfide finden in der Industrie als Zwischenprodukte für die Herstellung von Pharmazeutika und Pflanzenschutzmittel Verwendung. Das wichtigste Sulfid, Dimethylsulfid, wird industriell in Form von Boran-Komplexen $(\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot \text{BH}_3$ für die Reduktion einer

Vielzahl von funktionellen Gruppen benutzt. Es dient ebenso als Ausgangsprodukt für die Herstellung des wichtigen Lösungsmittels DMSO [114].

Die Dialkylsulfide werden durch Alkylierung von Schwefelwasserstoff oder durch Umsetzung von Alkalimetallsulfiden mit Alkoholen, Alkenen oder Halogenalkanen in Analogie zu den Thiolen hergestellt. Dimethylsulfid wird durch Reaktion von Schwefelwasserstoff mit einem Überschuss an Methanol über einem Aluminiumoxid-Katalysator hergestellt [114].

Die Abbildungen 3.28 und 3.29 zeigen typische Resultate für Vorausberechnungen mit den neuen Parametern, wobei sich gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Daten ergeben.

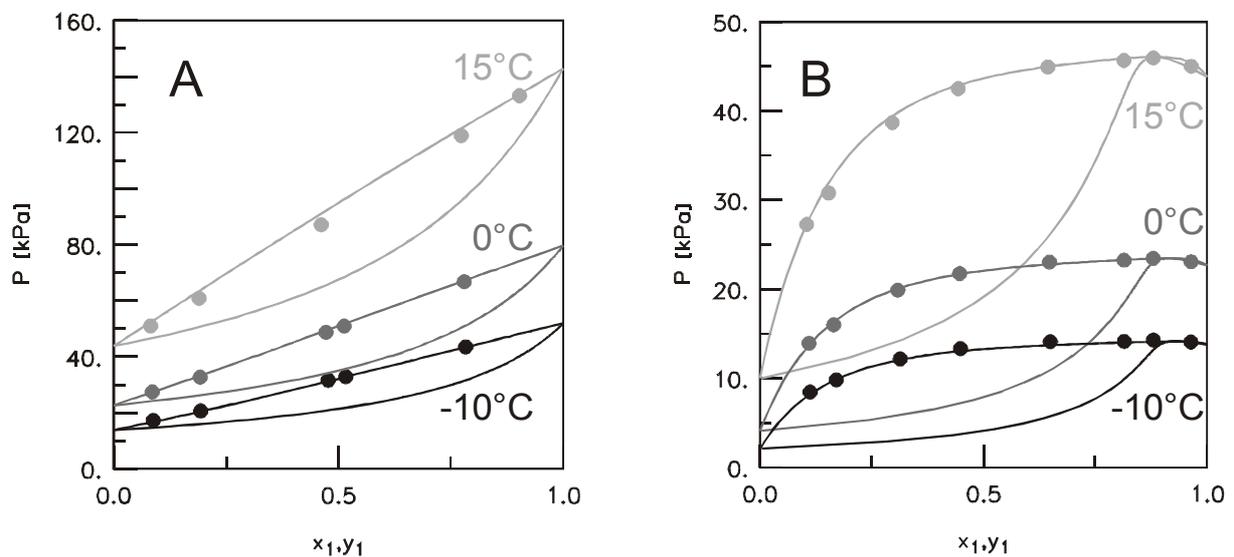


Abb. 3.28 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte
 A) Methanthiol (1) + Dimethylsulfid (2),
 B) Dimethylsulfid (1) + Methanol (2)

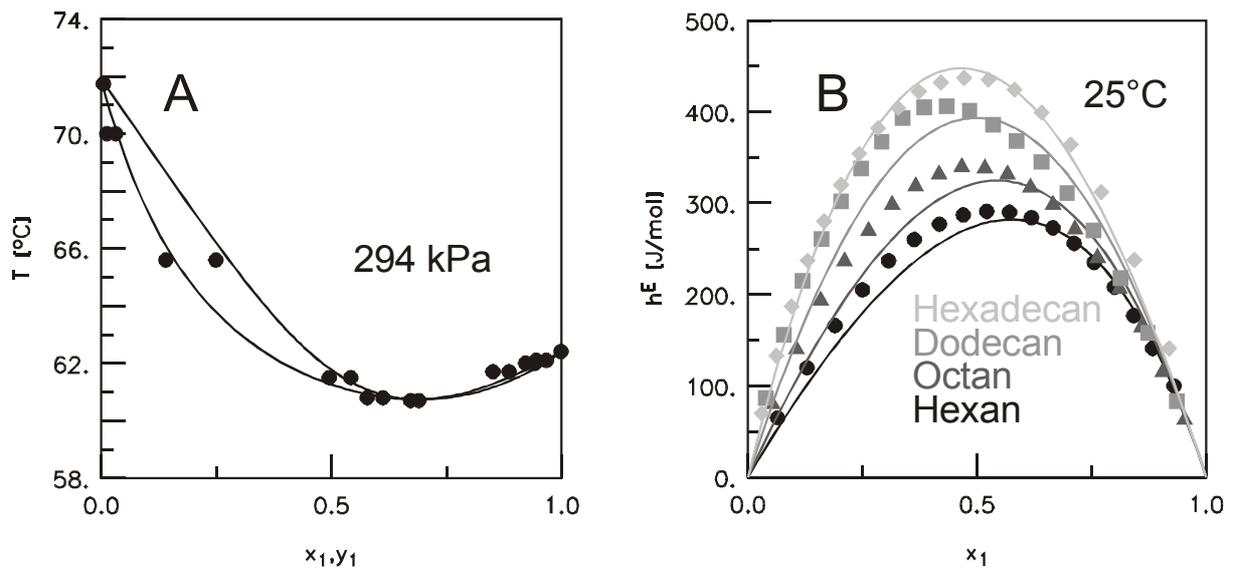


Abb. 3.29 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten
 A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems 2-Methylbutan (1) + Dimethylsulfid (2), B) Exzessenthalpien der Systeme verschiedene Alkane (1) + Dibutylsulfid (2)

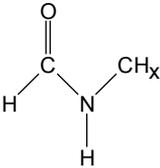
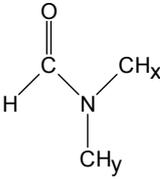
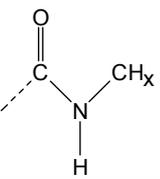
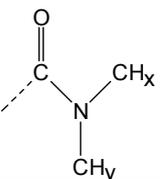
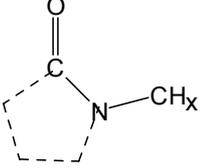
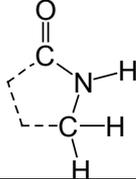
Die Datenbasis für die Sulfide ermöglichte die Anpassung von Wechselwirkungsparametern mit folgenden 15 Hauptgruppen:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Ketone (CH₂CO)
- Ester (CCOO)
- Ether (CH₂O)
- Tetrachlormethan (CCl₄)
- Thiole (CH₃SH)
- Chlorierte Alkene (Cl-C=C)
- Cyclische Alkane (cy-CH₂)
- Chloroform (CH₃Cl)
- Monoalkylierte cyclische Amide (cy-CONC)

3.7.4 Hauptgruppe 62 (Lactame, cyclische Amide)

Die Alkylamide zeichnen sich aufgrund ihrer Eigenschaften als interessante Verbindungen für die chemische Industrie aus. Bei original UNIFAC findet man zur Beschreibung von Amiden eine Hauptgruppe für „Dialkylformamide“ sowie eine Hauptgruppe für „N-Methyl-Pyrrolidon“. Die übrigen Amide werden mit Hilfe der Hauptgruppe „CON“ beschrieben. Diese Einteilung ist jedoch nicht sinnvoll, da aufgrund des unterschiedlichen Alkylierungsgrades

des Stickstoff- und Kohlenstoffatoms in den verschiedenen Amiden vollständig unterschiedliche chemische, physikalische und thermodynamische Eigenschaften resultieren.

| | |
|---|---|
| Monoalkylierte Formamide (49)  | Dialkylierte Formamide (39)  |
| Monoalkylierte Amide (47)  | Dialkylierte Amide (48)  |
| Cyclische alkylierte Amide (46)  | Cyclische Amide (62)  |

Tab. 3.3 Neue Gruppeneinteilung für Amide in Modified UNIFAC (Dortmund)

Deshalb müssen die Amide in sechs Hauptgruppen unterteilt werden. Diese sind Tabelle 3.3 zu entnehmen. Die Hauptgruppe „dialkylierte Formamide“ (Nr. 39) existiert bereits in der Modified UNIFAC (Dortmund) Parametermatrix [82]. Die flexible Hauptgruppe „cyclische alkylierte Amide“ (Nr. 46) wurde von Jakob [28] eingeführt. Es folgten weitere Hauptgruppen für die Beschreibung von „monoalkylierten Amiden“ (Nr. 47) und „dialkylierten Amiden“ (Nr. 48) durch Joh [111] sowie von „monoalkylierten Formamiden“ (Nr. 49) durch Lohmann [113]. In dieser Arbeit wurde nun die sechste Strukturgruppe „cyclische Amide“ definiert.

Die Hauptgruppe 62 (cy-CONH, Lactame) besteht aus folgender Strukturgruppe:

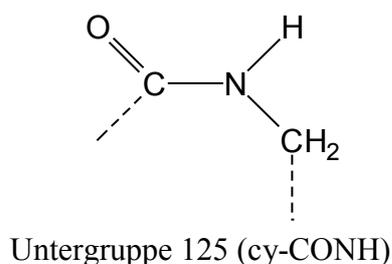


Abb. 3.30 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Lactame“

Die Vorgehensweise der Strukturgruppeneinteilung von Verbindungen wurde bereits in Kapitel 3.4.2 (Abbildung 3.9) am Beispiel von 2-Pyrrolidon genau erklärt.

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von ϵ -Caprolactam dargestellt:

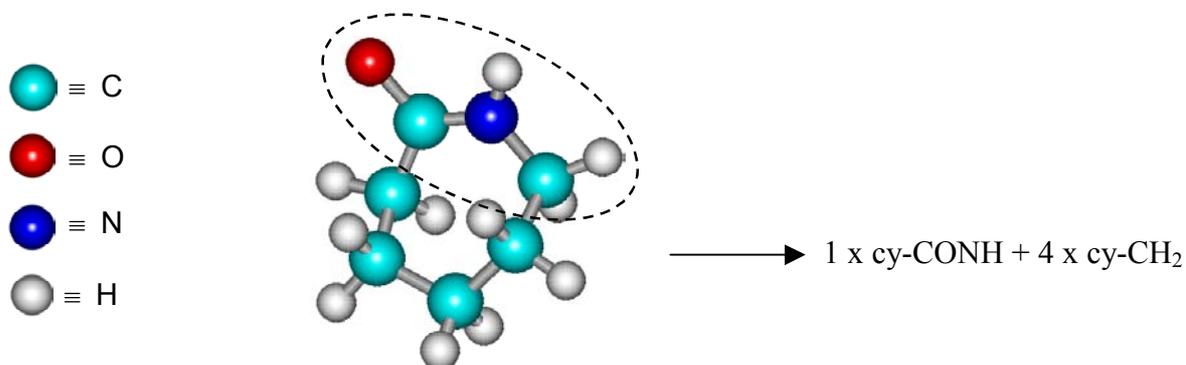


Abb. 3.31 Inkrementierung von ϵ -Caprolactam

Die Hauptvertreter der Lactame (cyclische Amide) sind:

- 2-Pyrrolidon
- ϵ -Caprolactam

95% des produzierten 2-Pyrrolidons wird zu N-vinyl-2-pyrrolidon umgesetzt. Des Weiteren wird es für die Produktion von neurophysiologisch wirksamen Pharmazeutika (z.B. Piracetam) verwendet. Aufgrund seiner Eigenschaften (hoher Siedepunkt, inert, nicht korrosiv, ...) wird 2-Pyrrolidon auch als Solvent eingesetzt [114].

Industriell wird 2-Pyrrolidon durch Reaktion von γ -Butyrolacton mit Ammoniak hergestellt:

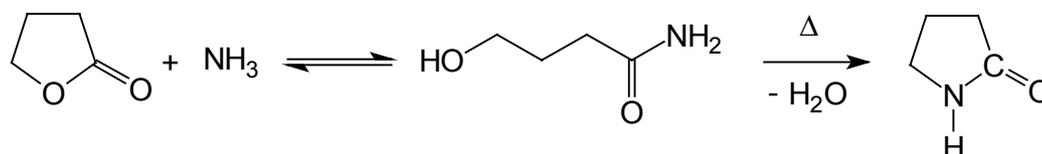


Abb. 3.32 Herstellung von 2-Pyrrolidon [114]

ϵ -Caprolactam ist das technisch wichtigste Lactam, das hauptsächlich zur Herstellung Nylon-6 verwendet wird. Ein Folgeprodukt des ϵ -Caprolactams ist das N-Methyl- ϵ -Caprolactam. Dieses aprotische Lösungsmittel findet als Aromatenextraktionsmittel Verwendung. Des Weiteren wird ϵ -Caprolactam als Ausgangsprodukt für Hexamethylenimin benutzt [115].

Nylon-6 ist Ausgangsmaterial für die unterschiedlichsten Produkte:

- Teppichböden und Heimtextilien
- Bekleidungstextilien, Strümpfe, Badeanzüge und Spezialanzüge
- Technische Produkte wie Fischernetze, Borsten, Drähte und Seile
- Engineering Plastics wie Werkzeugteile und Formteile aller Art
- Folien für Verpackungen

Im Folgenden wird näher auf die Herstellungsrouten von ϵ -Caprolactam eingegangen [114, 115]. Die technisch durchgeführten ϵ -Caprolactam-Verfahren lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Die eine ist durch das Zwischenprodukt Cyclohexanonoxim charakterisiert. 95% des ϵ -Caprolactams werden nach der Cyclohexanonoxim-Route hergestellt. Die andere Gruppe zeichnet sich durch andere Zwischenprodukte aus.

In Abbildung 3.33 sind die wichtigsten Produktionsrouten von ϵ -Caprolactam dargestellt.

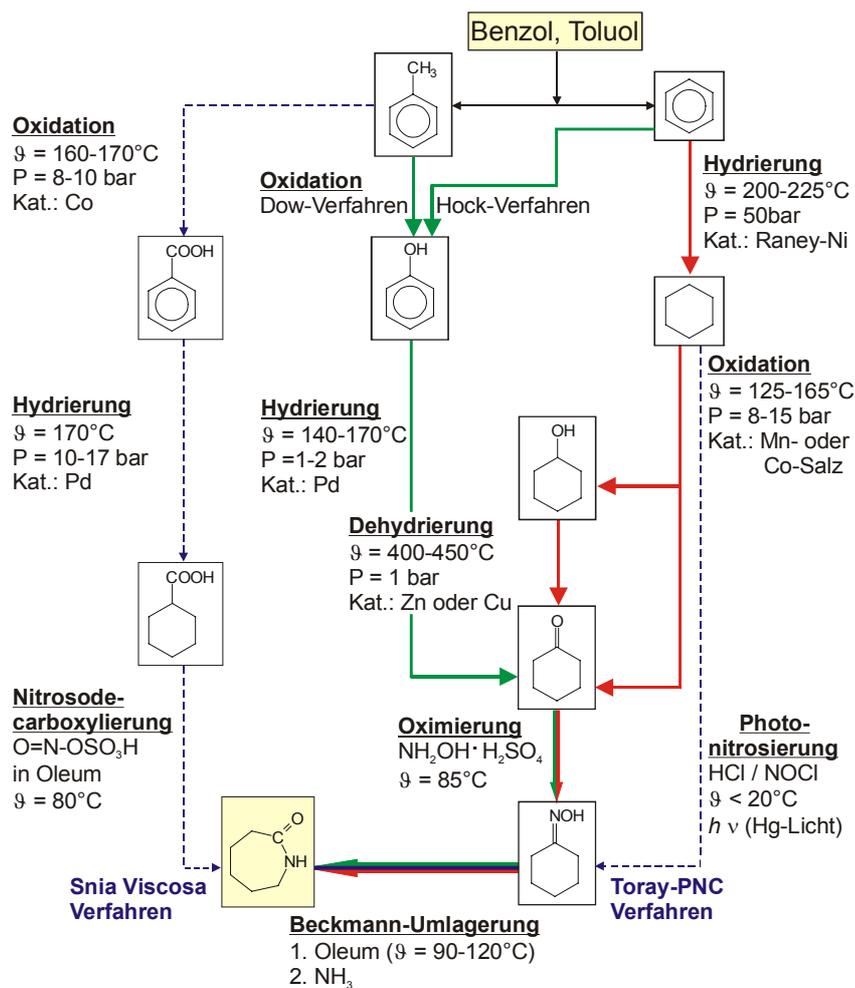


Abb. 3.33 Produktionsrouten von ϵ -Caprolactam [114]

Als Ausgangspunkt dienen die Aromaten Benzol und Toluol. Von hier lässt sich die Cyclohexanonoxim-Route in drei Stufen aufteilen: Herstellung des Cyclohexanons, Oximierung des Cyclohexanons mit Hydroxylamin und Beckmann-Umlagerung des Cyclohexanonoxims zu ϵ -Caprolactam.

Die erste Stufe kann zum einen durch Oxidation von Cyclohexan und zum anderen durch Reduktion von Phenol erhalten werden. Etwa 63% der ϵ -Caprolactam-Produktion basiert dabei auf der Cyclohexan-Oxidation, wie sie bei der BASF und DSM durchgeführt wird. Der überwiegende restliche Teil (ca. 33%) läuft über die Phenol-Hydrierung.

Die beiden weiteren Stufen werden im Detail anhand von Abbildung 3.34 diskutiert. Zunächst werden noch zwei alternative Verfahren aufgeführt:

- Beim Toray-PNC-Verfahren wird Cyclohexan direkt zum Cyclohexanonoxim durch Photonitrosierung umgesetzt.
- Beim Snia Viscosa-Verfahren wird zunächst Toluol zu Benzoesäure oxidiert. Die Benzoesäure wird dann zu Cyclohexancarbonsäure hydriert. Die Cyclohexancarbonsäure wird schließlich mit Nitrosylschwefelsäure in Oleum zu ϵ -Caprolactam umgesetzt.

In der zweiten Stufe wird das Cyclohexanon mit Hydroxylammoniumsulfat-Lösung zu Cyclohexanonoxim umgesetzt. Die bei der Oximierung frei werdende Schwefelsäure wird mit Ammoniak neutralisiert. Dabei wird das Nebenprodukt Ammoniumsulfat gebildet. In diesem Schritt fallen pro Tonne Cyclohexanonoxim etwa 2,7 Tonnen Ammoniumsulfat an.

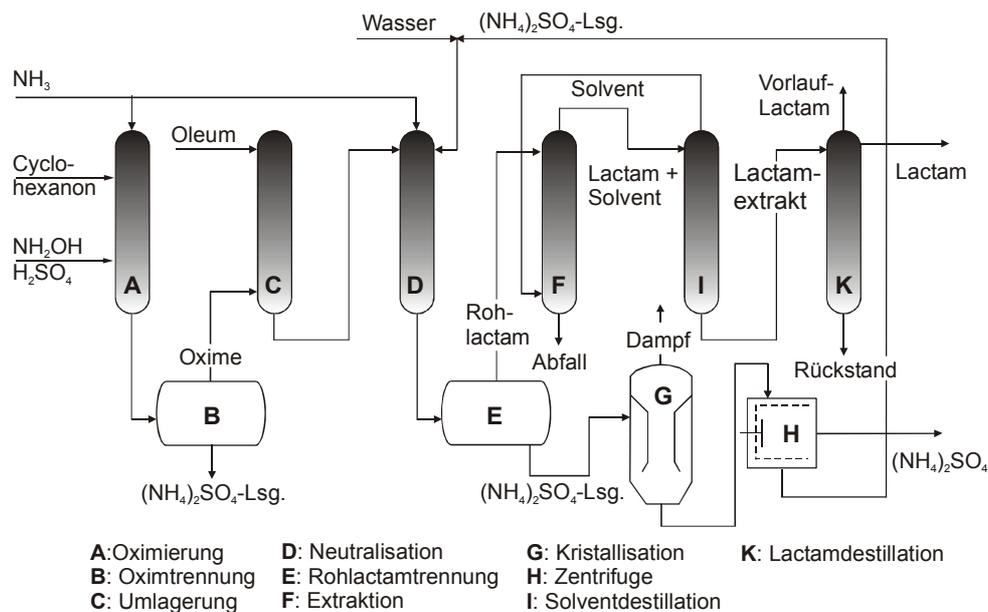


Abb. 3.34 Produktion von ϵ -Caprolactam bei der BASF [114]

Nach der Abtrennung der Ammoniumsulfat-Lösung wird das Cyclohexanonoxim in der dritten Stufe mit konzentriertem Oleum in einer stark exothermen Reaktion umgesetzt. In einer Beckmann-Umlagerung bildet sich das ϵ -Caprolactam-Sulfat. Dieses wird anschließend mit Ammoniak oder Ammoniakwasser hydrolysiert. Dabei entstehen zwei flüssige Phasen, eine konzentrierte Ammoniumsulfatlösung und wässriges Rohlactam. Nach der Rohlactamtrennung wird das 70%ige wässrige Rohlactam einer Extraktion zugeführt. Dabei wird das ϵ -Caprolactam mit Benzol, Toluol oder chlorierten Kohlenwasserstoffen als Solvent extrahiert. In einer weiteren Kolonne wird das Solvent vom ϵ -Caprolactam wieder abgetrennt. Das Caprolactamextrakt wird dann unter reduziertem Druck destilliert, um sehr reines ϵ -Caprolactam ($T_m = 69.3^\circ\text{C}$) in geschmolzener Form zu erhalten.

Ein großer Nachteil dieses klassischen Verfahrens zur Herstellung von ϵ -Caprolactam liegt in der hohen Belastung mit Ammoniumsulfat als Nebenprodukt. Insgesamt fallen pro Tonne ϵ -Caprolactam 4,5 Tonnen Ammoniumsulfat an.

Aus diesem Grunde wird intensiv nach Verbesserungsmöglichkeiten dieses Prozesses gesucht. Es werden auch neue Verfahren zur Herstellung von ϵ -Caprolactam durchgeführt. Hier ist ein Verfahren, das ausgehend von Butadien über Adiponitril zum ϵ -Caprolactam führt, zu nennen. Dieser Prozess zeichnet sich durch geringere Rohstoff- und Investitionskosten aus, und es fallen keine Nebenprodukte und Ammoniumsulfat an [114].

Eine andere Möglichkeit bietet das Recycling von Nylon-Teppichen. Hier wird Nylon-6 wieder zu ϵ -Caprolactam depolymerisiert.

Die folgenden Abbildungen zeigen einige Ergebnisse der neuen Parameter, wobei sich für alle Typen von Gemischdaten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten ergibt.

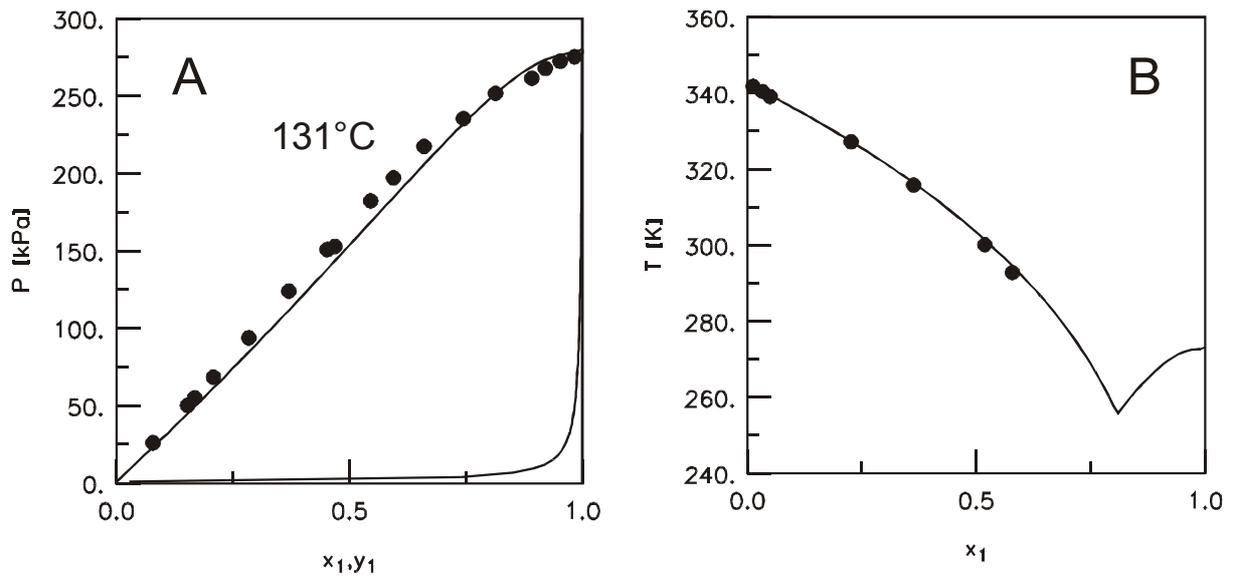


Abb. 3.35 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Wasser (1) + ϵ -Caprolactam (2)

A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Fest-Flüssig-Gleichgewicht

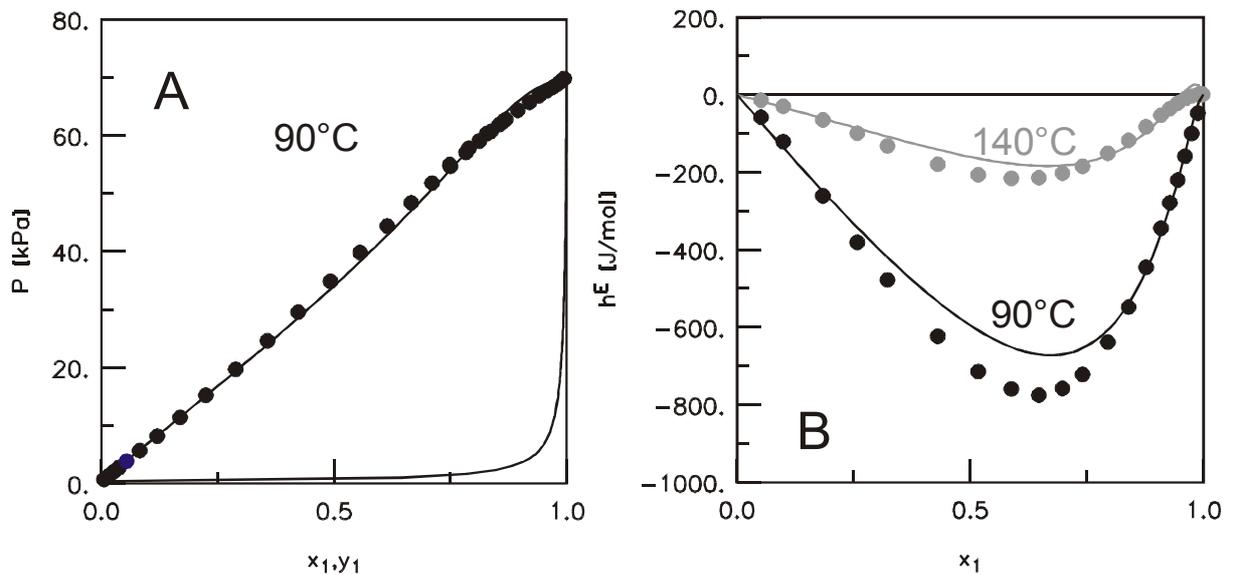


Abb. 3.36 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Wasser (1) + 2-Pyrrolidon (2)

A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Exzessenthalpien

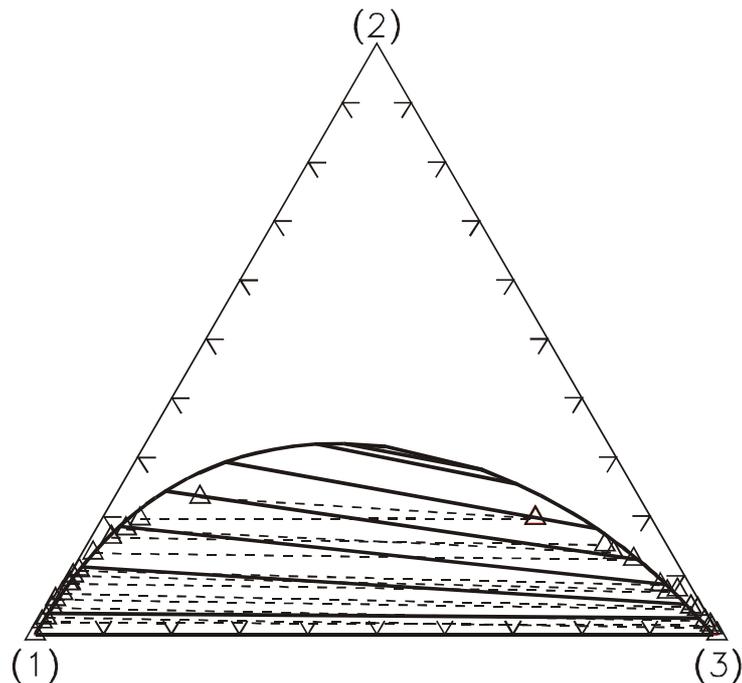


Abb. 3.37 (----) Experimentelles und (—) vorausgerechnetes (Modified UNIFAC (Dortmund)) Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des ternären Systems Wasser (1) + ϵ -Caprolactam (2) + Benzol (3) bei 20°C.

Anhand von Abbildung 3.37 wird deutlich, dass die neuen Parameter dazu geeignet sind, die für die Extraktion von ϵ -Caprolactam aus Wasser notwendigen Phasengleichgewichte zu beschreiben. Insbesondere der Verlauf der Binodale und die Steigung der Konnoden wird mit den Parametern gut wiedergegeben.

Insgesamt wurden folgende 15 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 62 (cy-CONH, Lactame) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Wasser (H₂O)
- Ketone (CH₂CO)
- Ether (CH₂O)
- Anilin (ACNH₂)
- Aliphatische Säuren (COOH)
- Dichloralkane (CCl₂)
- Cyclische Alkane (cy-CH₂)
- Chloroform (CHCl₃)
- Monoalkylierte Amide (CONR)

3.7.5 Hauptgruppe 63 (Lactone, cyclische Ester)

Die Einführung dieser Hauptgruppe war nötig, da sich das Verhalten von cyclischen Estern deutlich von dem der acyclischen Ester unterscheidet. Eine zufriedenstellende Beschreibung mit nur einer Hauptgruppe „Ester“ ist nicht möglich.

Die Hauptgruppe 63 (cy-COO-C, Lactone) besteht aus folgender Strukturgruppe:

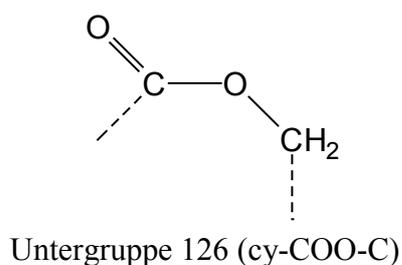


Abb. 3.38 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Lactone“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von γ -Butyrolacton dargestellt:

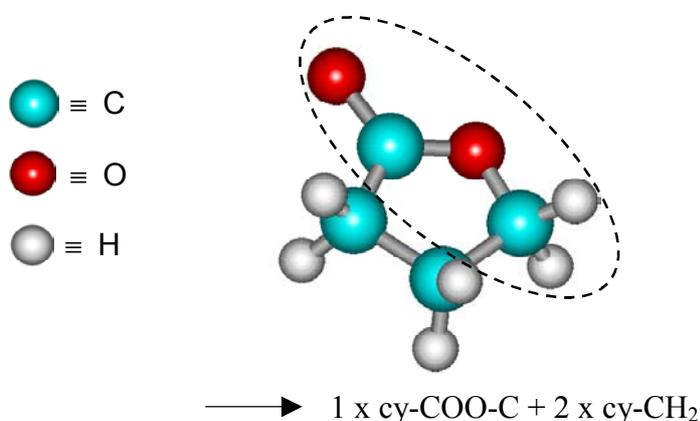


Abb. 3.39 Inkrementierung von γ -Butyrolacton

Die Hauptvertreter der Lactone (cyclische Ester) sind:

- γ -Butyrolacton
- ϵ -Caprolacton

γ -Butyrolacton stellt ein wichtiges Zwischenprodukt für die Synthese von N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) und 2-Pyrrolidon dar. Des Weiteren findet es Verwendung im Bereich von

Pharmazeutika und Herbiziden sowie als Solvent für Polymere. Das höhere Homologe ϵ -Caprolacton wird zur Herstellung von Polyestern durch Polymerisation benutzt [114].

Der wichtigste Prozess zur Herstellung von γ -Butyrolacton ist die Dehydrierung von 1,4-Butandiol:

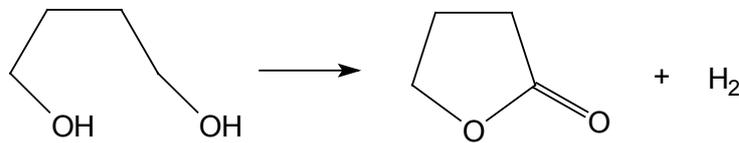


Abb. 3.40a Herstellung von γ -Butyrolacton [114]

Ein anderer Prozess ist die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid:

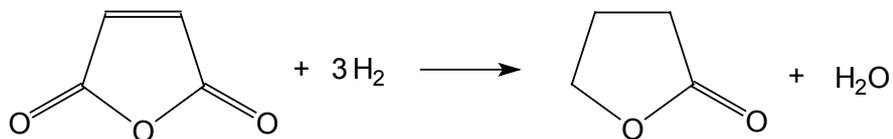


Abb. 3.40b Herstellung von γ -Butyrolacton [114]

Die folgenden Abbildungen zeigen typische Beispiele für die Vorausberechnungen mit den neuen Parametern, wobei sich für alle Typen von Gemischdaten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten ergibt.

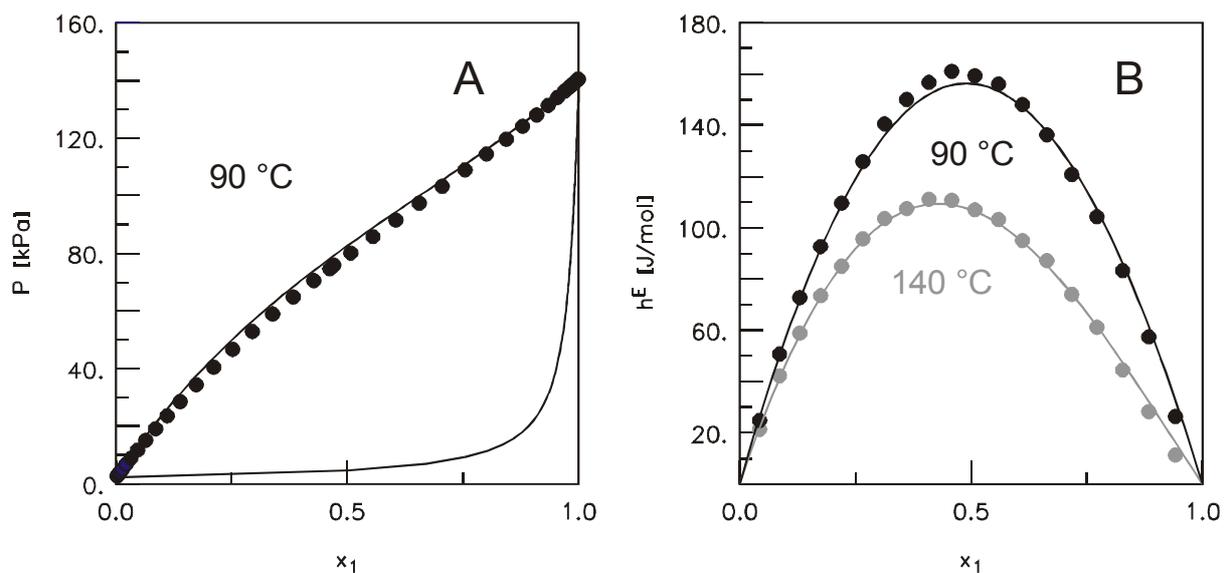


Abb. 3.41 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems 2-Butanon (1) + γ -Butyrolacton (2)

A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Exzessenthalpien

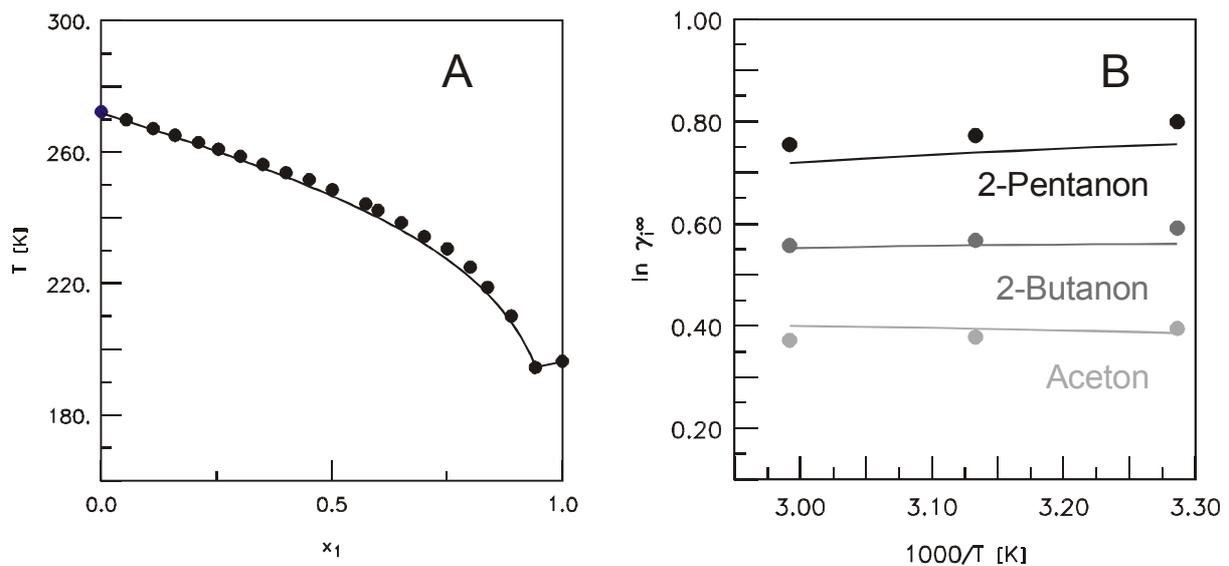


Abb. 3.42 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten
 A) Fest-Flüssig-Gleichgewicht des Systems 2-Pentanon (1) + ϵ -Caprolacton (2)
 B) Grenzaktivitätskoeffizienten verschiedener Ketone in γ -Butyrolacton

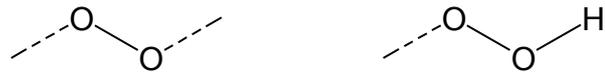
Die Datenbasis für die Lactone ermöglichte die Anpassung von Wechselwirkungsparametern mit folgenden 14 Hauptgruppen:

- Alkane (CH_2)
- Alkene ($\text{C}=\text{C}$)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH_3OH)
- Wasser (H_2O)
- Ketone (CH_2CO)
- Ether (CH_2O)
- Aliphatische Säuren (COOH)
- Cyclische Alkane (cy- CH_2)
- Cyclische Ether (cy- CH_2O)
- Monoalkylierte cyclische Amide (cy-CONC)
- Lactame (cy-CONH)

3.7.6 Hauptgruppe 64 (Peroxide)

Die organischen Peroxide sind eine Stoffklasse mit breitem Anwendungsspektrum. Da in Modified UNIFAC (Dortmund) keine Strukturgruppe zur Beschreibung dieser Verbindungen existiert, wurde eine neue Hauptgruppe „Peroxide“ eingeführt.

Die Hauptgruppe 64 (-O-O-, Peroxide) ist unterteilt in zwei Strukturgruppen:



Untergruppe 127 (-O-O-) Untergruppe 128 (-O-OH)

Abb. 3.43 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Peroxide“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von Tert-butylhydroperoxid dargestellt:

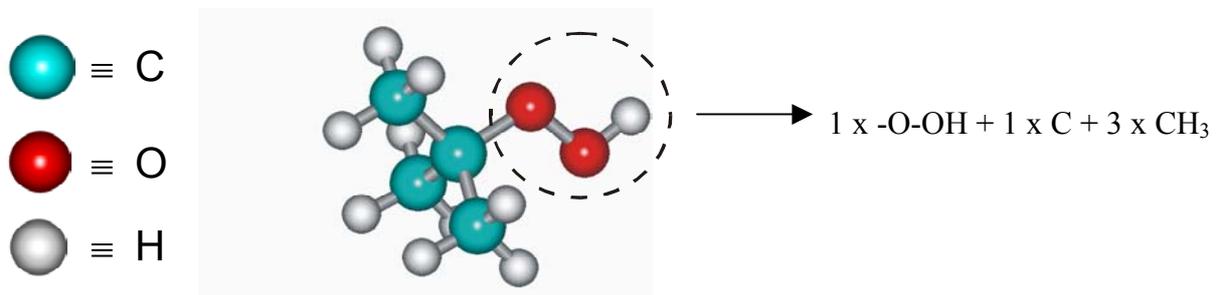


Abb. 3.44 Inkrementierung von Tert-butylhydroperoxid

Organische Peroxide finden in folgenden Bereichen Verwendung [114]:

- als Bleichmittel
- als Initiator für radikalische Polymerisationen
- zur selektiven Oxidation
- als Epoxidierungsreagenzien
- als brückenbildende Reagenzien für Polyolefine

Dargestellt werden die organischen Peroxide [114]:

- durch Oxidation mit Sauerstoff
- durch Alkylierung von Wasserstoffperoxid
- aus anderen organischen Peroxiden

Die Abbildungen 3.45 und 3.46 zeigen typische Resultate für Vorausberechnungen mit den neuen Parametern, wobei sich gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Daten ergeben.

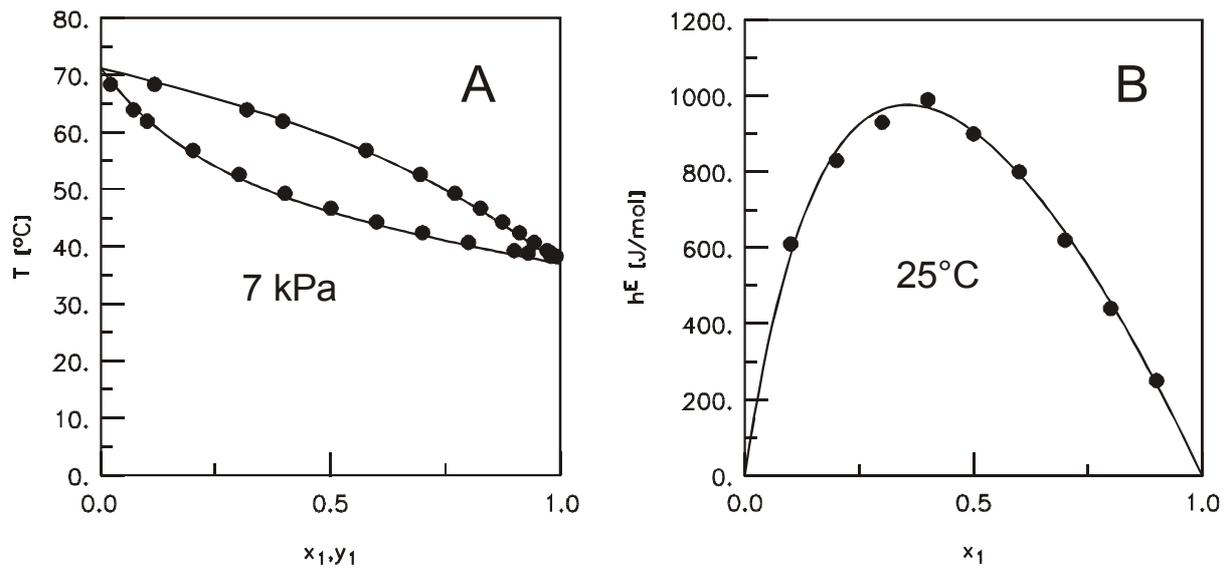


Abb. 3.45 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten
 A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Di-tert-butylperoxid (1) + Iso-propylbenzol (2), B) Exzessenthalpien des Systems Di-tert-butylperoxid (1) + Ethylbenzol

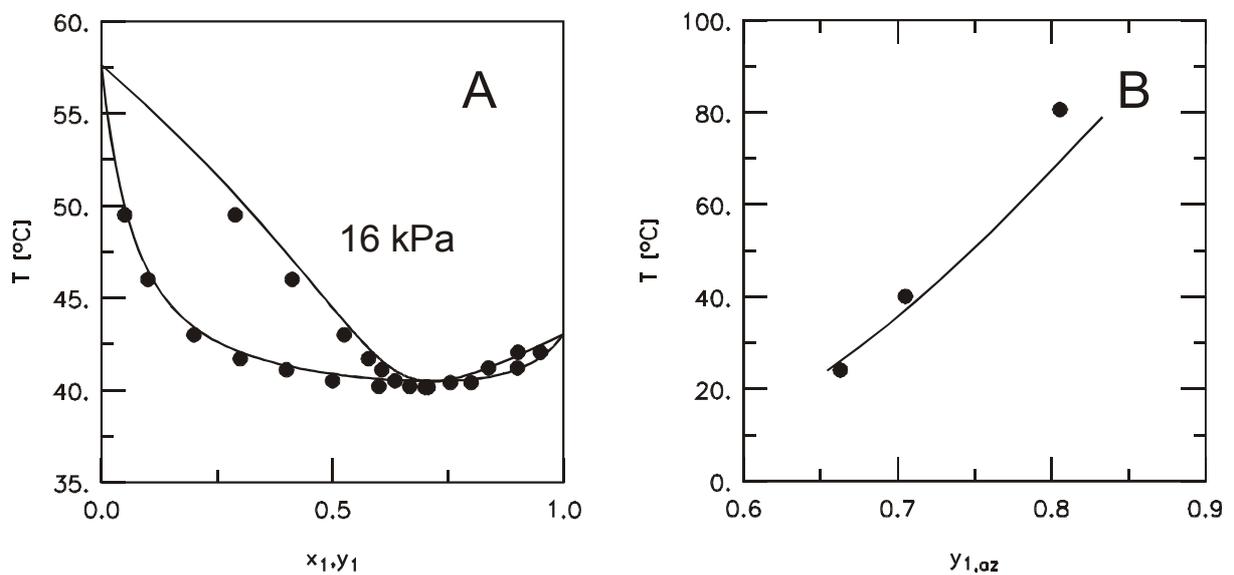


Abb. 3.46 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten
 des Systems Tert-butanol (1) + Di-tert-butylperoxid (2)
 A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Azeotrope Punkte

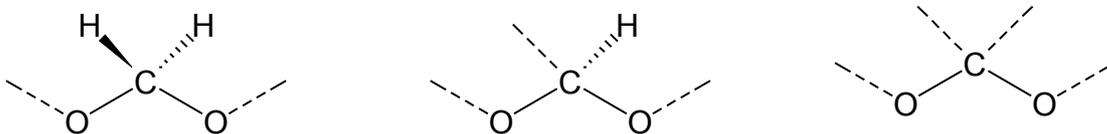
Insgesamt wurden folgende 10 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 64 (-O-O-, Peroxide) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Ketone (CH₂CO)
- Aliphatische Säuren (COOH)
- Monochloralkane (CCl)
- Epoxide (H₂COCH₂)

3.7.7 Hauptgruppe 74 (Acetale)

Die Acetale wurden in Modified UNIFAC (Dortmund) bis jetzt mit Hilfe der einfachen Ethergruppe (CH₂O) inkrementiert. Aufgrund des starken Proximity-Effekts bei diesen Verbindungen lässt sich jedoch mit dieser Einteilung keine ausreichende Beschreibung des thermodynamischen Gemischverhaltens erhalten. Aus diesem Grunde wurde eine neue Hauptgruppe 74 (-O-C-O-, Acetale) zur Beschreibung von Gemischen mit Acetalen eingeführt.

Die Hauptgruppe 74 (-O-C-O-, Acetale) ist unterteilt in drei Strukturgruppen:



Untergruppe 150 (-O-CH₂-O-) Untergruppe 151 (-O-CH-O-) Untergruppe 152 (-O-C-O-)

Abb. 3.47 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Acetale“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von Dimethoxymethan dargestellt:

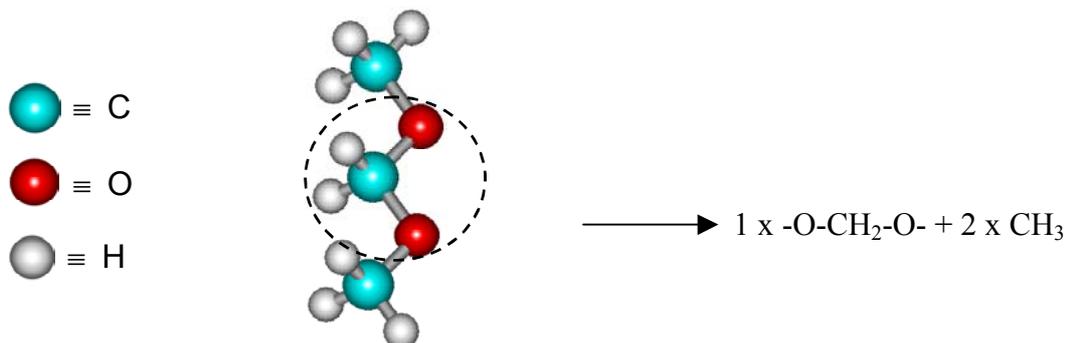


Abb. 3.48 Inkrementierung von Dimethoxymethan

Die Acetale der niederen Aldehyde, z.B. Dimethoxymethan, dienen als Solvent für Zellulose und Zellulosederivate. Obwohl die Acetale einen etwas schwächeren Duft als ihre korrespondierenden Aldehyde haben, werden diese für die Herstellung von Parfümölen für Seifen verwendet, besonders aufgrund ihrer Stabilität gegenüber Alkali. Des Weiteren finden Acetale für die Synthese von Pharmazeutika und Insektiziden Verwendung [114].

Acetale werden durch Reaktion von Aldehyden mit Alkoholen hergestellt. Als Zwischenstufe werden dabei instabile Halbacetale gebildet:

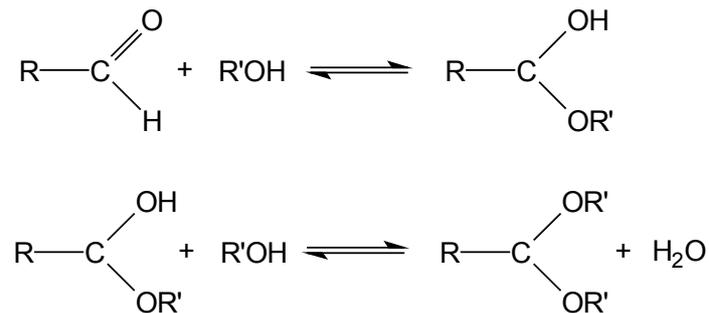


Abb. 3.49 Herstellung von Acetalen [114]

Die folgenden Abbildungen zeigen einige Ergebnisse der neuen Hauptgruppe 74 (-O-C-O-, Acetale) für Systeme mit Diethoxymethan bzw. 1,1-Diethoxyethan im Vergleich mit der alten Inkrementierung (einfache Ethergruppe -CH₂O).

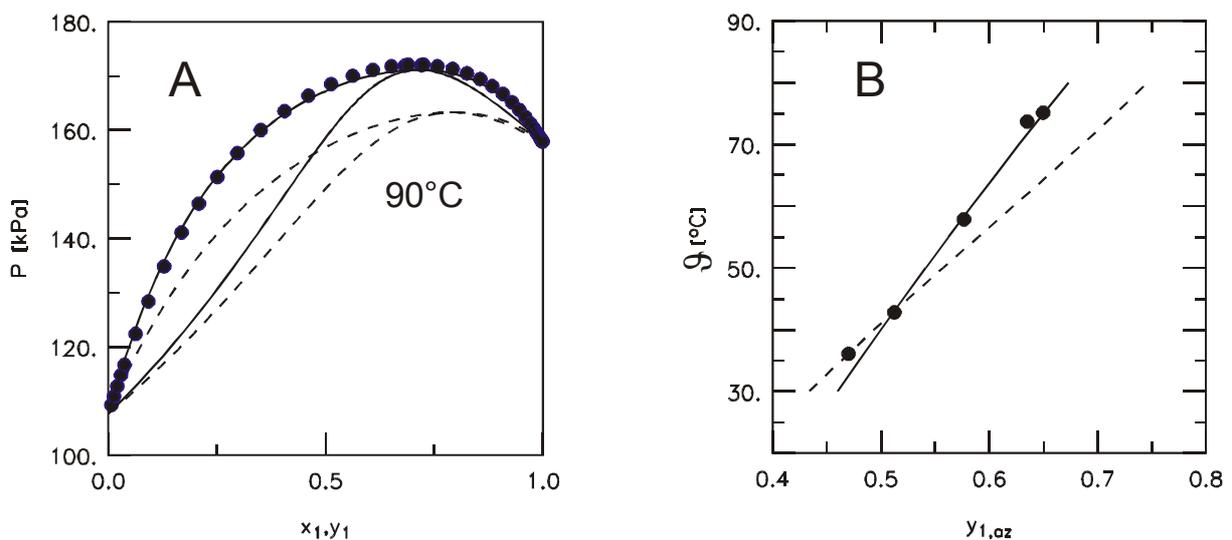


Abb. 3.50 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Ethanol (1) + Diethoxymethan (2)

----- (CH₂O) ———— (-O-C-O-)

A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Azeotrope Punkte

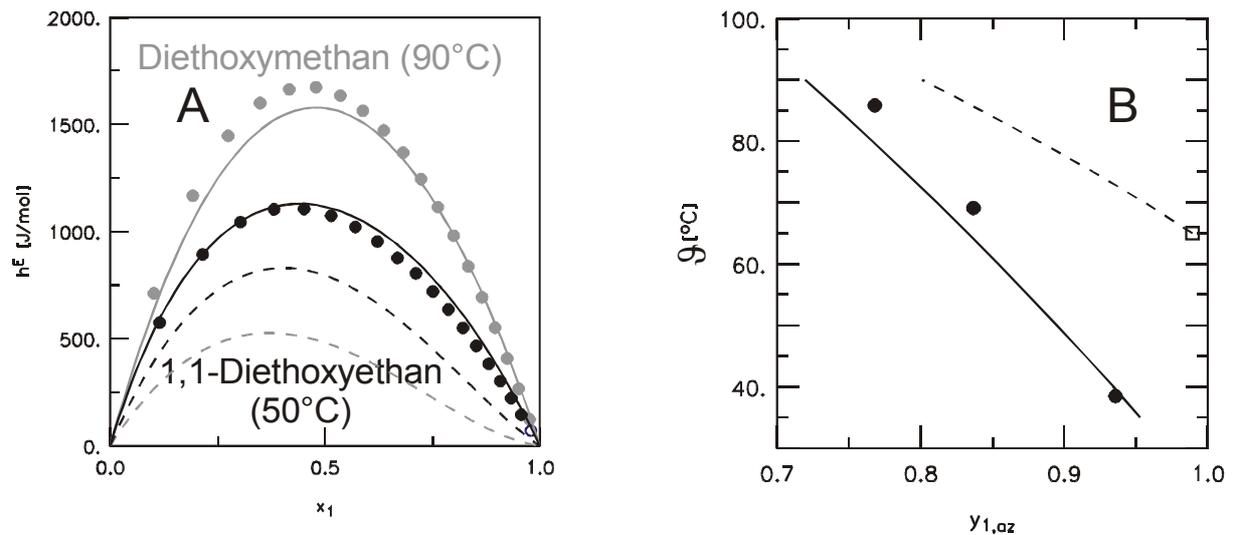


Abb. 3.51 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten
 ----- (CH₂O) ——— (-O-C-O-)
 A) Exzessenthalpien des Systems Ethanol (1) + verschiedene Acetale (2),
 B) Azeotrope Punkte des Systems Diethoxymethan (1) + 1-Propanol (2)

Es ist zu erkennen, dass mit Hilfe der neuen Hauptgruppe Acetale eine Verbesserung bei der Beschreibung der Gemischeigenschaften von Systemen mit Acetalen erreicht wird.

Insgesamt wurden folgende 19 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 74 (-O-C-O-, Acetale) bestimmt:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Wasser (H₂O)
- Ketone (CH₂CO)
- Aldehyde (CHO)
- Ester (CCOO)
- Ether (CH₂O)
- Monochloralkane (CCl)
- Dichloralkane (CCl₂)
- Tetrachlormethan (CCl₄)
- Schwefelkohlenstoff (CS₂)
- Chlorierte Alkene (Cl-C=C)
- Cyclische Alkane (cy-CH₂)
- Cyclische Ether (cy-CH₂O)
- Chloroform (CHCl₃)

3.7.8 Hauptgruppe 75 (dialkylierte Aniline)

Die mono- und dialkylierten Aniline haben ein breites Anwendungsfeld in der chemischen Industrie. Hauptvertreter dieser Stoffklasse sind N-Methylanilin und N-Ethylanilin sowie N,N-Dimethylanilin und N,N-Diethylanilin. Diese Verbindungen finden als Katalysatoren in der Polymerisation und als Zwischenprodukte für Pharmazeutika und Farbstoffe Verwendung. Hergestellt werden die mono- und dialkylierten Aniline durch Alkylierung von aromatischen Aminen, wie Anilin [114].

Der unterschiedliche Alkylierungsgrad der mono- und dialkylierten Aniline hat Auswirkungen auf die thermodynamischen Eigenschaften dieser Verbindungen, so dass eine zufriedenstellende Beschreibung mit einer Hauptgruppe nicht möglich ist. Aus diesem Grunde wurden zwei neue Hauptgruppen eingeführt:

- monoalkylierte Aniline
- dialkylierte Aniline

Im Folgenden wird zuerst auf die dialkylierten Aniline eingegangen. Die monoalkylierten Aniline werden im nächsten Kapitel behandelt.

Die Hauptgruppe 75 (ACNR2, dialkylierte Aniline) ist unterteilt in drei Strukturgruppen:

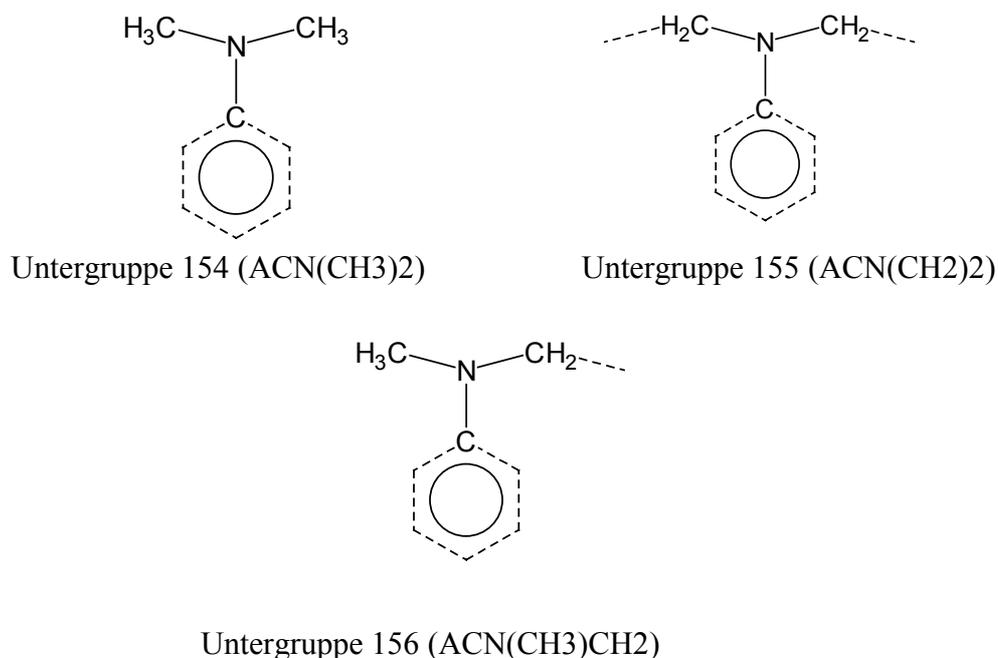


Abb. 3.52 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „dialkylierte Aniline“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von N,N-Dimethylanilin dargestellt:

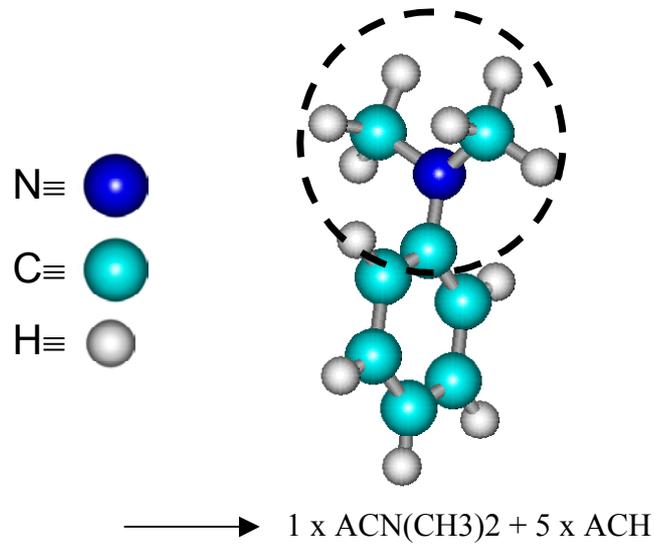


Abb. 3.53 Inkrementierung von N,N-Dimethylanilin

Die folgenden Abbildungen zeigen typische Beispiele für die Vorausberechnungen mit den neuen Parametern. Dabei ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Gemischdaten.

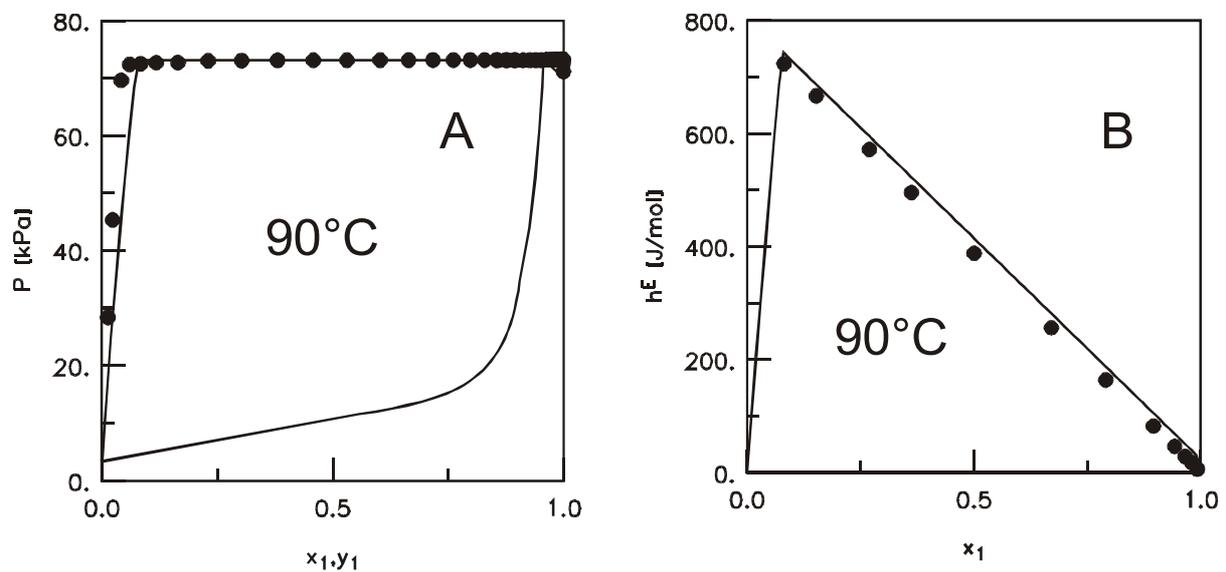


Abb. 3.54 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Wasser (1) + N,N-Dimethylanilin (2)

A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Exzessenthalpien

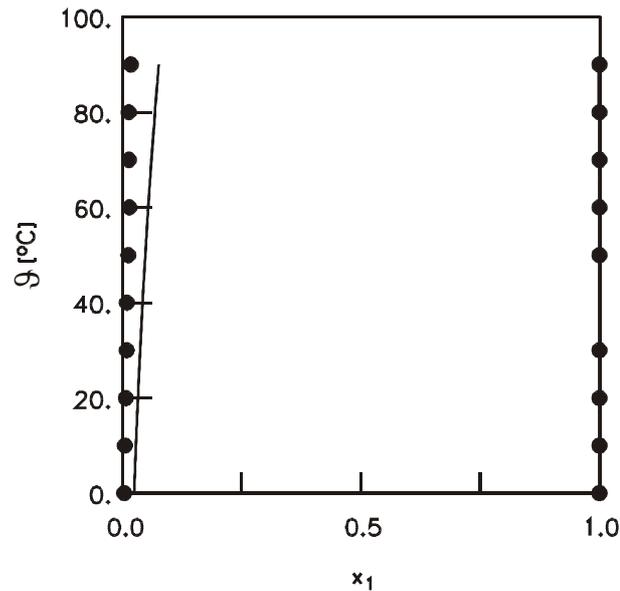


Abb. 3.55 Experimentelles und vorausgerechnetes (Modified UNIFAC (Dortmund)) Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht des Systems Wasser (1) + N,N-Dimethylanilin (2)

Insgesamt wurden folgende 14 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 75 (ACNR2, Dialkylierte Aniline) angepasst:

Alkane (CH₂)

Ketone (CH₂CO)

Alkene (C=C)

Ester (CCOO)

Aromaten (ACH)

Anilin (ACNH₂)

Alkylierte Aromaten (ACCH₃)

Dichloralkane (CCl₂)

Alkohole (OH)

Ethandiol (DOH)

Methanol (CH₃OH)

Fluoraromaten (ACF)

Wasser (H₂O)

Chloroform (CHCl₃)

3.7.9 Hauptgruppe 76 (monoalkylierte Aniline)

Die Hauptgruppe 76 (ACNHR, Monoalkylierte Aniline) ist unterteilt in zwei Strukturgruppen:



Untergruppe 157 (ACNHCH₃)

Untergruppe 158 (ACNHCH₂)

Abb. 3.56 Strukturgruppendifinition für die Hauptgruppe „monoalkylierte Aniline“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von N-Methylanilin dargestellt:

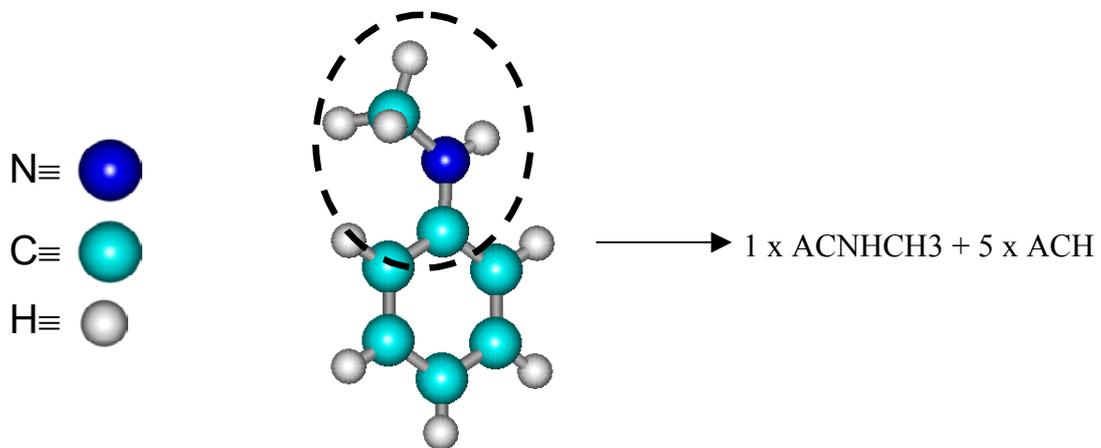


Abb. 3.57 Inkrementierung von N-Methylanilin

Die folgenden Abbildungen zeigen typische Beispiele für die Vorausberechnung mit den neuen Parametern. Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Gemischdaten.

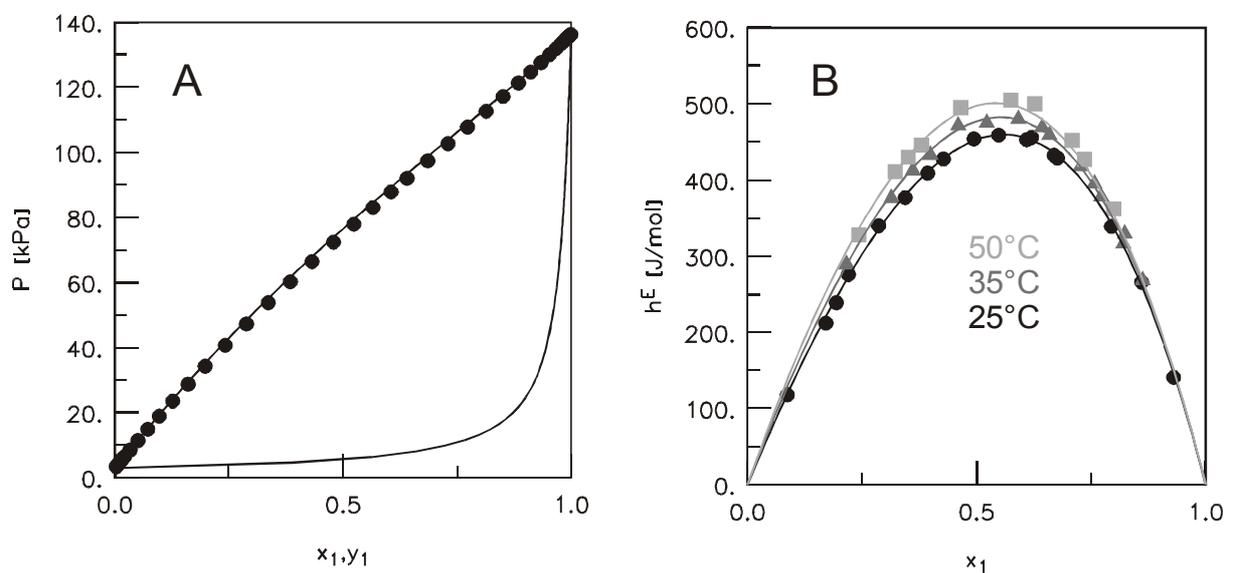


Abb. 3.58 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Benzol (1) + N-Methylanilin (2)

A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Exzessenthalpien

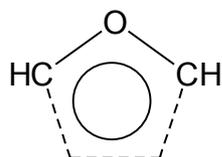
Insgesamt wurden folgende 15 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 76 (ACNHR, Monoalkylierte Aniline) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Wasser (H₂O)
- Ketone (CH₂CO)
- Anilin (ACNH₂)
- Tetrachlormethan (CCl₄)
- Ethandiol (DOH)
- Dimethylformamid (DMF)
- Cyclische Alkane (cy-CH₂)
- Monoalkylierte cyclische Amide (cy-CONC)
- Dialkylierte Aniline (ACNR2)

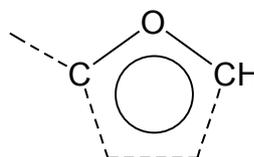
3.7.10 Hauptgruppe 77 (Furane)

Da es bisher keine Inkrementierungsmöglichkeit für Furane gab, wurde eine neue Hauptgruppe für diese Stoffklasse eingeführt.

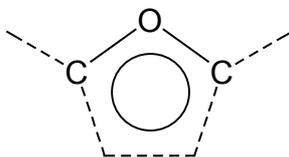
Die Hauptgruppe 77 (Furane) ist unterteilt in drei Strukturgruppen:



Untergruppe 159 (AC₂H₂O)



Untergruppe 160 (AC₂HO)



Untergruppe 161 (AC₂O)

Abb. 3.59 Strukturgruppendifinition für die Hauptgruppe „Furane“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von Furan dargestellt:

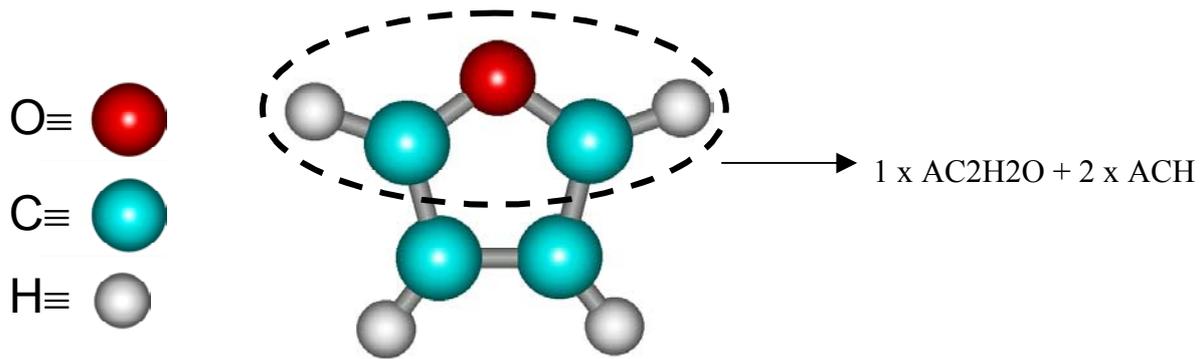


Abb. 3.60 Inkrementierung von Furan

Furan wird für die Herstellung von Pharmazeutika, Agrarchemikalien, Stabilisatoren und Feinchemikalien verwendet. Der größte industrielle Nutzen von Furan liegt in der Produktion von Tetrahydrofuran, Thiophen und Pyrrol. 2-Methylfuran wird als selektives Lösungsmittel und als Grundstock für die Produktion von Stickstoff- und Schwefelheterocyclen benutzt.

Kommerziell wird Furan aus Furfural durch Decarbonylierung über einem Metallkatalysator hergestellt. 2-Methylfuran wird aus Furfural durch Hydrierung am Kupfer-Katalysator hergestellt [114].

Die folgenden Abbildungen zeigen Beispiele für die Berechnungen mit den neuen Modified UNIFAC (Dortmund) Parametern. Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Gemischdaten.

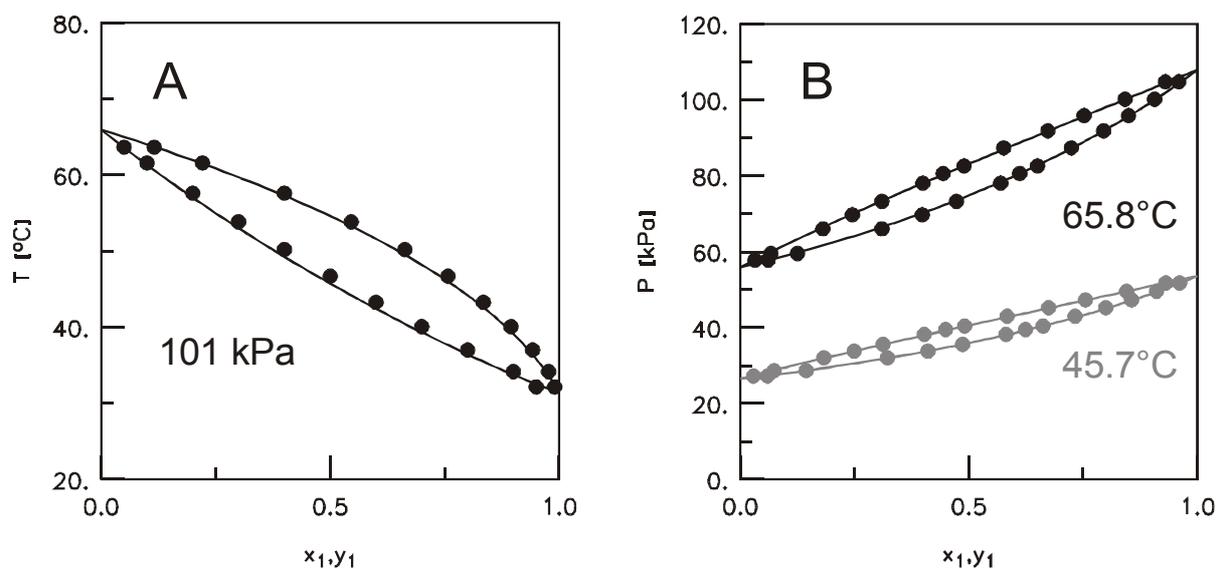


Abb. 3.61 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

A) Furan (1) + Tetrahydrofuran (2), B) 2-Methylfuran (1) + Thiophen (2)

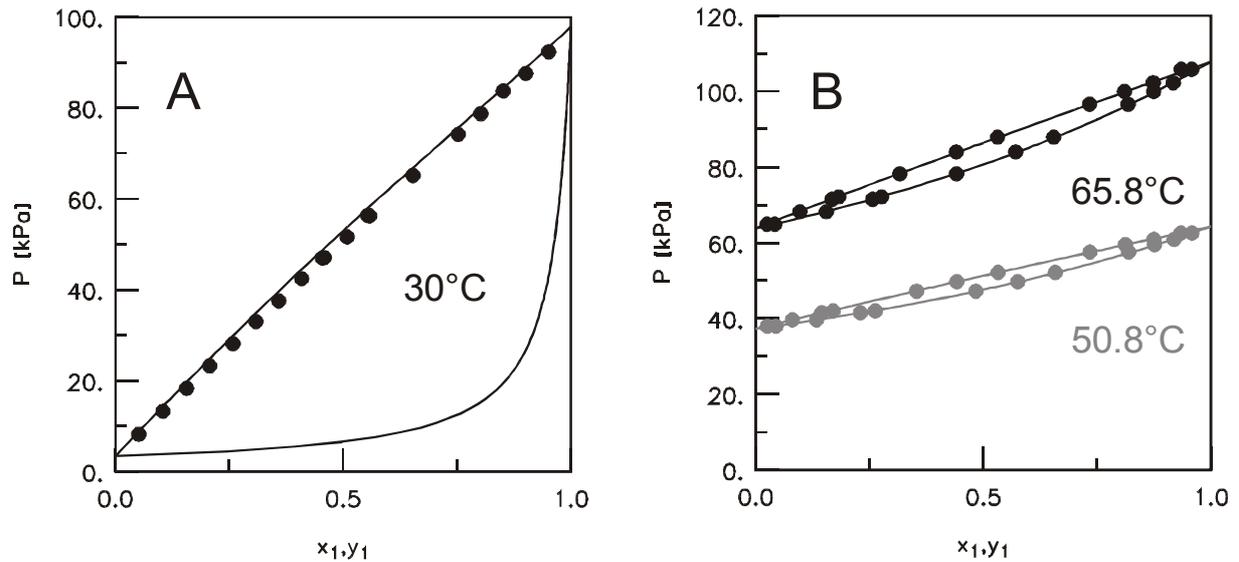


Abb. 3.62 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte
 A) Furan (1) + Pyridin (2), B) 2-Methylfuran (1) + Benzol (2)

Insgesamt wurden folgende 12 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 77 (Furane) angepasst:

- Alkane (CH_2)
- Aromaten (ACH)
- Methanol (CH_3OH)
- Ketone (CH_2CO)
- Pyridin ($\text{AC}_2\text{H}_2\text{N}$)
- Dichloralkane (CCl_2)
- Tetrachlormethan (CCl_4)
- Furfural
- Cyclische Alkane (cy- CH_2)
- Cyclische Ether (cy- CH_2O)
- Chloroform (CHCl_3)
- Thiophen (ACS)

3.7.11 Weitere neue Parametersätze

Neben der Einführung von 10 neuen Hauptgruppen wurden in der Parametermatrix von Modified UNIFAC (Dortmund) weitere Lücken gefüllt.

Um die Lücken in der Matrix durch neu hinzugekommene Daten zu schließen, wurde das Programm UNICHKV benutzt. Dieses Programm durchsucht die VLE-Datenbank der Dortmunder Datenbank nach Datensätzen, die mit Modified UNIFAC (Dortmund) nicht berechnet werden können. Eine Ausgabedatei gibt Aufschluss darüber, ob diese VLE-Daten aufgrund fehlender Antoine-Konstanten, Inkrementierung oder Parametersätze nicht vorhergesagt werden können. Abbildung 3.63 zeigt einen Ausschnitt aus dieser Datei für das System 2-Methylfuran + 2-Butanon, welches aufgrund fehlender Wechselwirkungsparameter nicht berechnet werden konnte. Durch die Anpassung von Parametern an dieses System konnte in der Matrix die Lücke für die Wechselwirkung Furane + Ketone geschlossen werden.

Programm: UNICHKV; Datei Unical.lst

A: Keine Antoine-Konstanten, I: keine Inkrementierung
M: falsche Hauptgruppe (64), P: keine Parameter

VLE-Datenbasis-Check; Modified UNIFAC (Dortmund); 28.09.01

| #DS | ISO | Datensatznummer | ISO-Typ | keine Inkrementierung, Parameter | | Komponenten 2-Methylfuran (1) + 2-Butanon (2) | |
|-----|-----------|-----------------|-----------|----------------------------------|---|---|-----|
| | | | | I | P | | |
| | | 236 | x y T (P) | | | 289 | 40 |
| 205 | x y | | | | | | |
| 207 | x y T (P) | | | | | | |
| 236 | x y T (P) | | | I | P | 289 | 40 |
| 251 | x y T (P) | | A | | | 610 | 23 |
| 273 | x P (T) | | A I P | | | 31 | 840 |

Abb. 3.63 Ausschnitt aus der Ausgabedatei des Programms UNICHKV

Im Folgenden wird auf einzelne Beispiele eingegangen. In Abbildung 3.64 sind das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht und die Exzessenthalpien des Systems Dichlormethan + N-Methyl-2-pyrrolidon sowie in Abbildung 3.65 die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Dichlormethan in N-Methyl-2-piperidon dargestellt. Es ist eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und vorausberechneten Werten zu erkennen.

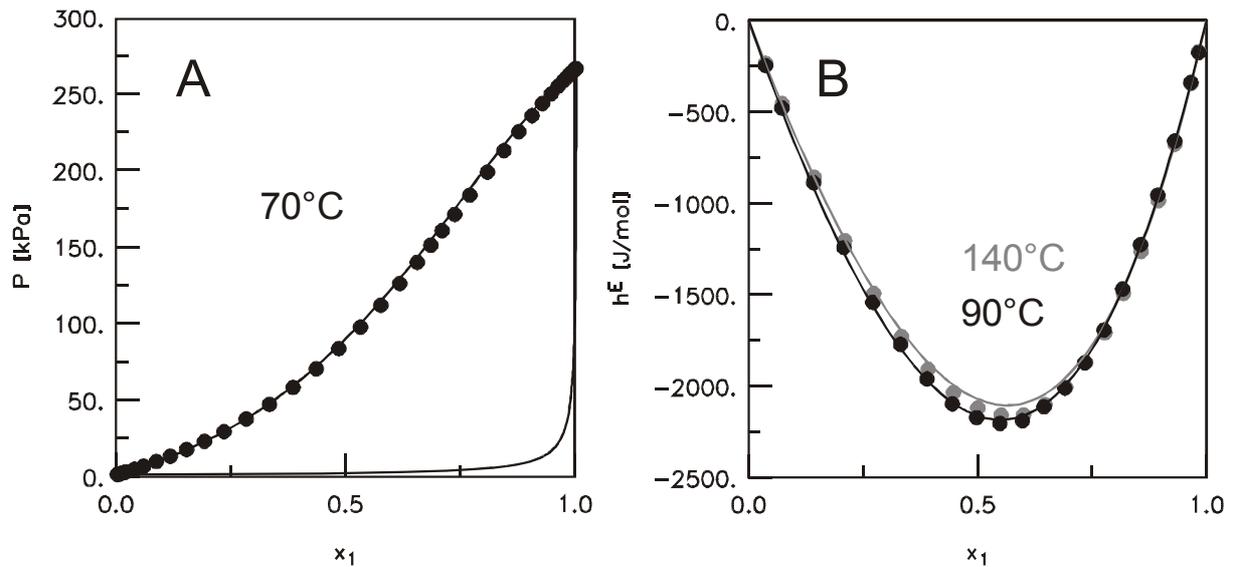


Abb. 3.64 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Dichlormethan (1) + N-Methyl-2-pyrrolidon (2)
A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Exzessenthalpien

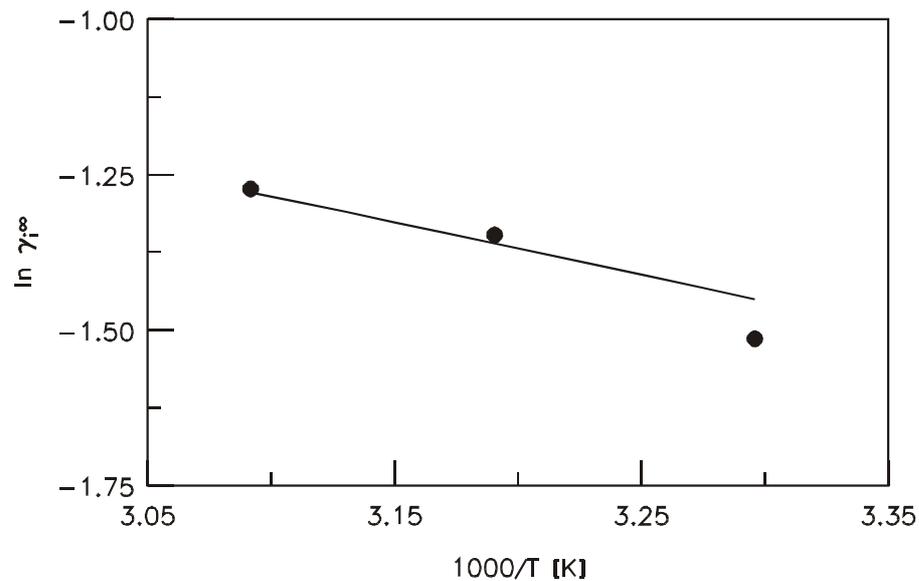


Abb. 3.65 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Dichlormethan in N-Methyl-2-piperidon

Ein weiteres Beispiel für die gute Wiedergabe des thermodynamischen Gemischphasenverhaltens mit Modified UNIFAC (Dortmund) ist für einen anderen Parametersatz in den Abbildungen 3.66 und 3.67 zu sehen.

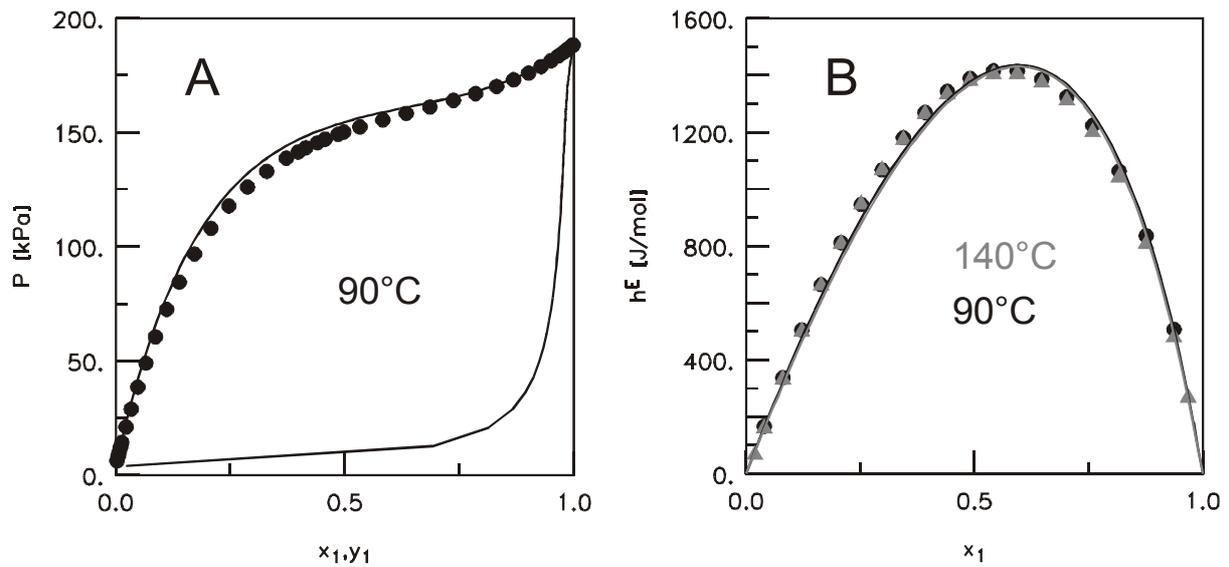


Abb. 3.66 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Daten des Systems Hexan (1) + Benzotrifluorid (2)
 A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Exzessenthalpien

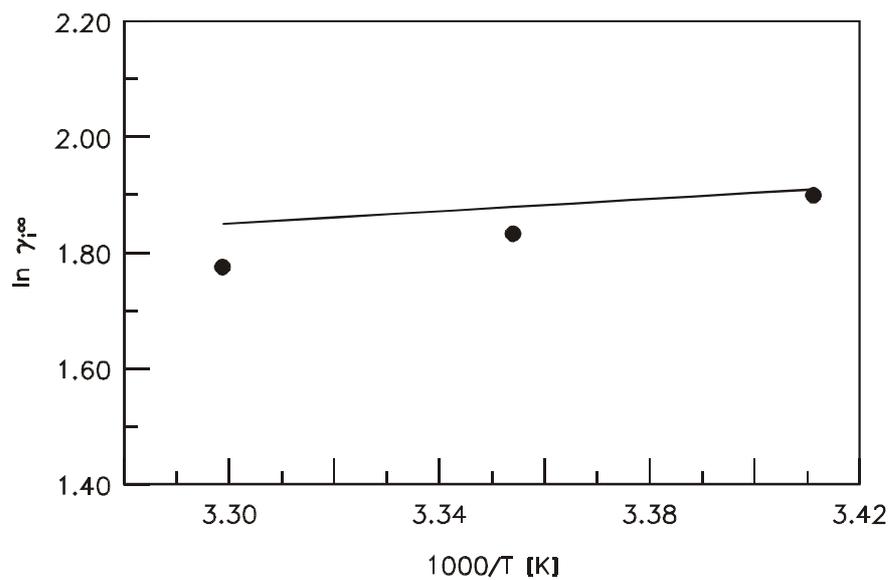


Abb. 3.67 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung von Hexan in Benzotrifluorid

3.8 Ergebnisse der Revision von Modified UNIFAC (Dortmund)

Neben der Einführung neuer Hauptgruppen und dem Füllen von Lücken in der Parametermatrix von Modified UNIFAC (Dortmund) wurde für einige Parametersätze eine Revision durchgeführt. Durch eine Überprüfung der mittleren absoluten und relativen Abweichungen der experimentellen und vorausgerechneten Werten für alle Gemischdatentypen ergaben sich für einige bestehende Parameterkombinationen unzureichende Ergebnisse, so dass diese überarbeitet werden mussten. Für die Abweichungsberechnungen stand dabei das Programm UNASLY zur Verfügung. Die Ursache dafür ist in der stark expandierten Datenbasis seit der Anpassung der alten Parameter [82, 111-113] zu sehen. Auffällig ist dabei, dass oftmals die am Lehrstuhl für Technische Chemie neu gemessenen Exzessenthalpie-Datensätze bei 90 und 140°C mit den vorhandenen Parametersätzen schlecht beschrieben werden. Die meisten publizierten Exzessenthalpie-Daten werden in der Regel nur in einem Temperaturbereich von 0 bis 50°C bestimmt. Neben vereinzelt Parametersätzen wurden auch ganze Hauptgruppen überarbeitet. Auf diese Hauptgruppen (Carbonate, Perfluoralkane und Frigene) sowie die Wechselwirkungen zwischen Aromaten und Alkoholen wird im Folgendem eingegangen.

3.8.1 Aromaten - Alkohole

Bei der systematischen Überprüfung der zur Verfügung stehenden Parameter fiel in einigen Fällen die unzureichende Beschreibung der Exzessenthalpien von Systemen mit Aromaten und Alkoholen bei hohen Temperaturen auf. In Abbildung 3.68 sind die Exzessenthalpien des Systems Ethanol + Benzol in einem großen Temperaturbereich dargestellt. Die linke Abbildung zeigt dabei die vorausgerechneten Exzessenthalpien mit den bereits publizierten Parametern [82]. Hierbei ist besonders die schlechte Beschreibung des Datensatzes bei 140°C augenfällig. Das Maximum weist einen um den Faktor 2.5 zu kleinen Wert auf. Außerdem wird mit diesen Parametern eine falsche Temperaturabhängigkeit der Exzessenthalpien bei hohen Temperaturen vorhergesagt, d.h. die Werte der Exzessenthalpien nehmen bis 90°C zu, um dann mit höheren Temperaturen wieder abzunehmen. Im rechten Teil der Abbildung sind die Ergebnisse mit den überarbeiteten Parametern zu sehen. Mit diesen Parametern wurde eine deutliche Verbesserung erreicht. Auch die in Abbildung 3.69 gezeigte Temperaturfunktion der Ψ -Funktion zeigt einen verbesserten Verlauf mit den überarbeiteten Parametern. Mit den publizierten Parametern ist ab 450 K eine enorme Änderung in der Steigung der Ψ -Funktion zu erkennen. Dies hat einen starken Einfluss auf den Aktivitätskoeffizienten bei diesen hohen

Temperaturen. Mit den überarbeiteten Parametern erhält man einen linearen Verlauf der Ψ -Funktion, was auch durch das Experiment bestätigt wird. Da die Wechselwirkung Aromaten (3) mit Alkoholen (5) einen Basisparameter für die Wechselwirkungen aller aromatischen Verbindungen mit Alkoholen darstellt, müssen auch die anderen Alkohol-Aromaten-Parameter wie z.B. alkylierte Aromaten (4) mit Alkoholen (5) überarbeitet werden.

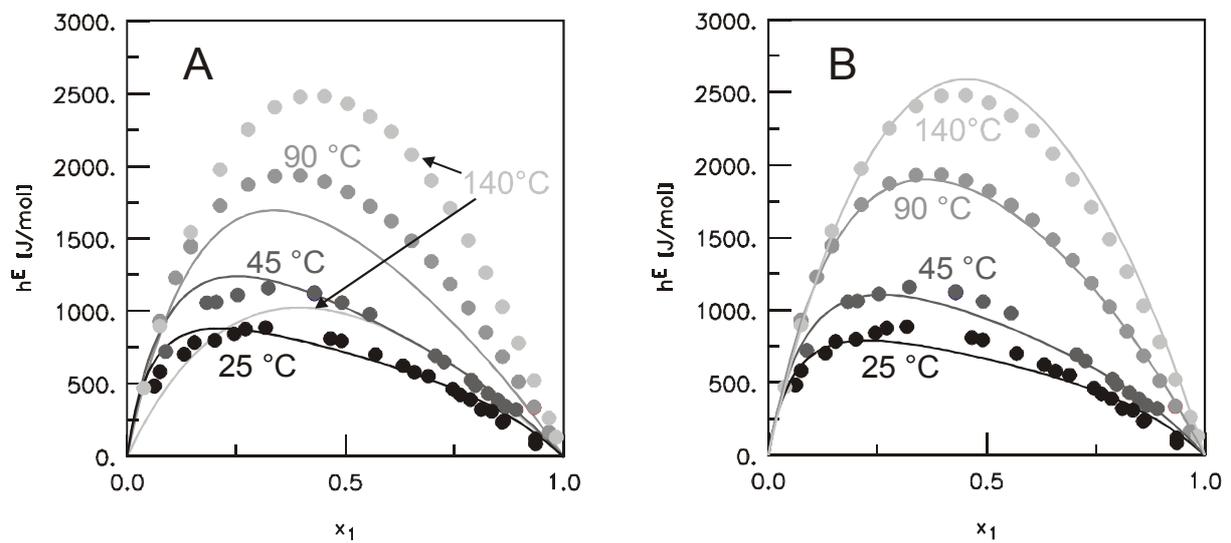


Abb. 3.68 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Exzessenthalpien des Systems Ethanol (1) + Benzol (2)

A) veröffentlichte Parameter, B) überarbeitete Parameter

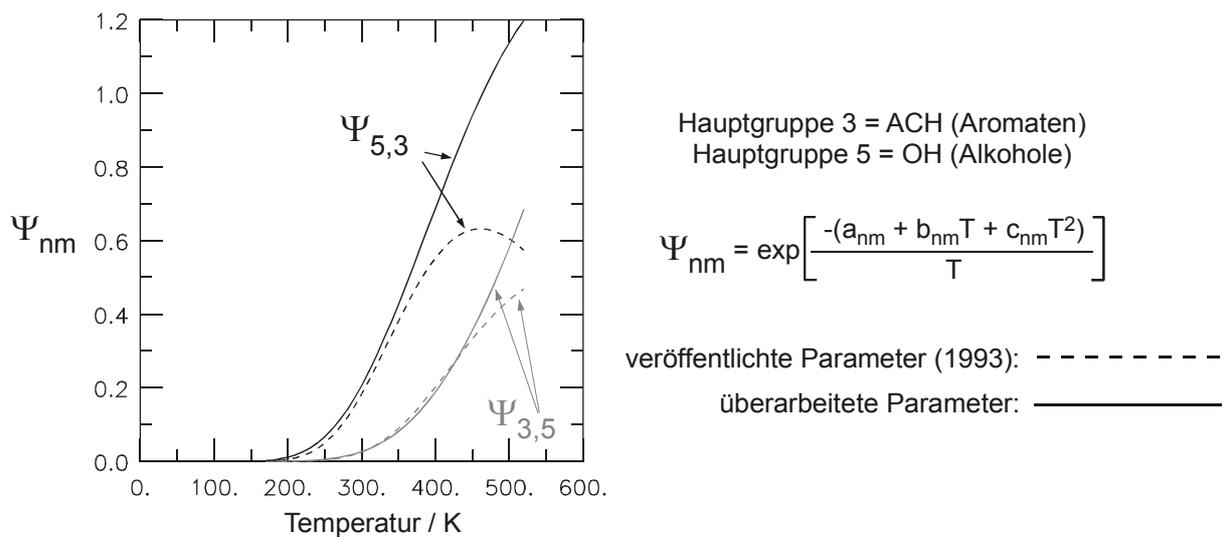


Abb. 3.69 $\Psi_{3,5}$ und $\Psi_{5,3}$ vor und nach der Überarbeitung (Modified UNIFAC (Dortmund))

3.8.2 Hauptgruppe 55 (Carbonate)

Bei der Überprüfung der Datenbasis für Carbonate stellte sich heraus, dass auch die Exzessenthalpien von einigen Systemen mit Carbonaten unzureichend beschrieben wurden. Abbildung 3.70A zeigt die Ergebnisse mit den alten Parametern [111] (gestrichelte Linien) für das System Toluol + Diethylcarbonat in einem Temperaturbereich von 25 bis 140 °C. Mit den überarbeiteten Parameter ergibt sich eine deutlich verbesserte Wiedergabe der Exzessenthalpien, besonders der s-förmige Verlauf bei 25 °C wird quantitativ beschrieben. In Abbildung 3.70B sind zwei Exzessenthalpie-Datensätze von Tetrachlormethan mit den beiden homologen Carbonaten bei 25 °C aufgeführt. Mit den alten Parametern wird in beiden Fällen ein s-förmiger Verlauf vorhergesagt (gestrichelte Linien), der durch die experimentellen Werte in nur einem Fall bestätigt wird. Mit den revidierten Parametern wird auch das System Tetrachlormethan + Dimethylcarbonat gut beschrieben. Da auch hier der Grundparameter für Carbonate überarbeitet wurde, folgte die Revision der Parameter für die gesamte Hauptgruppe.

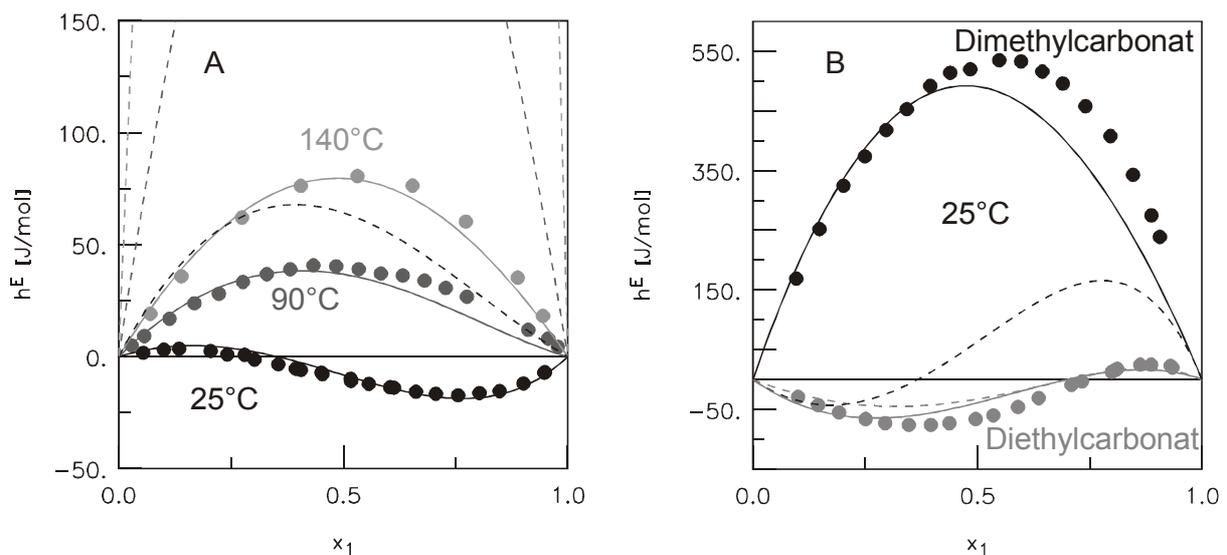


Abb. 3.70 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Exzessenthalpien

A) Toluol (1) + Diethylcarbonat (2),

B) Tetrachlormethan (1) + verschiedene Carbonate (2)

Anhand von Abweichungsberechnungen mit dem Programm UNASLY lässt sich zeigen, dass die Revision der Hauptgruppe Carbonate zu einer Verbesserung der mittleren Abweichungen für die verschiedenen Gemischdaten geführt hat. Im Folgenden sind die Abweichungen für die h^E - und VLE-Datensätze, die in die Anpassungen mit eingegangen sind, gezeigt. Betracht

tet man die mittleren Abweichungen aller mit UNASLY berechenbaren h^E -Datensätze vor und nach der Revision, ergibt sich eine deutliche Verringerung der mittleren absoluten Abweichung von 220.10 auf 152.46 J mol^{-1} bzw. der mittleren relativen Abweichung von 37.00 auf 29.55% mit den neuen Parametern (Abbildung 3.71). Die mittleren relativen Abweichungen wurden dabei auf den betragsmäßig größten Wert $h^E_{\text{exp,max}}$ bezogen. Weiter ist zu erkennen, dass durch die Anpassung neuer Parameterkombinationen die Anzahl der berechenbaren h^E -Datensätze von 134 auf 156 erhöht wurde.

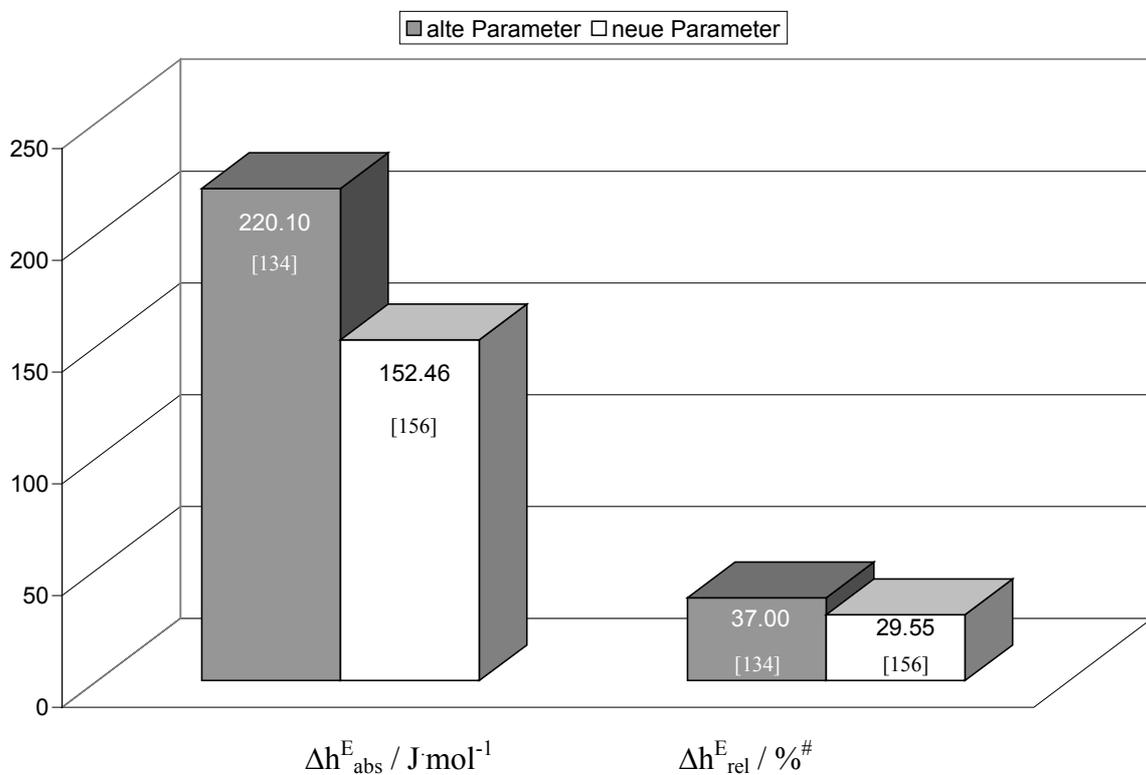


Abb. 3.71 Mittlere Abweichungen aller mit UNASLY berechneten h^E -Datensätze für Carbonate [jeweils berechenbare Anzahl der Datensätze]

$$\#: \Delta h^E_{\text{rel}} = |h^E_{\text{exp}} - h^E_{\text{ber}}| / h^E_{\text{exp,max}} \cdot 100 [\%]$$

Die absoluten Abweichungen vor und nach der Revision bei den berechenbaren VLE-Datensätzen zeigen ungefähr gleiche Werte (Abbildung 3.72). Nur bei den Abweichungen in der Temperatur wurde eine Verbesserung von 5.93 auf 2.71 K mit den neuen Parametern erzielt.

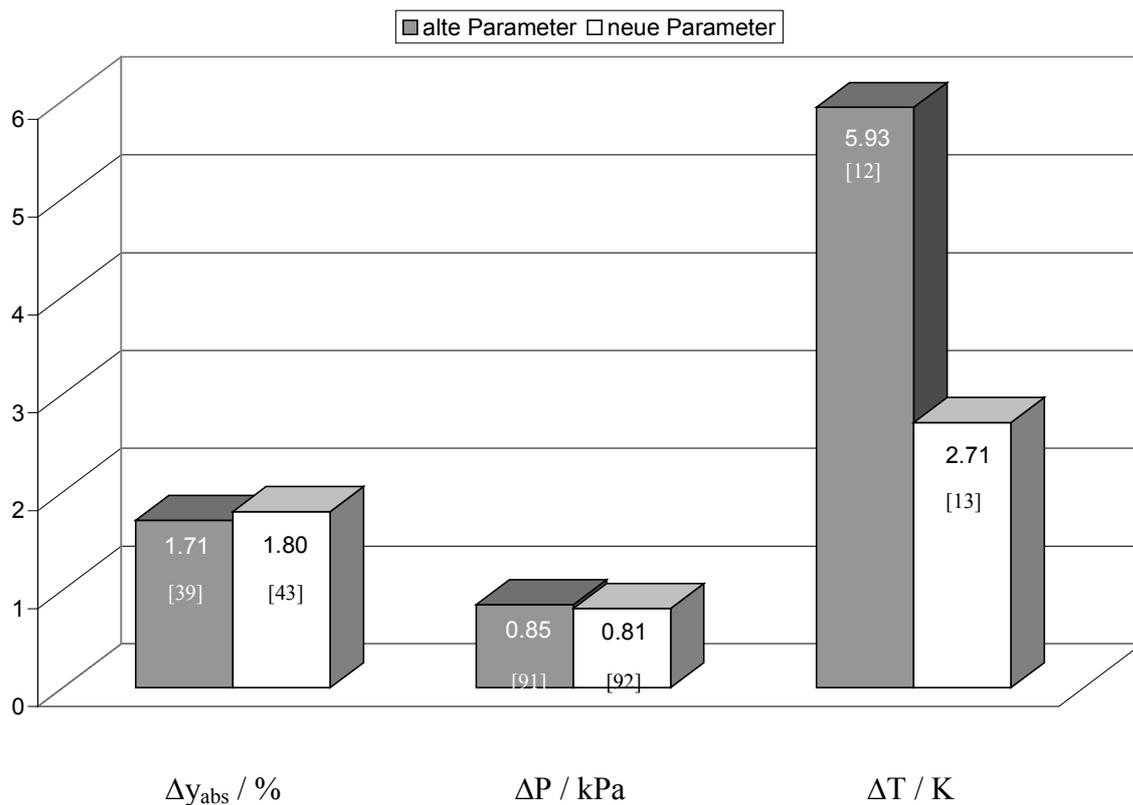


Abb. 3.72 Mittlere absolute Abweichungen aller mit UNASLY berechneten VLE-Datensätze für Carbonate [jeweils berechenbare Anzahl der Datensätze]

3.8.3 Hauptgruppe 40 (Perfluoralkane)

Bei der Überarbeitung der Hauptgruppe „Perfluoralkane“ lag unter anderem das besondere Augenmerk auf der besseren Beschreibung von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten. Treten sehr große Abweichungen vom Raoultischen Gesetz auf, kann es zum Zerfall der flüssigen Mischung in zwei Phasen kommen. In Abbildung 3.73 sind vier Beispiele für solche Systeme mit Perfluoralkanen gegeben. Auf der linken Seite sind die Berechnungen mit den alten Parametern [113] zu sehen. Dabei ist zu erkennen, dass sowohl die oberen kritischen Entmischungstemperaturen als auch die Breite der Mischungslücken unbefriedigend beschrieben werden. Mit den überarbeiteten Parametern wird eine wesentlich bessere Beschreibung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte erreicht (Abbildung 3.73B). Neben der Revision der publizierten Parameter wurden 11 neue Parameterkombinationen eingeführt. Dadurch wurde auch die Anwendungsbreite der Hauptgruppe „Perfluoralkane“ entscheidend erweitert.

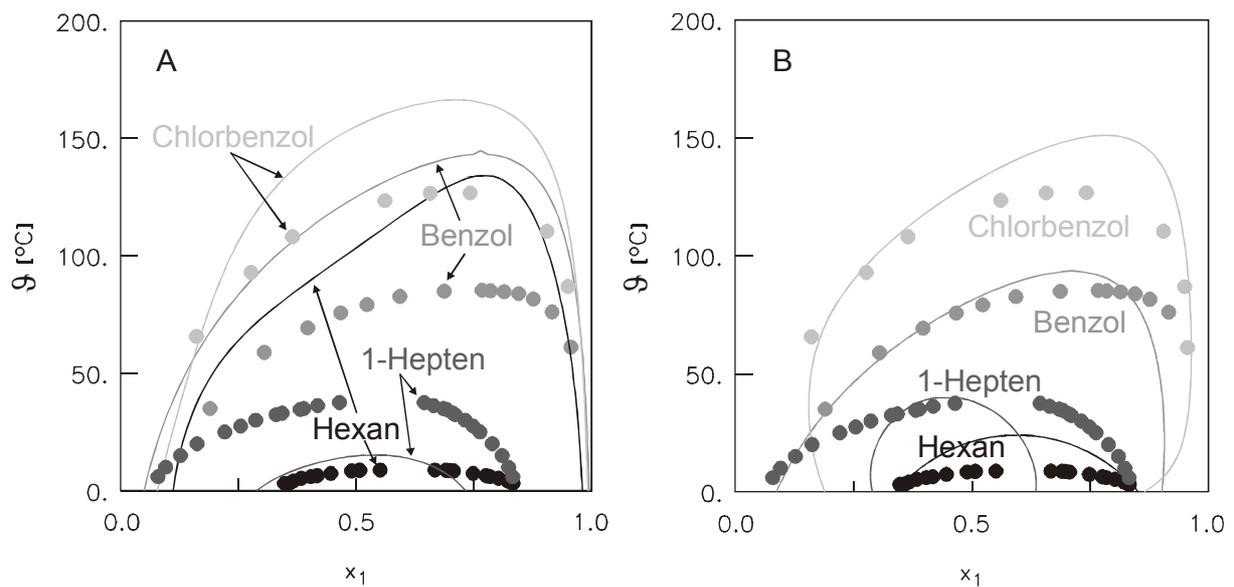


Abb. 3.73 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte verschiedener Komponenten (1) mit Perfluormethylcyclohexan (2)

A) vor der Überarbeitung,

B) nach der Überarbeitung

3.8.4 Hauptgruppe 65 - 73 (Frigene)

3.8.4.1 Nomenklatur der Frigene (Fluorchlorkohlenwasserstoffe)

Mit dem Begriff Fluorchlorkohlenwasserstoffe werden ganz oder teilweise chlor- und fluor-substituierte Alkane bezeichnet. Unter ihnen haben vor allem die Methan- und Ethanderivate technische Bedeutung erlangt. Daher findet man in der Literatur vorwiegend Reinstoff- und Gemischdaten dieser Derivate. Da die Frigene eine weitreichende technische Verwendung haben, wurde von DuPont im Jahre 1930 eine spezielle Ziffer-Notation zu ihrer Bezeichnung entwickelt. 1957 wurde von der ASHRAE (American Society of Heating, Refrigeration, and Air-conditioning Engineers) dieses System in einem Standard 34 übernommen. Die Nomenklatur lässt sich dabei systematisch aus dem Molekülaufbau herleiten, wie aus Abbildung 3.74 hervorgeht:

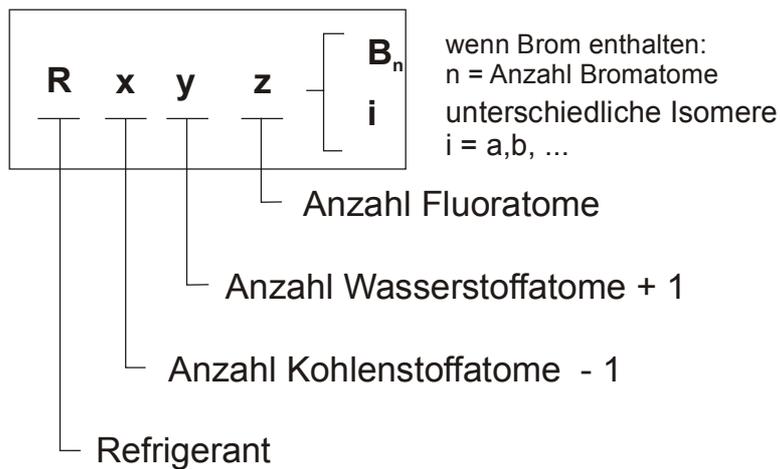
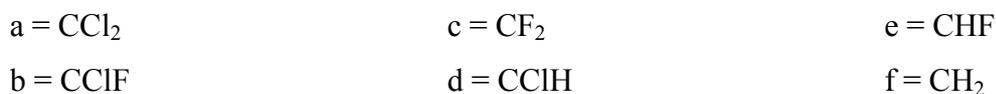


Abb. 3.74 Kennzeichnung von Kältemitteln

Laut diesem Standard wird jede Frigenkomponente durch den Buchstaben R (Refrigerant = engl. Bezeichnung für Kältemittel) und eine Ziffernfolge gekennzeichnet, die dem R - oder dem Markennamen - nachgestellt ist. Diese Folge setzt sich aus den Ziffern x (für die Anzahl der Kohlenstoffatome minus Eins), y (für die Anzahl der Wasserstoffatome plus Eins) sowie z (für die Anzahl der Fluoratome im Molekül) zusammen. Aus den freien Valenzen ergibt sich die Anzahl der enthaltenen Chloratome, z.B. R116 = 2 C, 0 H, 6 F und 0 Cl \rightarrow C₂F₆. Sind Bromatome enthalten, so wird dies durch den Zusatz B_n gekennzeichnet, wobei n die Anzahl der Bromatome wiedergibt. Isomere Frigene werden durch den Zusatz eines weiteren Kleinbuchstaben unterschieden. Bei cyclischen Frigenen wird der Buchstabe C vor die Ziffernfolge gesetzt, z.B. RC-318 = 4 C, 0 H, 8 F und 0 Cl \rightarrow cy-C₄F₈. Zur Unterscheidung der unterschiedlichen Isomere bei den Propanderivaten wird ein Zweibuchstabencode benötigt. Der erste Buchstabe berücksichtigt dabei die Substituenten am Zentralatom:



Der zweite Buchstabe unterscheidet die unterschiedlichen Isomere, wobei der am meisten symmetrischen Struktur der Buchstabe a zugeteilt wird, z.B. R245fa = C₃F₅H₃ \rightarrow „f“ = CH₂ \rightarrow „a“ = CF₃CH₂CF₂H (1,1,1,3,3-Pentafluorpropan).

3.8.4.2 Verwendung der Frigene

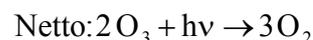
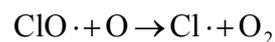
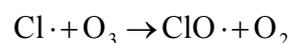
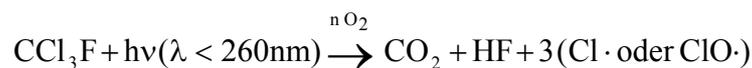
Die Fluor- und Chlorfluorderivate des Methans sowie des Ethans zeichnen sich mit zunehmendem Fluor-Gehalt durch hohe chemische und thermische Beständigkeit aus. Sie sind

überwiegend unbrennbar und relativ gering toxisch. Eine Ausnahme stellt das toxische Dichlorfluormethan (R21) mit einem MAK-Wert von 10 ppm dar [120].

Die oben genannten Eigenschaften haben zu ihrer Verbreitung als Treibmittel für Aerosole, als Kältemittel, Feuerlöschmittel, Lösemittel für die chemische Reinigung, zur Metallentfettung und zum Verschäumen von Kunststoffen beigetragen.

3.8.4.3 Umweltproblematik

Im Jahre 1974 formulierten Molina und Rowland [121] die erste „Ozon-Hypothese“. Danach sind die Frigene chemisch sehr stabil und werden in der Troposphäre nicht durch Reaktionen abgebaut. Innerhalb weniger Jahre bewegen sich diese Gase von ihrem Ursprungsort in die Stratosphäre. In einer Höhe von 20 bis 25 km ist die solare Strahlung so energiereich, dass die Moleküle zerlegt werden. Dadurch werden Chlor- und Chlormonoxidradikale freigesetzt. Darauf erfolgt der eigentliche katalytische Ozonabbau. Der Vorgang wird durch folgende Reaktionen beschrieben:



Die Ozonzerstörung durch Brom verläuft analog. Von besonderer Bedeutung als ozonzerstörende Moleküle sind die chemisch sehr stabilen Frigene R11 (CClF_3) und R12 (CCl_2F_2). Auf natürliche Weise wird Chlor durch Vulkanausbrüche und durch Transport von Methylchlorid (CH_3Cl), einem Produkt der Meeresalgen, der Stratosphäre zugeführt. Das Chlormonoxid-Radikal kann durch Reaktionen mit Stickstoffdioxid oder HO_2 -Radikalen neutralisiert werden. Die entstehenden Produkte, Chlornitrat bzw. Hypochlorige Säure, zerlegen Ozon nicht. Dieser Zustand ist jedoch nur vorläufig, da die Moleküle wieder photodissoziieren können. Einen zusammenfassenden Überblick über den Aufstieg von Frigenen in die Stratosphäre sowie Reaktionen und Auswaschung von chlorhaltigen Molekülen gibt nachfolgende Abbildung:

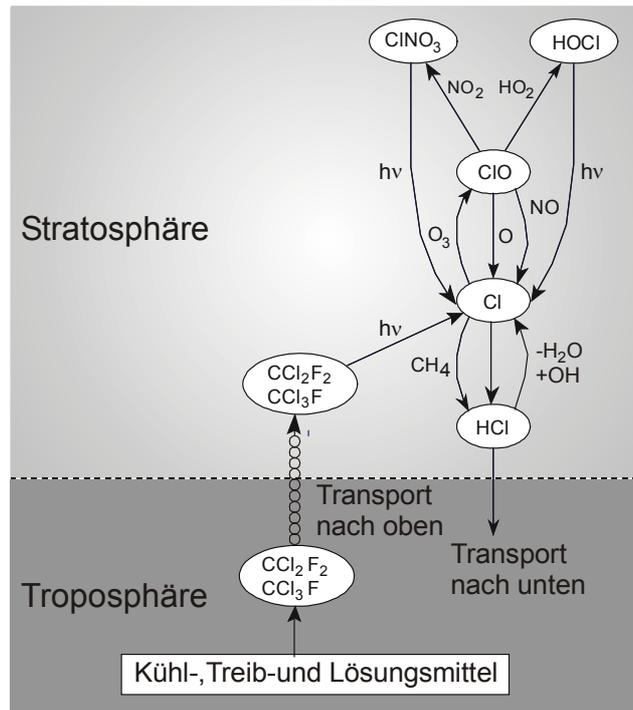


Abb. 3.75 Aufstieg in die Stratosphäre, Reaktion und Auswaschung von chlorhaltigen Substanzen [120]

Die unterschiedlichen Ozonabbaupotenziale diverser Frigene werden durch den sogenannten ODP-Wert (Ozon Depletion Potential = engl. Bezeichnung für Ozonabbaupotenzial) wiedergegeben. Diese Größe stellt keinen absoluten Wert dar. Sie gibt nur eine relative Aussage zu einem Referenzstoff. Für den ODP-Wert gilt als Referenzstoff das R11 mit einem Wert von Eins. In die Bestimmung des Potenzialwertes fließen alle Stoffgrößen ein, die für die Ozonzerstörung relevant sind, wie z.B. Chlorgehalt, atmosphärische Lebensdauer, Reaktionszyklen, Absorptionsspektrum und Konzentration in der Atmosphäre. Den Tabellen 3.4 und 3.5 sind einige Werte zu entnehmen.

| Formel | Kältemittel | ODP-Wert |
|------------------------------|-------------|----------|
| CCl_3F | R11 | 1.0 |
| CCl_2F_2 | R12 | 1.0 |
| CClF_3 | R13 | 1.0 |
| CHClF_2 | R22 | 0.055 |
| R12/R152a (73.8/26.2 Gew.-%) | R500 | 0.738 |
| R22/R115 (48.8/51.2 Gew.-%) | R502 | 0.307 |
| R23/R13 (40.1/59.9 Gew.-%) | R503 | 0.6 |

Tab. 3.4 Diverse Frigene mit einem hohen Ozonabbaupotenzial [122]

| Formel | Kältemittel | ODP-Wert |
|-----------------------------------|-------------|----------|
| CHF_3 | R23 | 0 |
| $\text{Cl}_2\text{HC-CF}_3$ | R123 | 0.02 |
| $\text{F}_3\text{C-CFH}_2$ | R134a | 0 |
| R32/R125/R134a (23/25/52 Gew.-%) | R407c | 0 |
| R32/R125 (50/50 Gew.-%) | R410a | 0 |
| R23/R116 (46/54 Gew.-%) | R508b | 0 |
| R22/R125/R290 (38/60/2 Gew.-%) | R402a | 0.02 |
| R22/R125/R143a (47/7/46 Gew.-%) | R408a | 0.026 |
| R125/R143a/R134a (44/52/4 Gew.-%) | R404a | 0 |
| R125/R143a (50/50 Gew.-%) | R507 | 0 |
| R22/R142b/R124 (60/15/25 Gew.-%) | R409a | 0.05 |
| R22/R152a/R124 (53/13/34 Gew.-%) | R401a | 0.03 |

Tab. 3.5 Diverse Frigene ohne bzw. mit einem niedrigen Ozonabbaupotenzial [122]

Die Stoffe R11, R12 sowie R13 aus Tabelle 3.4 besitzen einen ODP-Wert von Eins. Dieser Wert steht für das höchste Abbaupotenzial. Dagegen zeigen die Kältemittel R23 und R134a sowie die Kältemittelgemische R407c, R410a, R508b, R404a und R507 aus Tabelle 3.5 kein Ozonabbaupotenzial. Aus den Tabellen kann man schließen, dass nur Stoffe ohne Chloratome unbedenklich sind.

Aufgrund des Gefahrenpotenzials, das von einigen Frigenen ausgeht, wurde 1987 von vielen Ländern im Protokoll von Montreal beschlossen, zu festgelegten Terminen die Produktion zu verringern oder sogar einzustellen. Das Protokoll sieht eine Verringerung der Produktion um 50% für R11 und R12 bis 1998 vor. 1990 wurde in den Londoner Zusätzen zum Protokoll von Montreal festgelegt, dass die maximal erlaubten Werte für R11 und R12, bezogen auf die Produktion von 1986, bei 80% (1993), 50% (1995), 15% (1997) und 0% (2000) liegen sollen. Weiterhin soll die Produktion von R140a (1,1,1-Trichlorethan) und Tetrachlorkohlenstoff bis zum Jahre 2005 eingestellt werden.

3.8.4.4 Alternativen für umweltgefährdende Frigene

Aufgrund der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Umweltproblematik ist man bestrebt, diese Stoffe zu ersetzen bzw. sie beim Verschrotten der Kühlaggregate aufzufangen und dann

wiederzuverwerten oder zu entsorgen. Durch den Ersatz dieser Stoffe stellt sich die Frage nach möglichen Alternativen.

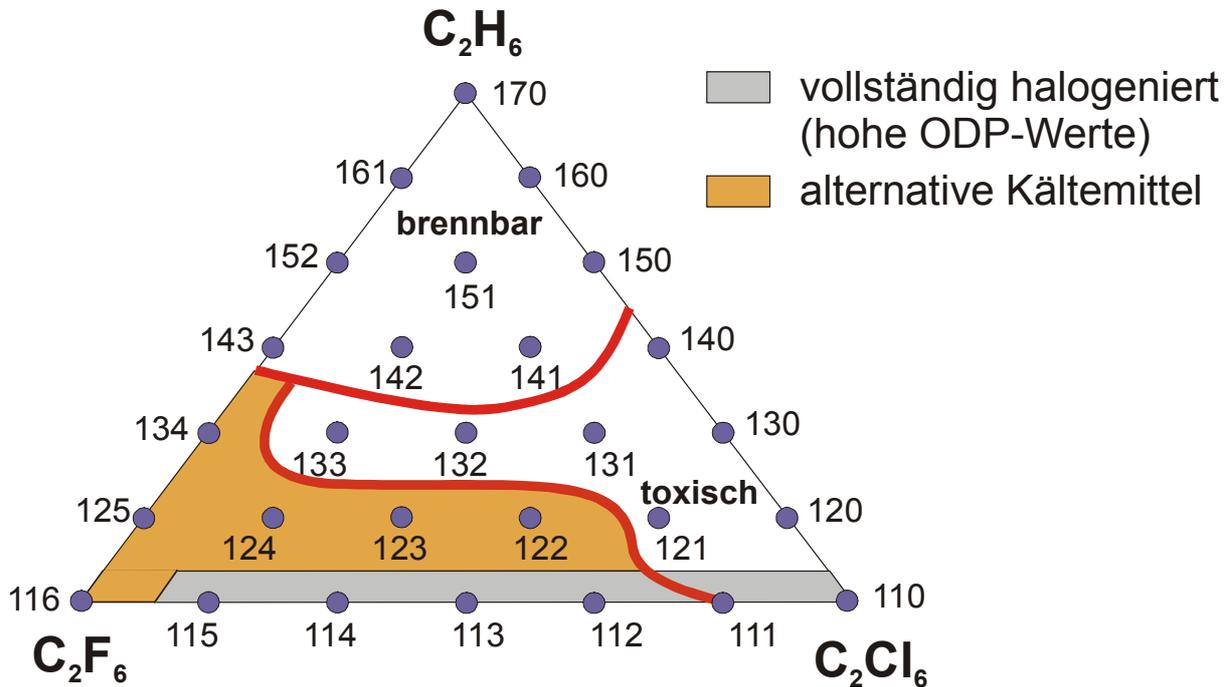


Abb. 3.76 Ethanderivate der Frigene mit möglichen Alternativen für umweltgefährdende Stoffe

Abbildung 3.76 zeigt ein Dreiecksdiagramm der Ethanderivate der Frigene. Jeder Punkt in diesem Diagramm stellt eine Komponente dar. Neben den Punkten ist die gebräuchliche Ziffer-Notation nach ASHRAE-Standard angegeben. Das Dreieck teilt sich in vier Bereiche auf. Neben einem Bereich für leichtentzündliche, toxische und vollständig halogenierte Derivate erstreckt sich ein Gebiet für vielversprechende, alternative Ersatzstoffe. Hierbei hat sich z.B. als Ersatzstoff für R12 das chlorfreie und nicht ozonabbauende R134a und für R11 das R123 mit sehr geringem ODP-Wert kommerziell durchgesetzt. Neben diesen Reinstoffen werden auch binäre und ternäre Kältemittelgemische verwendet. Der Abbildung 3.77 sind einige Beispiele für solche Gemische zu entnehmen. Dabei sind die traditionellen, ozonabbauenden Frigene auf der linken Seite der Abbildung den alternativen Kältemitteln auf der rechten Seite gegenübergestellt. Die experimentellen und vorausgerechneten Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und azeotropen Punkte der grau unterlegten Systeme werden in Kapitel 3.8.4.6 dargestellt.

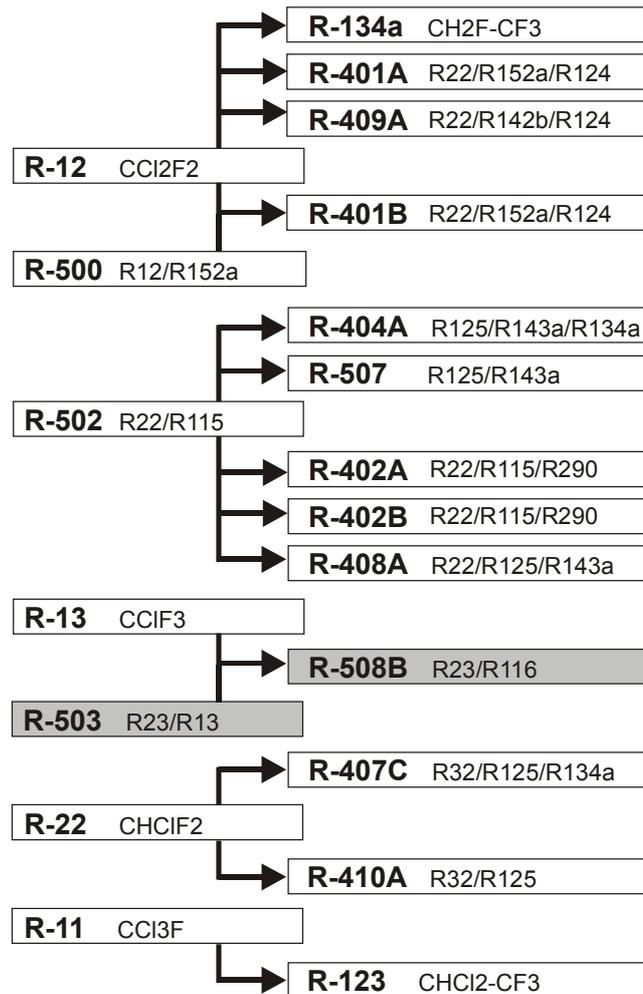


Abb. 3.77 Kommerziell verwendete Ersatzstoffe für umweltgefährdende Frigene

Die Zusammensetzung der alternativen Gemische kann dabei so gewählt werden, dass die Eigenschaften möglichst gut mit dem traditionellen Kältemittel, das ersetzt wurde, übereinstimmen. Bei geeigneter Wahl der Konzentrationen des Gemischs können deutliche energetische Vorteile erzielt werden. Das ternäre Gemisch aus R32 (1), R125 (2) und R134a (3), ein Ersatzgemisch für R22, führt z.B. bei Wärmepumpen zu einer Energieeinsparung von 15% gegenüber R22, wenn die Molanteile $x_1 = 0.485$ und $x_2 = 0.250$ betragen [123].

Der Ersatz von traditionell genutzten Kältemitteln durch neue erfordert die genaue Kenntnis ihres VLE-Verhaltens über einen Temperatur- und Druckbereich, der für den Verfahrenstechniker von Interesse ist. Da Messungen zu zeitaufwendig und teuer sind, ist die Vorausberechnung des thermodynamischen Verhaltens mit Hilfe von Gruppenbeitragsmethoden, z.B. Modified UNIFAC (Dortmund), hilfreich. Dazu wurde in meiner Diplomarbeit [124] ein neuer Ansatz zur Beschreibung von Kältemitteln in Modified UNIFAC (Dortmund) eingeführt. Bis zu diesem Zeitpunkt stand nur eine Strukturgruppeneinteilung für Kältemittel in Modified

UNIFAC (Dortmund) von Kleiber [125] zur Verfügung. Der Ansatz aus der Diplomarbeit wurde von Nienhaus [112] weiterentwickelt. Da sich jedoch für einige neue Kältemittelsysteme keine befriedigende Beschreibung des thermodynamischen Verhaltens mit diesem Ansatz ergab und sich die Datenbasis deutlich erweitert hatte, wurde die Strukturgruppeneinteilung für Frigene in Modified UNIFAC (Dortmund) überarbeitet.

3.8.4.5 Strukturgruppeneinteilung für Kältemittel in Modified UNIFAC (Dortmund)

Im Folgenden wird zunächst noch einmal auf den systematischen Ansatz für die Strukturgruppeneinteilung für Kältemittel aus meiner Diplomarbeit eingegangen [124].

Da in den meisten Fluorchlorkohlenwasserstoffen mehrere stark elektronegative Halogenatome am gleichen oder benachbarten Kohlenstoffatom gebunden sind, beeinflussen sich diese durch ihre polarisierende Wirkung gegenseitig. Es kommt zum sogenannten Proximity-Effekt. Dadurch wird die Gruppenzuordnung der Frigene besonders erschwert. Trotz dieses Problems sollte es jedoch möglich sein, einen einfachen und zugleich systematischen Ansatz für die Strukturgruppeneinteilung zu finden.

Der Schlüssel für solch einen Ansatz liegt in dem Dreiecksdiagramm „Methanderivate der Fluorchlorkohlenwasserstoffe“, welches in Abbildung 3.78 dargestellt ist. In diesem Diagramm sind alle 15 Kombinationsmöglichkeiten der Methanderivate dargestellt. Um die von Wu und Sandler [101, 102] aufgestellten Grundprinzipien für die Gruppeneinteilung einzuhalten, wurden die Methanderivate in dem systematischen Ansatz als eigenständige Gruppe belassen. Somit konnte auch die geforderte Elektroneutralität eingehalten werden. Ausgehend von diesem Ansatz sind maximal 15 Hauptgruppen zur Beschreibung der Methanderivate der Fluorchlorkohlenwasserstoffe nötig. Da aber bereits für die fünf auf der Basis des Dreiecksdiagramm stehenden Methanderivate sechs Hauptgruppen (Alkane CH_2 (1) sowie chlorierte Alkane CCl (21), CCl_2 (22), CCl_3 (23), CCl_4 (24) und CHCl_3 (45)) in Modified UNIFAC (Dortmund) vorhanden sind, verbleiben nur noch zehn Hauptgruppen.

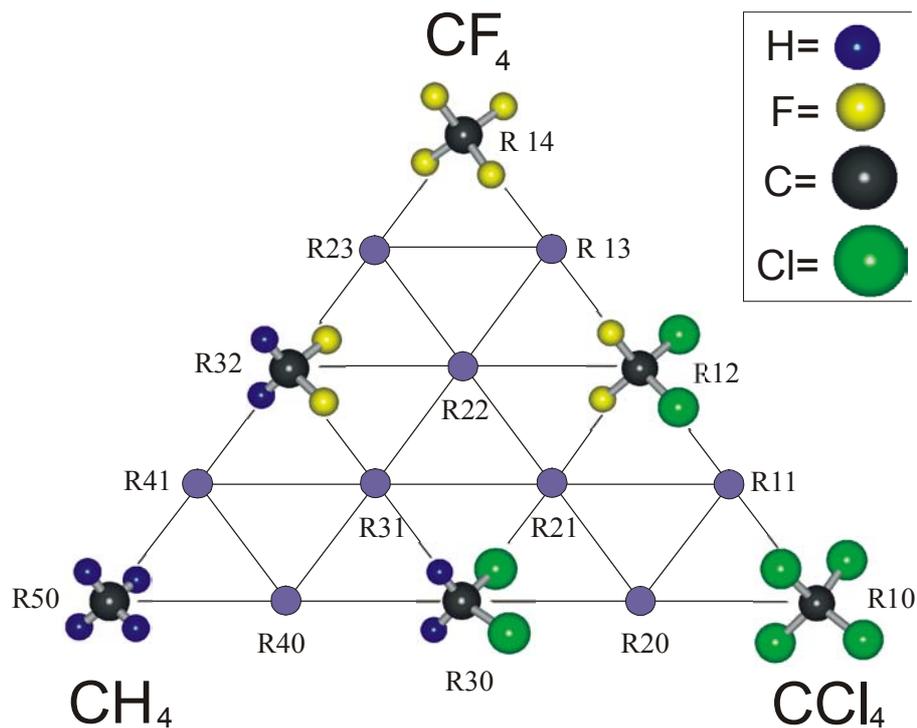


Abb. 3.78 Methanderivate der Fluorchlorkohlenwasserstoffe

Gruppen mit gleicher Anzahl von Fluor- bzw. Chloratomen (x und y) bilden eine Hauptgruppe

Die unterschiedliche Anzahl der H-Atome z ergibt die Untergruppe



| Hauptgruppe | 67 ($x=1, y=2$) | 68 ($x=2, y=0$) | 69 ($x=2, y=1$) |
|-------------------------------|---|---|--|
| Korrespondierende Untergruppe | $-\text{CFCl}_2$ CFCl_2H | $-\text{CF}_2$ $-\text{CF}_2\text{H}$ CF_2H_2 | $-\text{CF}_2\text{Cl}$ CF_2ClH |

Abb. 3.79 Einteilung der höheren Alkanderivate der Fluorchlorkohlenwasserstoffe

Aus Abbildung 3.79 geht die Zuordnung der Ethan- und höheren Derivate hervor. Dazu werden diese Derivate an ihren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen zerschnitten. Die einzelnen Fragmente werden dann nach folgenden Regeln den 10 Hauptgruppen, die sich aus den Methanderivaten ergeben, zugeordnet:

Gruppen mit gleicher Anzahl von Fluor- bzw. Chloratomen bilden eine Hauptgruppe

Die unterschiedliche Anzahl der Wasserstoffatome ergibt die Untergruppe.

Die Eignung der aufgestellten Gruppenzuordnung konnte erst nach erfolgter Parameteranpassung nachgewiesen werden. Bei den auf der Basis der gewählten Einteilung durchgeführten Anpassungen wurde jedoch deutlich, dass noch einige Veränderungen vorgenommen werden mussten:

Beibehaltung der bereits bestehenden Hauptgruppe 40 Perfluoralkane

Zusammenfassung der Strukturgruppen „CFCl₂H“, „CFCl₂“ und „CFCl₃“ zu einer Hauptgruppe

Zusammenfassung der Strukturgruppen „CF₂Cl“ und „CF₂Cl₂“ zu einer Hauptgruppe

Die Anzahl der Hauptgruppen wurde somit auf neun reduziert. Diese optimierte Modified UNIFAC (Dortmund) Strukturgruppeneinteilung für Kältemittel diente als Ausgangsbasis für die Parameteroptimierung der Frigene in der Diplomarbeit [124].

Nienhaus [112] führte in seiner Dissertation für die Strukturgruppe „CF₂Cl“ eine eigene Hauptgruppe ein und erhöhte die Anzahl der Strukturgruppen wieder auf zehn. Da sich mit der Zusammenfassung der Strukturgruppen „CF₂Cl“ und „CF₂Cl₂“ zu einer Hauptgruppe, wie sie in meiner Diplomarbeit vorlag, sehr zufriedenstellende Ergebnisse ergeben, lässt sich die Existenz einer eigenständigen Hauptgruppe für die Strukturgruppe „CF₂Cl“ nicht begründen. Aus diesem Grunde wurde in dieser Arbeit die Zuordnung der Strukturgruppe „CF₂Cl“ rückgängig gemacht.

Um auch Systeme mit den bromierten Verbindungen R13B₁ (CF₃Br) und R12B₁ (CF₂ClBr) beschreiben zu können, wurden diese Strukturgruppen in die Strukturgruppeneinteilung für Kältemittel eingeführt.

Da mit der bisherigen Inkrementierung von R143a, die Abbildung 3.80 zu entnehmen ist, nur eine schlechte Beschreibung des thermodynamischen Gemischverhaltens von Systemen, die R143a enthalten, erhalten wurde, wurde die Inkrementierung dieser Verbindung überarbeitet. Die neue Inkrementierung von R143a ist ebenfalls in Abbildung 3.80 dargestellt. Die Zuordnung der neuen Strukturgruppe „(CH₃)-CF₃“ zur Hauptgruppe „CF₃H“ erfolgte dabei aufgrund des ähnlichen thermodynamischen Mischphasenverhaltens der Verbindungen R143a und Fluoroform (CF₃H).

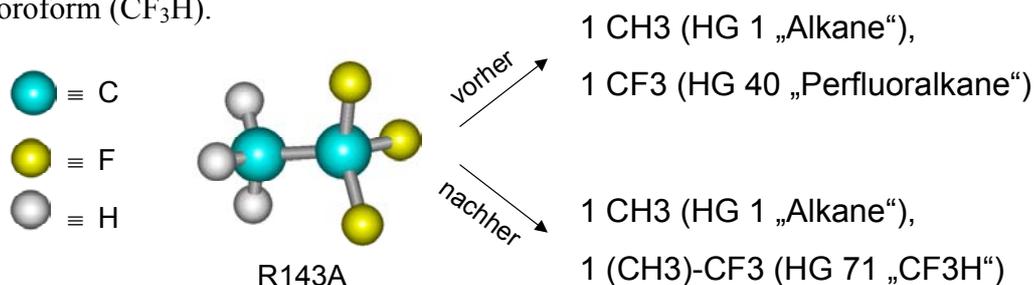


Abb. 3.80 Alte und neue Inkrementierung von R143a

Ein Beispiel für experimentelle und vorausberechnete Dampf-Flüssig-Gleichgewichte eines Systems mit R143a mit der alten und neuen Inkrementierung wird in Kapitel 3.8.4.6 dargestellt.

Die optimierte Modified UNIFAC (Dortmund) Strukturgruppeneinteilung für Kältemittel ist in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Die Hauptgruppen für Alkane CH_2 (1), chlorierte Alkane CCl (21), CCl_2 (22), CCl_3 (23), CCl_4 (24) sowie CHCl_3 (45) und Perfluoralkane CF_2 (40) sind bereits in Modified UNIFAC (Dortmund) vorhanden. In den grauen Kästen sind die Strukturgruppen der neun Hauptgruppen für Kältemittel aufgeführt.

| | | | | | |
|---|---|--|--|--|--|
| 1 CH₃ 1 CH ₃ 2 CH ₂ 3 CH 4 C | 21 CCl 44 CH ₂ Cl 45 CHCl 46 CCl | 22 CCl₂ 47 CH ₂ Cl ₂ 48 CHCl ₂ 49 CCl ₂ | 23 CCl₃ 51 CCl ₃ | 24 CCl₄ 52 CCl ₄ | 45 CHCl₃ 50 CHCl ₃ |
| 40 CF₂ 74 CF ₃ 75 CF ₂ 76 CF | | | | | |
| 65 CFH 130 CFH ₃ 131 CFH ₂ 132 CFH | 66 CFCl 133 CFClH ₂ 134 CFClH 135 CFCl | 67 CFCl₂ 136 CFCl ₂ H 137 CFCl ₂ 138 CFCl ₃ | 68 CF₂H 139 CF ₂ H ₂ 140 CF ₂ H | 69 CF₂ClH 141 CF ₂ ClH | |
| 70 CF₂Cl₂ 142 CF ₂ Cl 143 CF ₂ Cl ₂ 148 CF ₃ Br | | 71 CF₃H 144 CF ₃ H 147 (CH ₃)-CF ₃ | 72 CF₃Cl 145 CF ₃ Cl 149 CF ₂ ClBr | 73 CF₄ 146 CF ₄ | |

Abb. 3.81 Optimierte Modified UNIFAC (Dortmund) Strukturgruppeneinteilung für Kältemittel

Diese Strukturgruppeneinteilung diente als Ausgangsbasis für die Parameteroptimierung der Frigene. Insgesamt wurden 105 Parametersätze für Modified UNIFAC (Dortmund) neu eingeführt oder überarbeitet. In der folgenden Abbildung ist die Modified UNIFAC (Dortmund)-Submatrix für Frigene zu sehen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die neun Hauptgruppen für die Kältemittel in der Matrix vergrößert hervorgehoben.

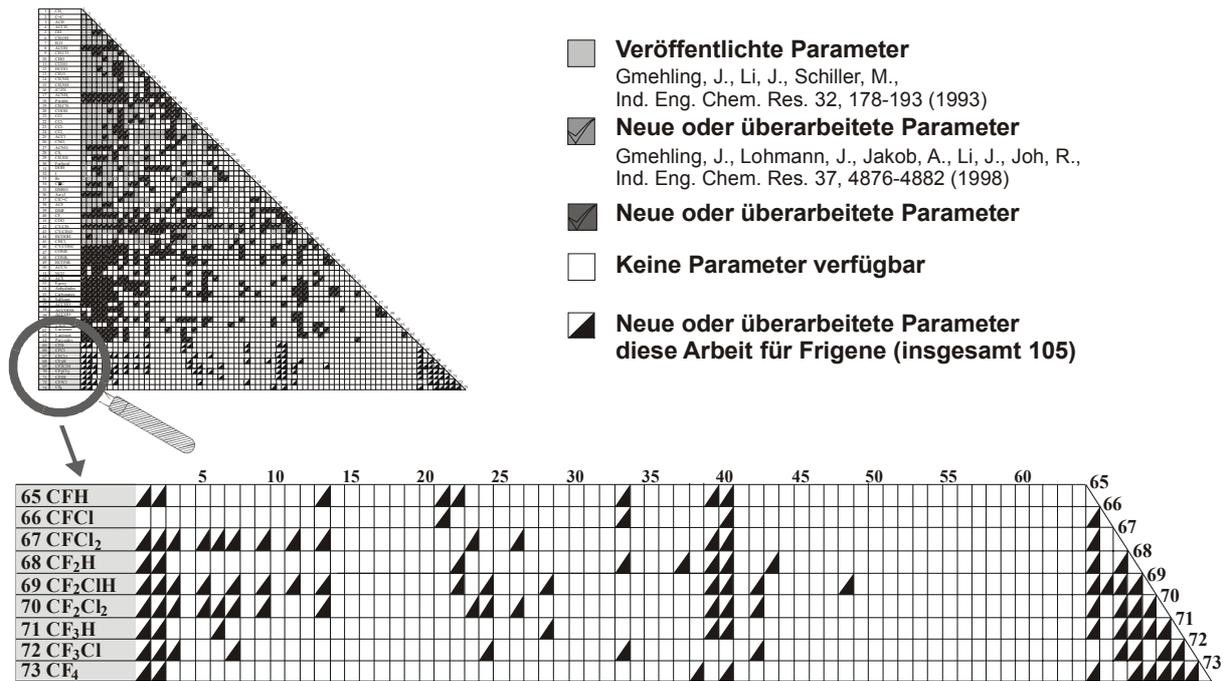


Abb. 3.82 Modified UNIFAC (Dortmund) Submatrix für Frigene (Stand: Juni 2001)

3.8.4.6 Beispiele der Parameteroptimierung für Frigene

In Abbildung 3.83 ist ein Beispiel für die Verbesserung von Systemen mit dem neu inkrementierten 1,1,1-Trifluorethan [R143a] zu sehen. Mit den neuen Parametern erhält man eine gute Beschreibung des nahezu idealen Verhaltens des Systems 1,1,1-Trifluorethan [R143a] + 1,1,1,2-Tetrafluorethan [R134a], wohingegen mit der alten Inkrementierung und den alten Parametern azeotropes Verhalten vorhergesagt wurde.

Die Temperaturabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten wird mit den überarbeiteten Parametern auch zuverlässig wiedergegeben. Abbildung 3.84 zeigt dies beispielhaft anhand der Wechselwirkung von Alkanen mit monofluorierten Alkanen.

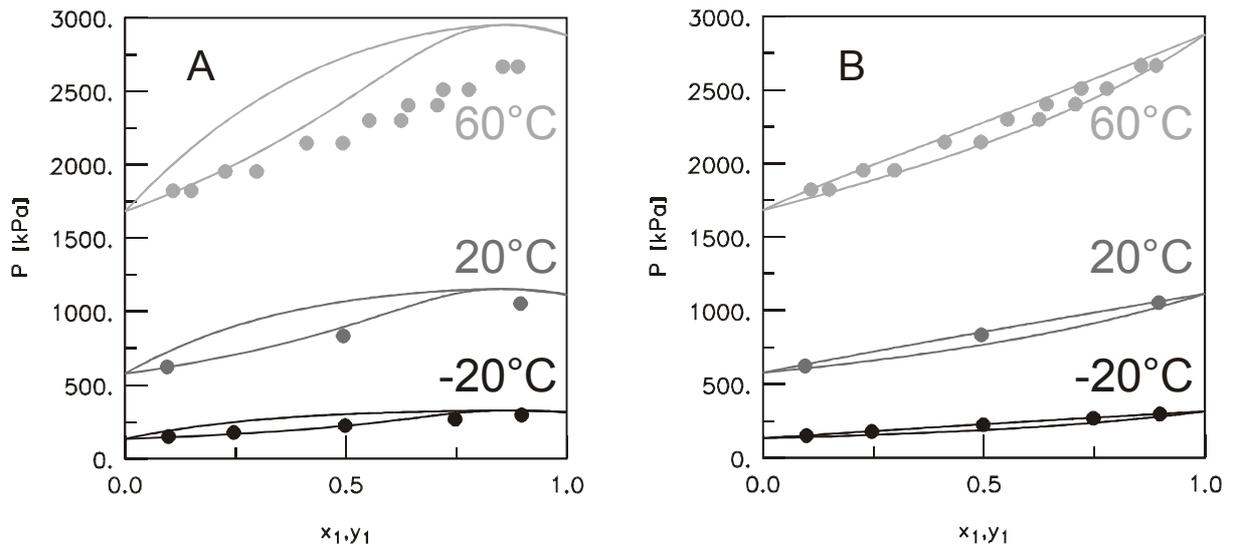


Abb. 3.83 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems 1,1,1-Trifluorethan [R134a] (1) + 1,1,1,2-Tetrafluorethan [R134a] (2)

A) alte Inkrementierung

B) neue Inkrementierung

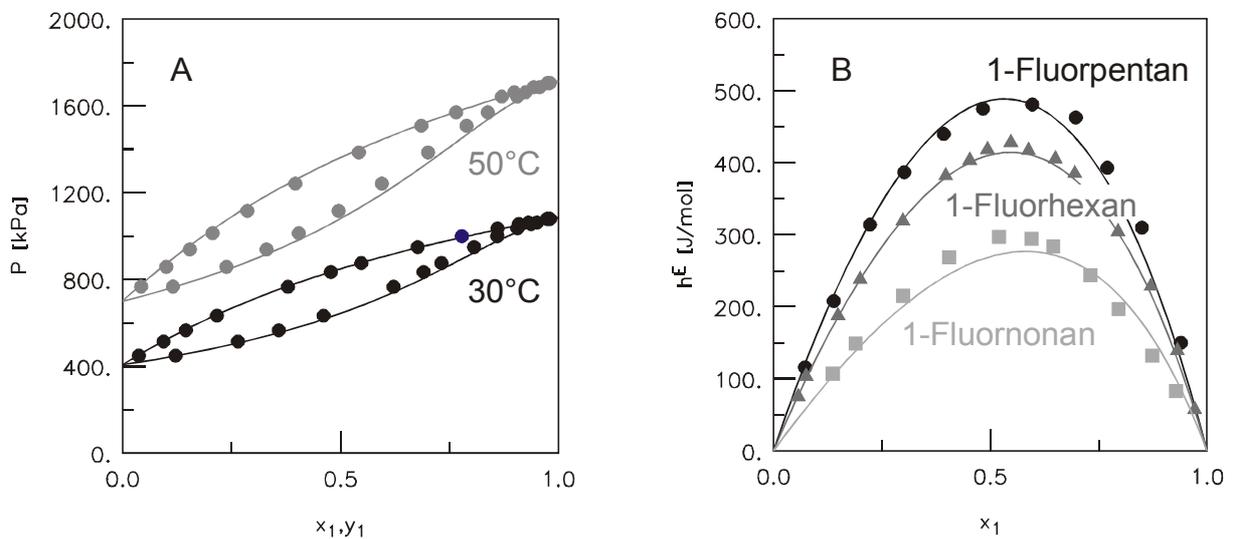


Abb. 3.84 Experimentelle und vorausberechnete Daten (Modified UNIFAC (Dortmund))
 A) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Propan (1) + 2-Fluorpropan (2)
 B) Exzessenthalpien der Systeme Hexan (1) + verschiedene 1-Fluoralkane (2) bei 25 °C

In Abbildung 3.85 ist das System Difluorchlormethan [R22] + Dichlordifluormethan [R12] aufgeführt. Dieses System zeigt im Temperaturbereich von -80 bis 20°C azeotropes Verhalten, bei Temperaturen oberhalb von 20°C wird es zeotrop. Dieses Verhalten wird mit den überarbeiteten Parametern sehr gut vorhergesagt. Das weiße Quadrat in Abbildung 3.85B kennzeichnet den vorhergesagten Übergang vom azeotropen zum zeotropen System.

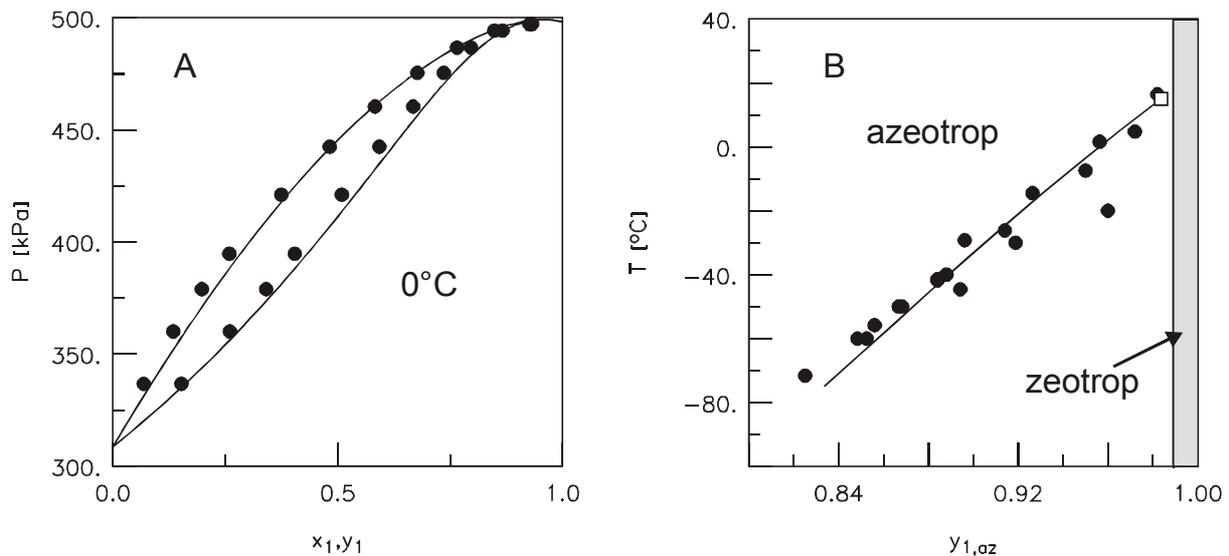


Abb. 3.85 Experimentelle und vorausgerechnete Daten (Modified UNIFAC (Dortmund)) des Systems Difluorchlormethan [R22] (1) + Dichlordifluormethan [R12] (2)
A) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht, B) Azeotrope Punkte

In Abbildung 3.86A sind Dampf-Flüssig-Gleichgewichte (\bullet) und azeotrope Punkte (Δ) des umweltgefährdenden, traditionellen Kältemittelgemischs R-503 (Fluoroform [R23] + Trifluorchlormethan [R13]) gezeigt. Wie schon in Abbildung 3.77 erwähnt, wird dieses Gemisch kommerziell durch das folgende Kältemittelgemisch ersetzt: R508B (Fluoroform [R23] + Hexafluorethan [R116]). Die dazugehörigen Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für dieses System sind in Abbildung 3.86B dargestellt. Dabei wird das azeotrope Verhalten des ozonabbauenden Systems sowie des alternativen Systems mit den überarbeiteten Parametern gut beschrieben.

Die in Abbildung 3.87 dargestellten Systeme 1,1,1,2-Tetrafluorethan [R134a] + 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan [R245fa] und 2-Methylpropan + 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan [R245fa] sind nicht mit in die Überarbeitung der Submatrix für Frigene eingegangen. Die Vorhersagen dieser Systeme sind somit ein Beispiel dafür, wie zuverlässig die Vorhersagen mit den überarbeiteten Frigen-Parametern sind.

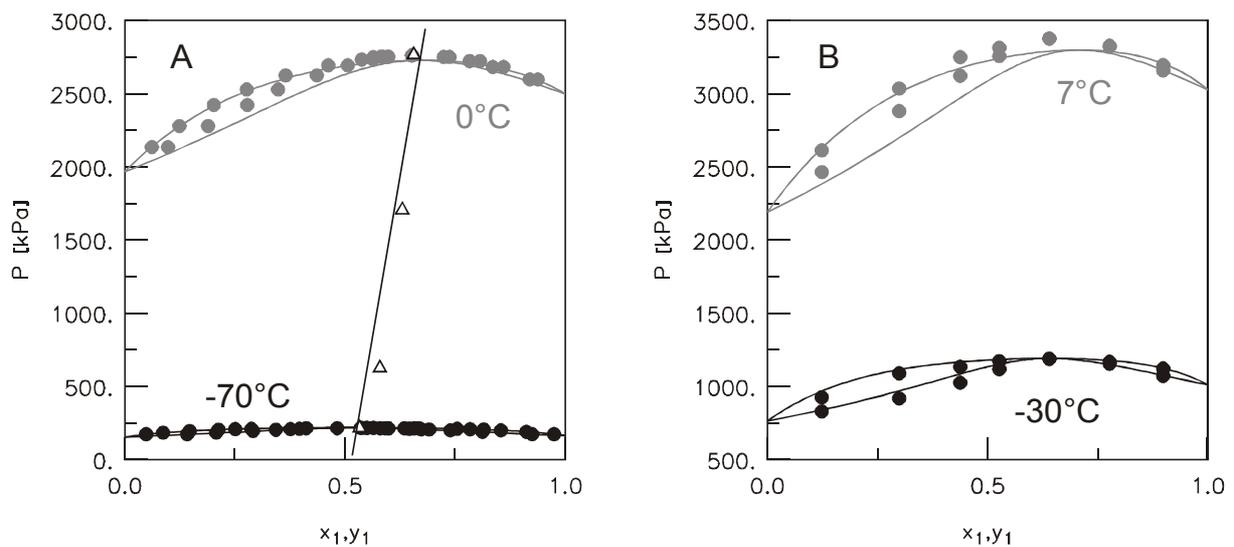


Abb. 3.86 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und azeotrope Punkte
 A) Fluoroform [R23] (1) + Trifluorochloromethan [R13] (2),
 B) Fluoroform [R23] (1) + Hexafluorethan [R116] (2)

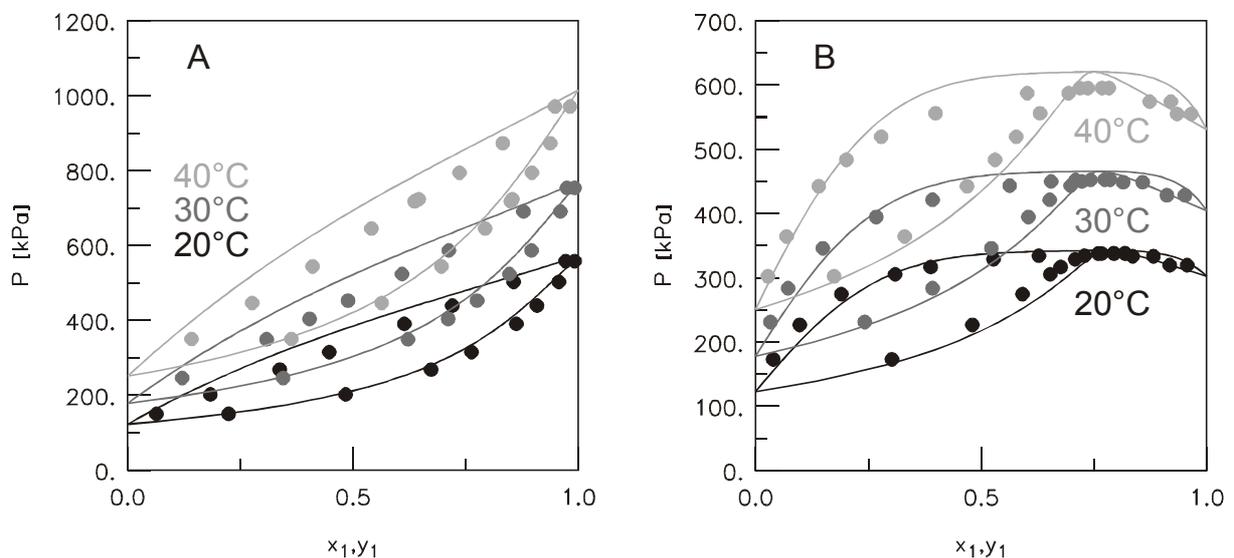


Abb. 3.87 Experimentelle und vorausberechnete (Modified UNIFAC (Dortmund)) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte
 A) 1,1,1,2-Tetrafluorethan [R134a] (1) + 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan (2),
 B) 2-Methylpropan (1) + 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan [R245fa] (2)

3.9 Ergebnisse der Erweiterung von UNIFAC

Aufgrund des großen Interesses von Seiten der chemischen Industrie an der Weiterentwicklung der UNIFAC-Methode und der Verwendung des UNIFAC-Modells in Gruppenbeitragszustandsgleichungen wie z.B. PSRK (Predictive-Soave-Redlich-Kwong) [71-74], wurden für diese Methode auch neue Wechselwirkungsparameter angepasst.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten viele Lücken in der UNIFAC-Parametermatrix geschlossen und neun neue Hauptgruppen eingeführt werden. Dabei wurden neue Hauptgruppen eingeführt, die schon in Modified UNIFAC (Dortmund) existieren.

Da die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung in der Regel mit den publizierten Parametern [70] sehr gut beschrieben werden, wurde auf eine Revision von Parametern verzichtet.

Insgesamt wurden 134 Parametersätze für UNIFAC neu eingeführt. In der folgenden Abbildung ist die UNIFAC-Parametermatrix zu sehen:

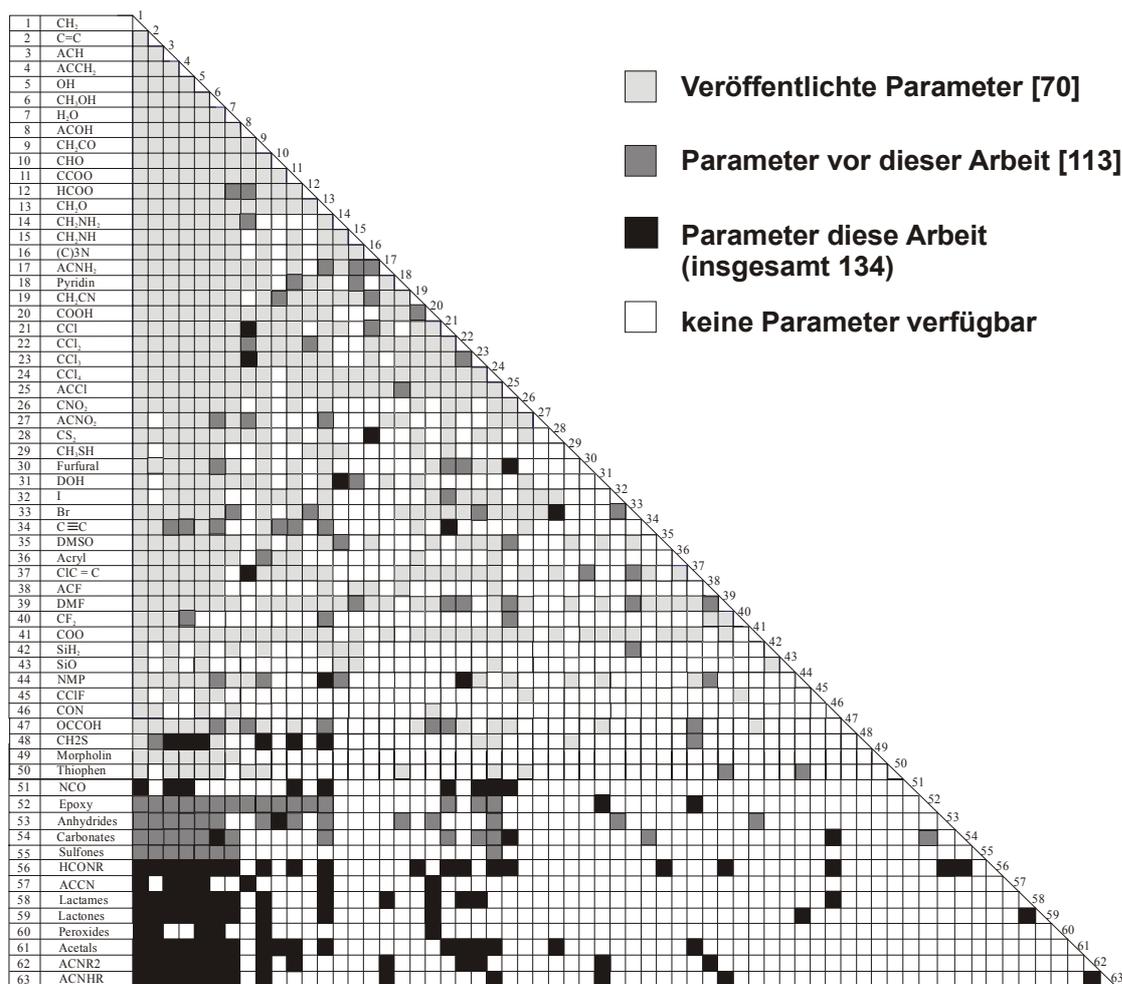


Abb. 3.88 UNIFAC-Parametermatrix (Stand: Dezember 2001)

Im Folgendem werden die neun neuen Hauptgruppen (Isocyanate, monoalkylierte Formamide, aromatische Nitrile, Lactame, Lactone, Peroxide, Acetale, mono- und dialkylierte Aniline) sowie ein paar Beispiele für gefüllte Lücken in der UNIFAC-Parametermatrix gezeigt.

3.9.1 Hauptgruppe 51 (Isocyanate)

Die Bedeutung und Verwendung der Isocyanate wurde bereits in Kapitel 3.7.1 erläutert.

Die Hauptgruppe 51 (NCO, Isocyanate) besteht auch in original UNIFAC aus nur einer Untergruppe:

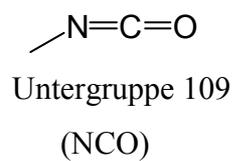


Abb. 3.89 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Isocyanate“

Die folgenden Abbildungen zeigen typische Beispiele für die Vorausberechnungen mit den neuen Parametern. Dabei ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Gemischdaten.

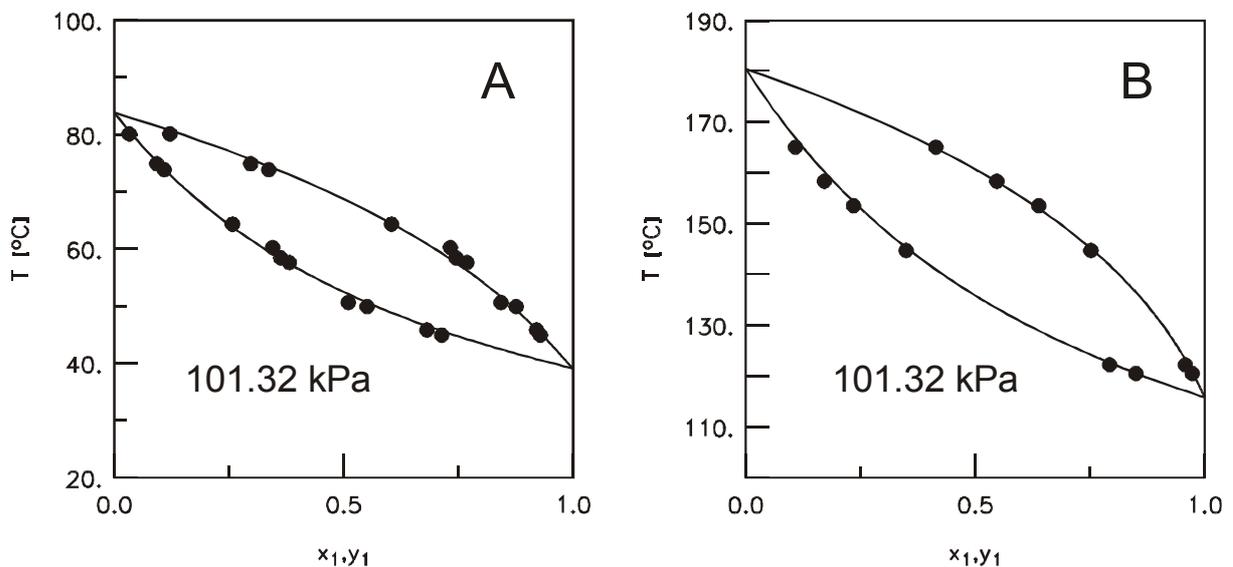


Abb. 3.90 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

A) Methylisocyanat (1) + 1,2-Dichlorethan (2),

B) Butylisocyanat (1) + o-Dichlorbenzol (2)

Insgesamt wurden folgende 9 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 51 (NCO) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Ester (CCOO)
- Ether (CH₂O)
- Monochloralkane (CCl)
- Trichloralkane (CCl₃)
- Tetrachlormethan (CCl₄)
- Chlorierte Aromaten (ACCl)

3.9.2 Hauptgruppe 56 (monoalkylierte Formamide)

Die 2000 von Lohmann [113] neu eingeführte Hauptgruppe der monoalkylierten Formamide in Modified UNIFAC (Dortmund) wurde in dieser Arbeit auch in UNIFAC eingeführt.

Die folgende Abbildung zeigt die Strukturgruppendefinition der Hauptgruppe 56 (HCONR, monoalkylierte Formamide):

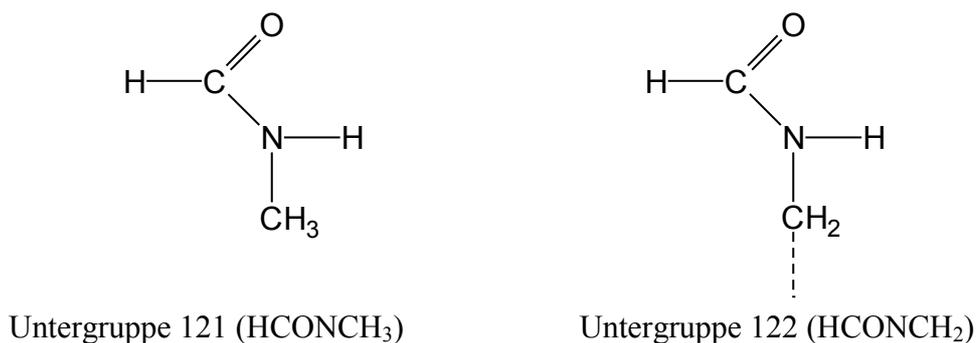


Abb. 3.91 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „monoalkylierte Formamide“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von N-Ethylformamid dargestellt:

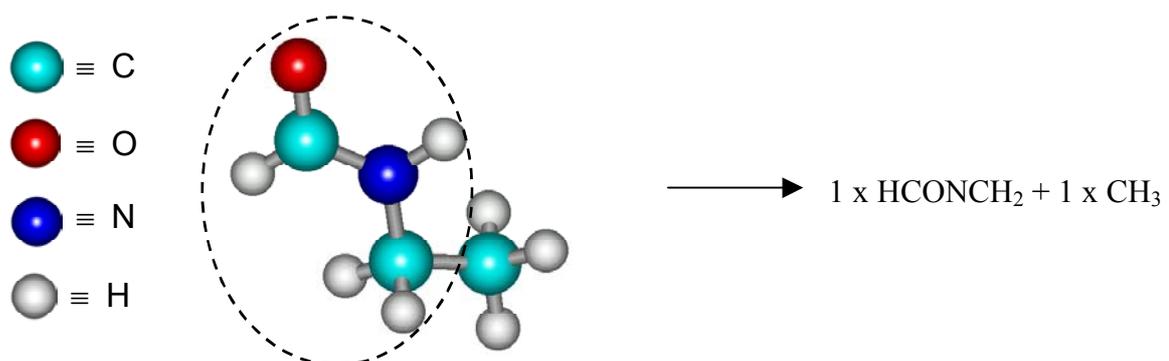


Abb. 3.92 Inkrementierung von N-Ethylformamid

N-Methylformamid wird in Erdölraffinerien als selektives Lösungsmittel für die Aliphaten-Aromaten-Trennung verwendet. Weiterhin wird es als Zwischenprodukt für die Synthese des Insektizides Formothion benutzt [114].

Die Bedeutung des homologen N-Ethylformamid ist deutlich geringer als die von N-Methylformamid. Aus diesem Grunde ist auch die zur Verfügung stehende Datenbasis hauptsächlich auf Systeme mit N-Methylformamid beschränkt.

Hergestellt wird N-Methylformamid durch Umsetzung von Methylformiat mit Methylamin sowie auch auf dem direkten Wege aus CO und Methylamin in Gegenwart von Alkoholaten:

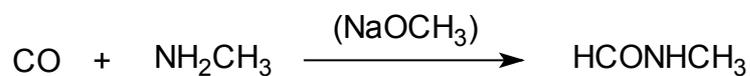


Abb. 3.93 Herstellung von N-Methylformamid [115]

Auch hier sind die guten Ergebnisse, die unter Verwendung von Modified UNIFAC (Dortmund) für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte und Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung erzielt wurden, auf UNIFAC übertragbar, wie in den folgenden Abbildungen gezeigt wird.

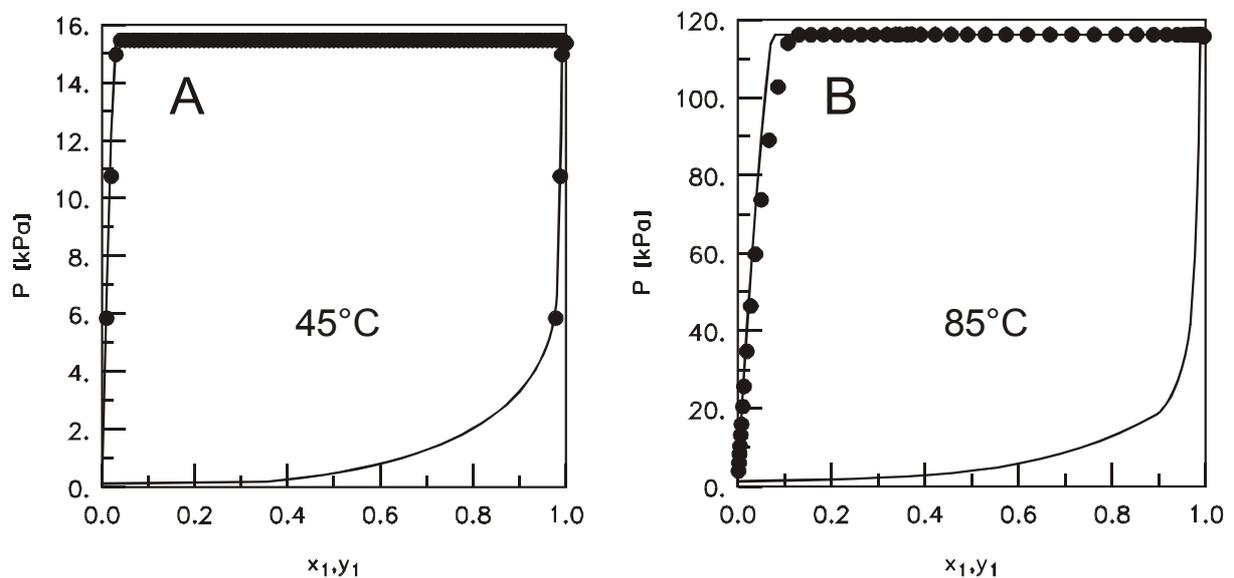


Abb. 3.94 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

A) Heptan (1) + N-Methylformamid (2),

B) Cyclohexan (1) + N-Methylformamid (2)

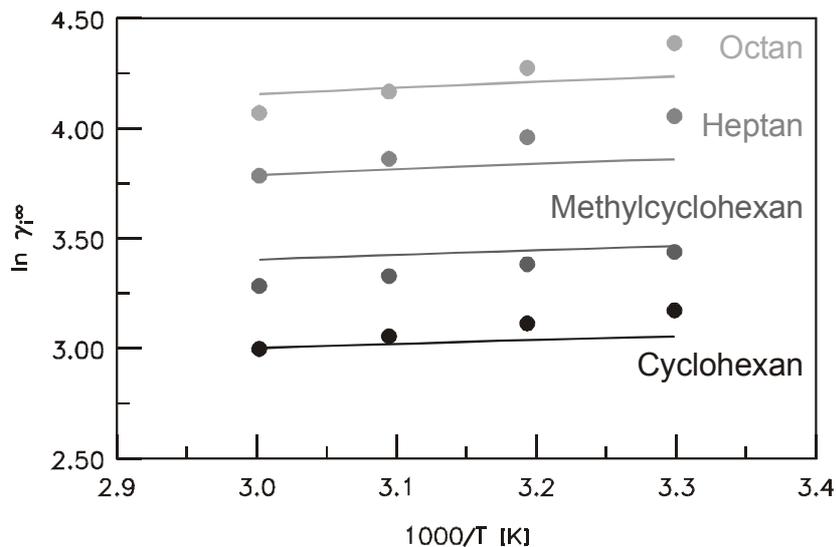


Abb. 3.95 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung verschiedener Alkane in N-Methylformamid

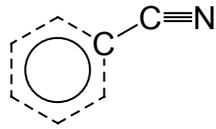
Insgesamt wurden folgende 20 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 56 (HCONR, monoalkylierte Formamide) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Wasser (H₂O)
- Ketone (CH₂CO)
- Ester (CCOO)
- Ether (CH₂O)
- Aliphatische Nitrile (CCN)
- Monochloralkane (CCl)
- Dichloralkane (CCl₂)
- Tetrachlormethan (CCl₄)
- Chlorierte Aromaten (ACCl)
- Dimethylsulfoxid (DMSO)
- Dimethylformamid (DMF)
- Acetamide (CON)
- Anhydride (OCOCO)
- Carbonate (CH₂O)₂CO)

3.9.3 Hauptgruppe 57 (aromatische Nitrile)

Des Weiteren wurde die 2000 ebenfalls von Lohmann [113] neu eingeführte Hauptgruppe der aromatischen Nitrile in Modified UNIFAC (Dortmund) in dieser Arbeit in UNIFAC übernommen, da sich das Verhalten der aromatischen Nitrile von dem der aliphatischen Nitrile unterscheidet und eine zufriedenstellende Beschreibung mit nur einer Hauptgruppe „Nitrile“ nicht möglich ist.

Die Hauptgruppe 57 (ACCN, aromatische Nitrile) besteht aus folgender Strukturgruppe:



Untergruppe 123
(ACCN)

Abb. 3.96 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „aromatische Nitrile“

Zur Verdeutlichung der Verwendung der neuen Hauptgruppe ist im Folgenden die Inkrementierung von Benzonitril dargestellt:

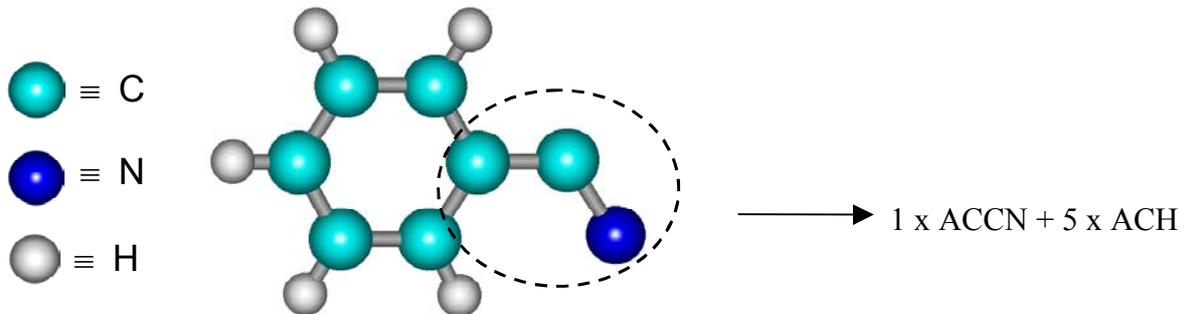


Abb. 3.97 Inkrementierung von Benzonitril

Der Hauptverteter der aromatischen Nitrile ist das Benzonitril. Benzonitril ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Polymere wie Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polystyrol, Polymethacrylat und Nitrozellulose. Durch Reaktion von Benzonitril mit Dicyanodiamid in Gegenwart einer starken Base erhält man Benzoguanamin, das mit Formaldehyd und/oder Alkoholen thermostabile Kunstharze ergibt [114].

Hergestellt wird Benzonitril durch Oxidation von Toluol in Gegenwart von Ammoniak und Vanadium- oder Molybdän-Katalysatoren :

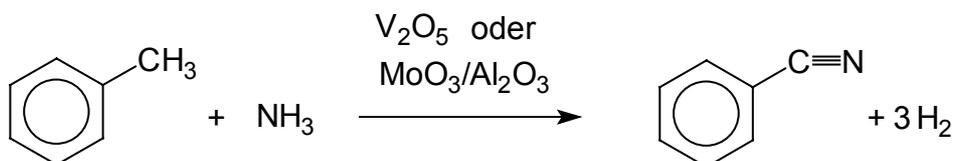


Abb. 3.98 Herstellung von Benzonitril [114]

Die folgenden Abbildungen zeigen die qualitativ gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und vorausgerechneten Dampf-Flüssig-Gleichgewichten mit der neuen Hauptgruppe 57 (ACCN, aromatische Nitrile).

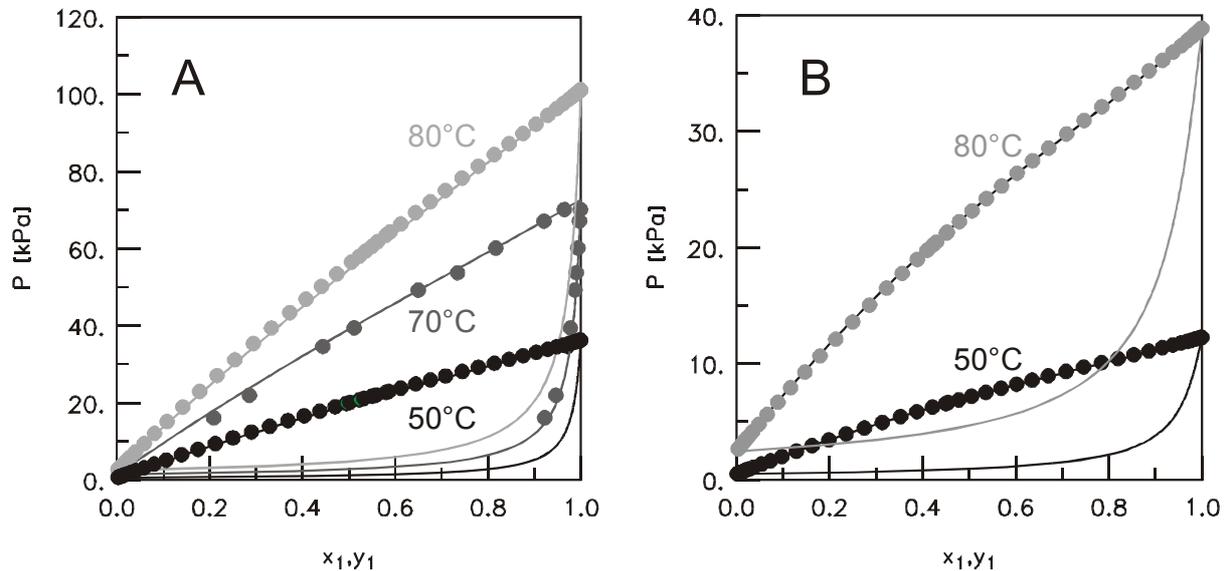


Abb. 3.99 Experimentelle und vorausgerechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

A) Benzol (1) + Benzonitril (2),

B) Toluol (1) + Benzonitril (2)

Insgesamt wurden folgende 7 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 57 (ACCN, aromatische Nitrile) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Phenole (ACOH)
- Ether (CH₂O)
- Aliphatische Säuren (COOH)

3.9.4 Hauptgruppe 58 (Lactame)

Die neue Hauptgruppe 58 (cy-CONH, Lactame) besteht wie in Modified UNIFAC (Dortmund) aus einer Strukturgruppe:

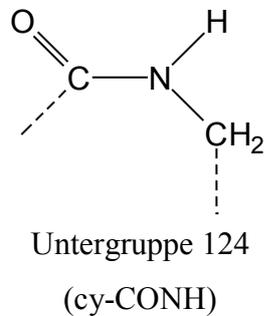


Abb. 3.100 Strukturgruppendifinition für die Hauptgruppe „Lactame“

Die Bedeutung und die Verwendung der Lactame wurde bereits in Kapitel 3.7.4 beschrieben.

Die Abbildung 3.101 zeigt typische Resultate für Vorausberechnungen mit den neuen Parametern, wobei sich gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Daten ergeben.

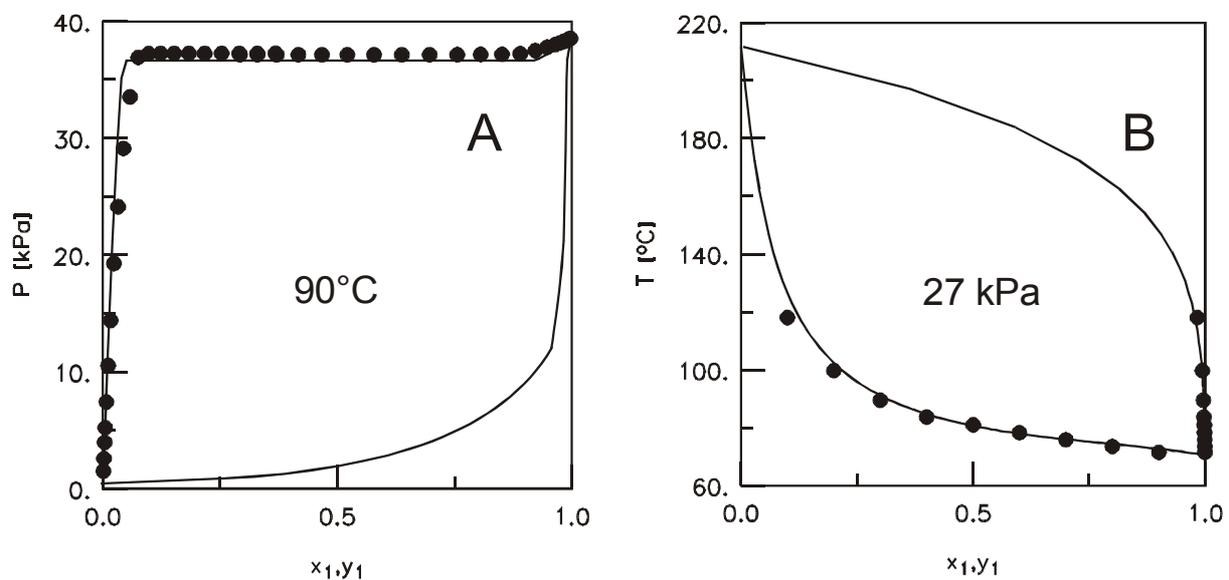


Abb. 3.101 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

- A) 1-Octen (1) + 2-Pyrrolidon (2),
- B) Toluol (1) + ϵ -Caprolactam (2)

Insgesamt wurden folgende 14 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 58 (cy-CONH, Lactame) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Wasser (H₂O)
- Ketone (CH₂CO)
- Ether (CH₂O)
- Aniline (ACNH₂)
- Aliphatische Säuren (COOH)
- Dichloralkane (CCl₂)
- Trichloralkane (CCl₃)
- Acetamide (CON)

3.9.5 Hauptgruppe 59 (Lactone)

Die Inkrementierung der Lactone entspricht der in Modified UNIFAC (Dortmund), d.h. die Hauptgruppe 59 (cy-COO-C, Lactone) besteht aus folgender Strukturgruppe:

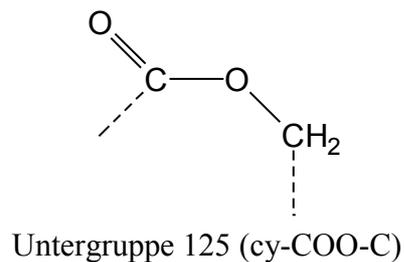


Abb. 3.102 Strukturgruppendifinition für die Hauptgruppe „Lactone“

In Kapitel 3.7.5 wurde bereits die Bedeutung sowie Verwendung der Lactone erläutert.

Die folgenden Abbildungen zeigen einige Ergebnisse der neuen Parameter, wobei sich für die Dampf-Flüssig-Gleichgewichte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten ergibt.

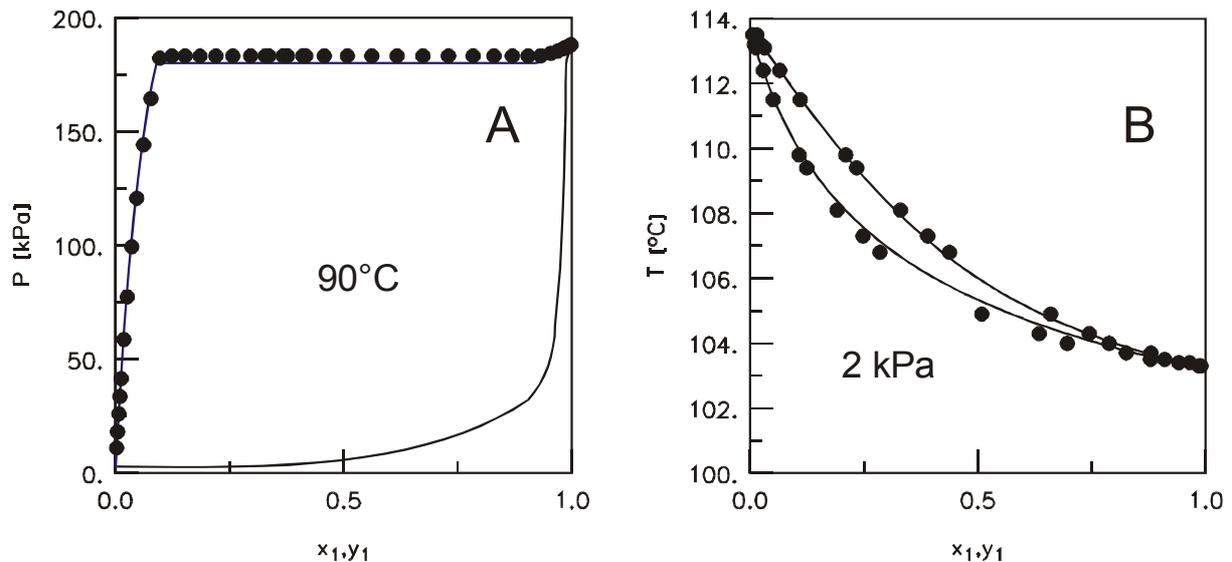


Abb. 3.103 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

A) Hexan (1) + γ -Butyrolacton (2),

B) Hexansäure (1) + ϵ -Caprolacton (2)

Insgesamt wurden folgende 12 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 59 (cy-COO-C, Lactone) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Wasser (H₂O)
- Ketone (CH₂CO)
- Ether (CH₂O)
- Aliphatische Säuren (COOH)
- N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP)
- Lactame (cy-CONH)

3.9.6 Hauptgruppe 60 (Peroxiside)

Die neue Hauptgruppe 60 (-O-O-, Peroxiside) ist wie in Modified UNIFAC (Dortmund) in zwei Strukturgruppen aufgeteilt:

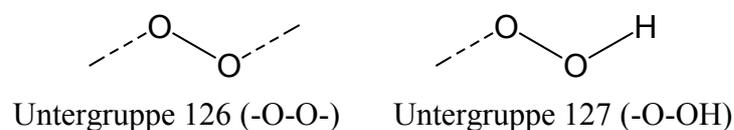


Abb. 3.104 Strukturgruppeneffinition für die Hauptgruppe „Peroxiside“

Auch in diesem Fall sind die Ergebnisse, die für Modified UNIFAC (Dortmund) für Dampf-Flüssig-Gleichgewichte erhalten wurden, auf UNIFAC übertragbar.

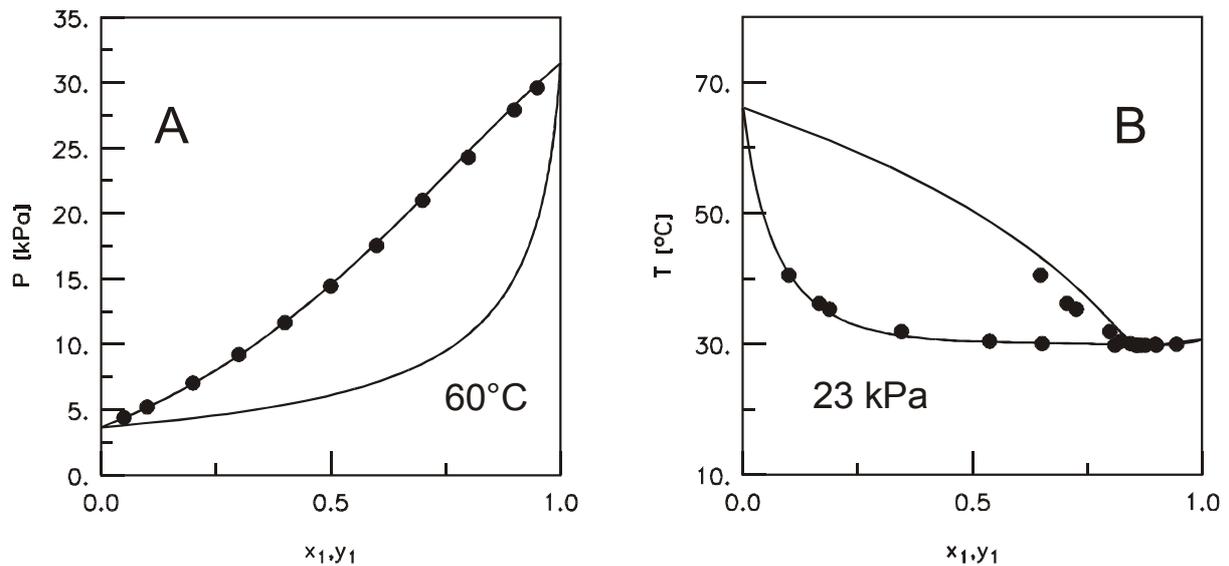


Abb. 3.105 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

A) 3-Methyl-2-butanon (1) + Tert-amylhydroperoxid (2),

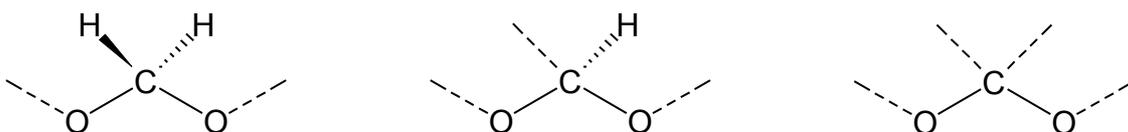
B) Methanol (1) + Di-tert-butylperoxid (2)

Insgesamt wurden folgende 6 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 60 (-O-O-, Peroxide) angepasst:

- Alkane (CH_2)
- Alkene ($\text{C}=\text{C}$)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH_3OH)
- Ketone (CH_2CO)
- Aliphatische Säuren (COOH)

3.9.7 Hauptgruppe 61 (Acetale)

Die Hauptgruppe 61 (-O-C-O-, Acetale) besteht auch in UNIFAC aus drei Strukturgruppen:



Untergruppe 128 (-O- CH_2 -O-) Untergruppe 129 (-O- CH -O-) Untergruppe 130 (-O-C-O-)

Abb. 3.106 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Acetale“

Die folgende Abbildung zeigt typische Resultate für Vorausberechnungen mit den neuen Parametern, wobei sich gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Daten ergeben.

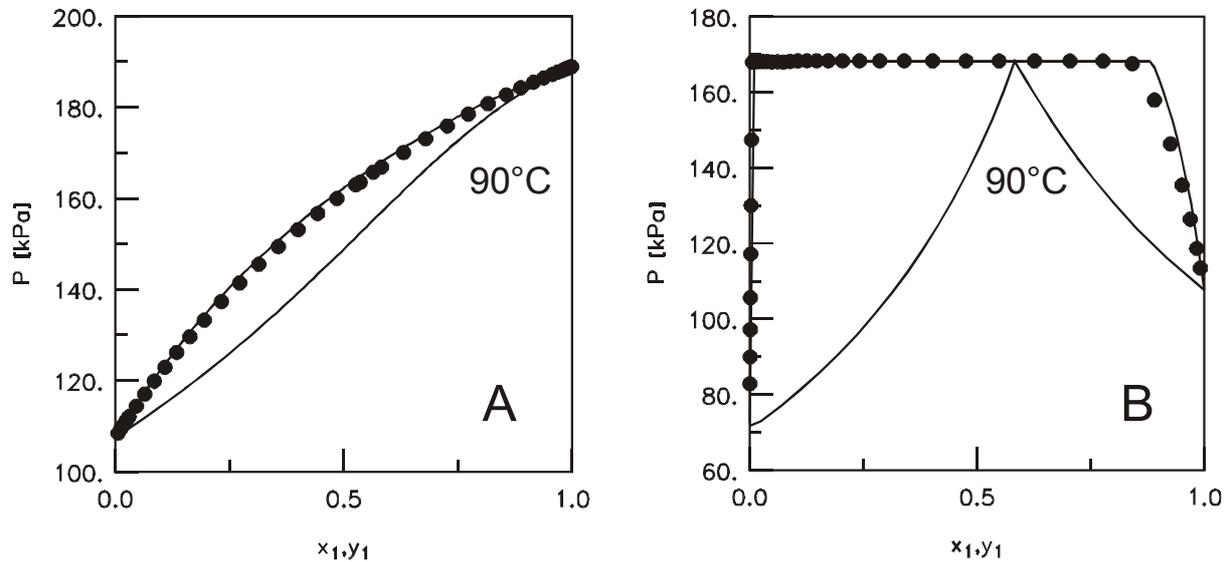


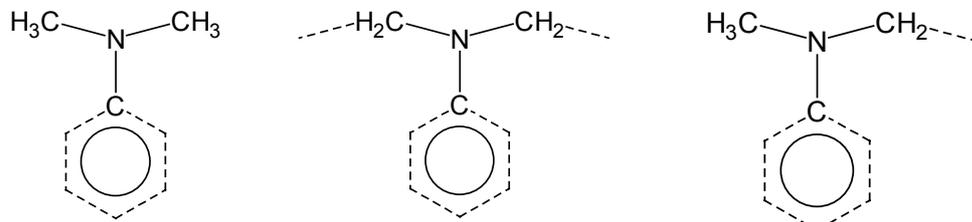
Abb. 3.107 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte
 A) Hexan (1) + Diethoxymethan (2),
 B) Diethoxymethan (1) + Wasser (2)

Insgesamt wurden folgende 17 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 61 (-O-C-O-, Acetale) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Wasser (H₂O)
- Ketone (CH₂CO)
- Aldehyde (CHO)
- Ester (CCOO)
- Ether (CH₂O)
- Monochloralkane (CCl)
- Dichloralkane (CCl₂)
- Trichloralkane (CCl₃)
- Tetrachlormethan (CCl₄)
- Schwefelkohlenstoff (CS₂)
- Chlorierte Alkene (Cl-C=C)

3.9.8 Hauptgruppe 62 (dialkylierte Aniline)

Die neue Hauptgruppe 62 (ACNR2, Dialkylierte Aniline) ist unterteilt in drei Strukturgruppen:



Untergruppe: 132 (ACN(CH₃)₂)

133 (ACN(CH₂)₂)

134 (ACN(CH₃)CH₂)

Abb. 3.108 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Dialkylierte Aniline“

Die Bedeutung und die Verwendung der alkylierten Aniline wurde bereits in Kapitel 3.7.8 beschrieben.

Die folgenden Abbildungen zeigen Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von Systemen mit N,N-Dimethylanilin.

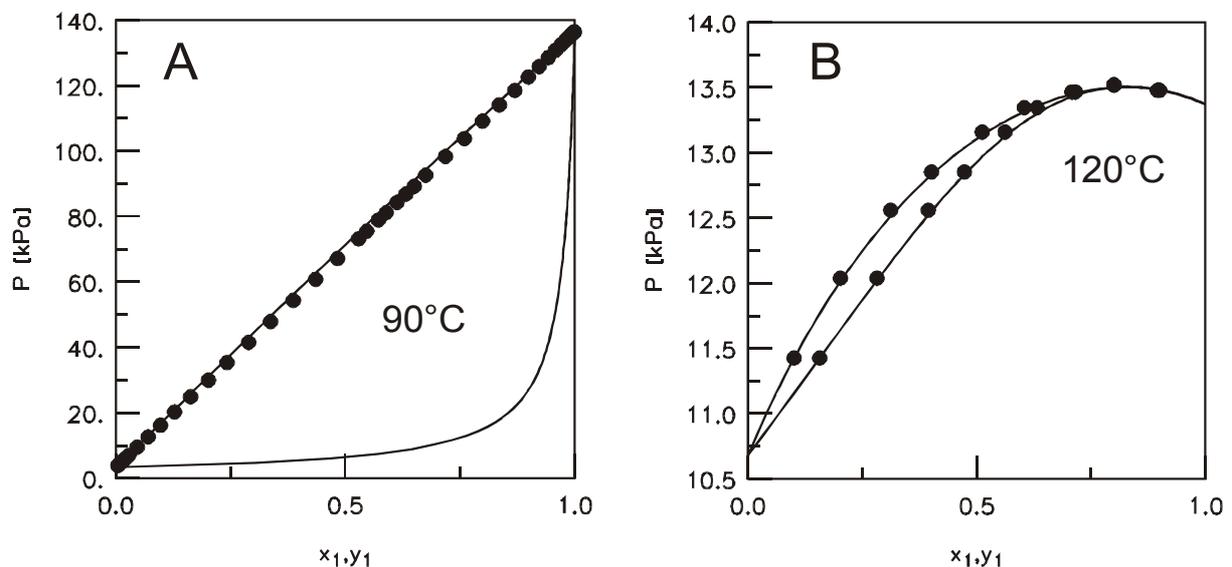


Abb. 3.109 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

A) Benzol (1) + N,N-Dimethylanilin (2),

B) Anilin (1) + N,N-Dimethylanilin (2)

Insgesamt wurden folgende 14 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 75 (ACNR2, Dialkylierte Aniline) angepasst:

- Alkane (CH₂)
- Alkene (C=C)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH₃OH)
- Wasser (H₂O)
- Ketone (CH₂CO)
- Ester (CCOO)
- Anilin (ACNH₂)
- Dichloralkane (CCl₂)
- Trichloralkane (CCl₃)
- Ethandiol (DOH)
- Fluoraromaten (ACF)

3.9.9 Hauptgruppe 63 (monoalkylierte Aniline)

Die neue Hauptgruppe 63 (ACNHR, Monoalkylierte Aniline) ist in zwei Strukturgruppen aufgeteilt:

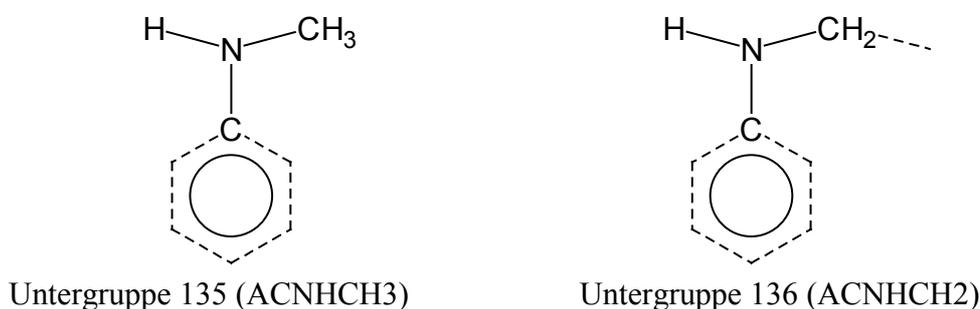


Abb. 3.110 Strukturgruppendefinition für die Hauptgruppe „Monoalkylierte Aniline“

Abbildung 3.111 zeigt typische Resultate für Vorausberechnungen mit den neuen Parametern, wobei sich gute Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Daten ergeben.

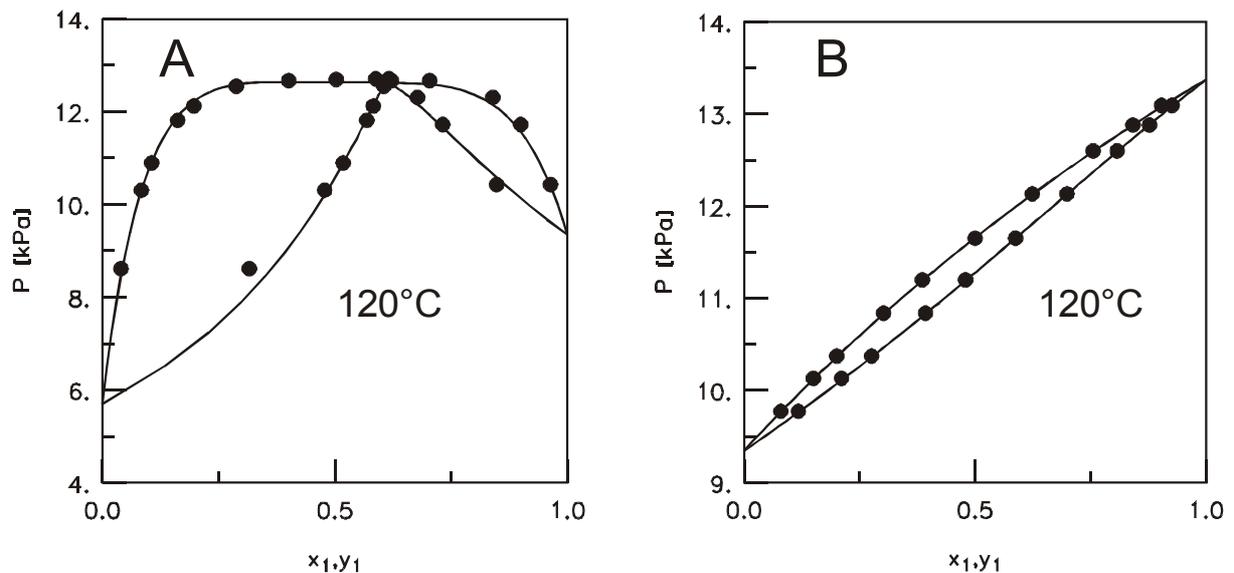


Abb. 3.111 Experimentelle und vorausberechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

A) N-Methylanilin (1) + 1,2-Ethandiol (2),

B) Anilin (1) + N-Methylanilin (2)

Insgesamt wurden folgende 13 Parametersätze mit der neuen Hauptgruppe 63 (ACNHR, Monoalkylierte Aniline) angepasst:

- Alkane (CH_2)
- Alkene ($\text{C}=\text{C}$)
- Aromaten (ACH)
- Alkylierte Aromaten (ACCH₃)
- Alkohole (OH)
- Methanol (CH_3OH)
- Wasser (H_2O)
- Ketone (CH_2CO)
- Anilin (ACNH₂)
- Tetrachlormethan (CCl_4)
- Ethandiol (DOH)
- Dimethylformamid (DMF)
- Dialkylierte Aniline (ACNR2)

3.9.10 Weitere neue Parametersätze

Neben den neun neu in original UNIFAC eingeführten Hauptgruppen wurden 16 Lücken in der UNIFAC-Parametermatrix gefüllt.

Ethylenoxid ist ein wichtiges Industrieprodukt zur Herstellung von 1,2-Ethandiol (Ethylenglykol). Im Jahre 1992 betrug die Herstellungskapazität für 1,2-Ethandiol 8.8 Millionen Jahrestonnen

[115]. Abbildung 3.112A zeigt die dazugehörigen Dampf-Flüssig-Gleichgewichte für das System Ethylenoxid + 1,2-Ethandiol, die mit dem neuen Parameterpaar berechnet werden können. In den Abbildungen 3.112B und 3.113 sind weitere Beispiele für neue Parameterkombinationen in UNIFAC gegeben. In allen Fällen ist eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und vorausgerechneten Daten zu erkennen.

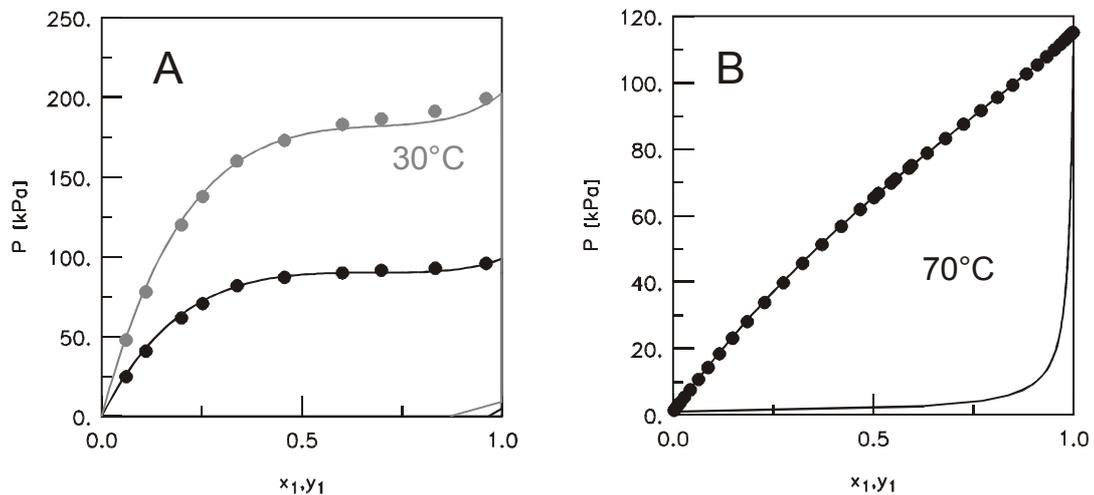


Abb. 3.112 Experimentelle und vorausgerechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte
 A) Ethylenoxid (1) + 1,2-Ethandiol (2),
 B) Tetrahydrofuran (1) + N-Methyl-2-pyrrolidon (2)

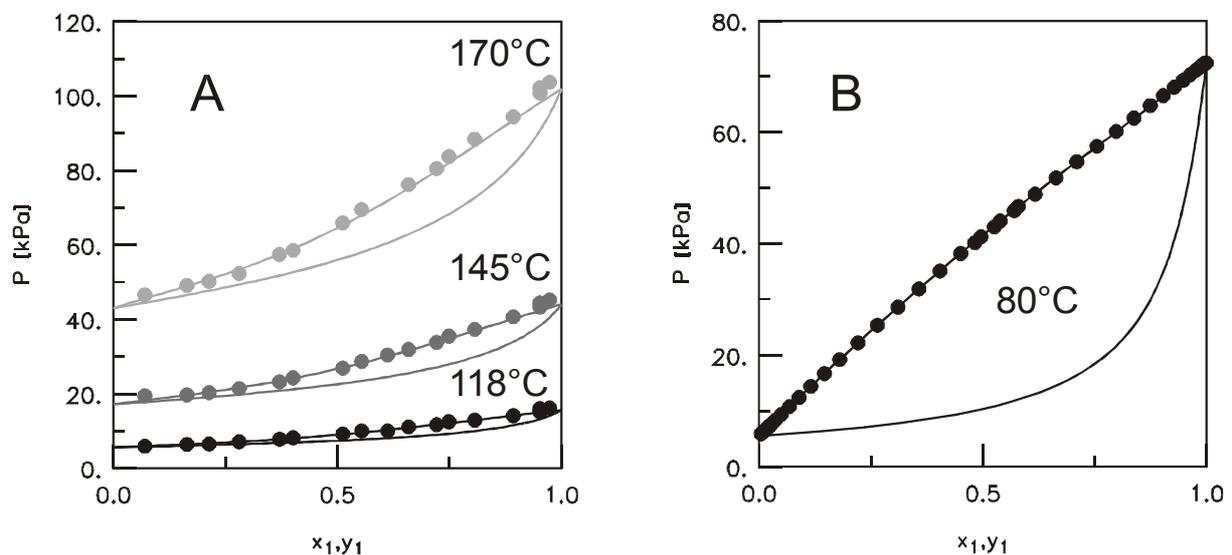


Abb. 3.113 Experimentelle und vorausgerechnete (UNIFAC) Dampf-Flüssig-Gleichgewicht
 A) Ethanolamin (1) + 1,2-Ethandiol (2),
 B) Dimethylcarbonat (1) + N,N-Dimethylacetamid (2)

4 Computergesteuerte Apparatur zur dynamischen Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

4.1 Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Üblicherweise wird ein Dampf-Flüssig-Gleichgewicht entweder isotherm oder isobar gemessen, d.h. im isothermen Fall wird der Verlauf des Drucks bzw. der Dampfphasenzusammensetzung über dem Gemisch bei konstanter Temperatur und im isobaren Fall der Verlauf der Siedetemperatur bzw. Dampfphasenzusammensetzung der Mischung bei konstantem Systemdruck beschrieben. Weiterhin besteht die Möglichkeit bei konstanter Zusammensetzung zu messen. Der Datensatz einer VLE-Messung setzt sich aus mehreren Datenpunkten zusammen. Ein Datenpunkt besteht aus der Angabe des Druckes P , der Temperatur T , der Flüssigphasenzusammensetzung x und der Dampfphasenzusammensetzung y . Es gibt zwei Wege, um diese Zusammensetzungen zu erhalten. Bei den direkten Messmethoden erhält man die Zusammensetzungen aus der Messung. Bei den indirekten Messmethoden werden sie iterativ aus der Bruttozusammensetzung z erhalten. In den nächsten Abschnitten werden die statische und dynamische Methode sowie Abwandlungen davon beschrieben.

4.1.1 Statische Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung

Bei der statischen Messung werden in eine evakuierte und thermostatisierte Messzelle bekannte Mengen der entgasten und gereinigten Komponenten vorgelegt. Durch eine gute Vermischung stellt sich das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht schnell ein. Nach Einstellung des Gleichgewichts wird der Druck über dem Gemisch gemessen. Durch Zuhilfenahme eines flexiblen g^E -Modells und der Gibbs-Duhem-Gleichung können nach Gmehling und Kolbe [3] aus den gemessenen P, T, z -Daten die Phasenzusammensetzungen iterativ aus der Bruttozusammensetzung z ermittelt werden. Das Dampfvolument wird aus der Differenz des Volumens der Messzelle und dem Volumen des Flüssigkeitsgemischs bestimmt.

Die statische Messung liefert sehr zuverlässige VLE-Daten, da hier z.B. die Ungenauigkeit einer Analyse umgangen wird. Jedoch müssen hohe Anforderungen an Entgasung und Reinigung gestellt werden. Die statische Apparatur liefert präzise Druckdaten. Aufgrund der Möglichkeit, auch kleinste Mengen einzudosieren, kann der Druck auch im hochverdünnten Bereich gemessen werden. Dies ermöglicht die Berechnung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung γ^∞ . Bei einigen Messungen kommt es zu einem hohen zeitlichen Messaufwand, der sich

dadurch erklären lässt, dass die Zeit für die Gleichgewichtseinstellung ca. 20 Minuten und mehr betragen kann. Weiterhin muss die Messzelle aufgrund der langen Messdauer eine hohe Dichtigkeit aufweisen.

4.1.2 Dynamische Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung

Bei der dynamischen Methode wird das zu vermessende System durch Wärmezufuhr ins Siedegleichgewicht gebracht. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt unter Kreislaufführung der Dampf- und gegebenenfalls auch der flüssigen Phase. Dabei wird der Dampfstrom vollständig kondensiert in die Flüssigphase zurückgeführt. Im Gleichgewicht erreicht das System einen stationären Zustand, das bedeutet, dass sich die Phasenzusammensetzung und die Temperatur bei isobaren Bedingungen nicht mehr ändert. Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung können Proben der Flüssigphase und der kondensierten Dampfphase entnommen werden. Bei der Bestimmung der Flüssigphasenzusammensetzung kann bei genügend großem Flüssigkeitsvolumen in Relation zum Dampfraumvolumen auf die Einwaage zurückgegriffen werden. Bei der dynamischen Methode ist die Gleichgewichtseinstellung in kurzer Zeit erreicht. Es sind sowohl isobare auch isotherme Messungen möglich. Die Schwierigkeiten bei den dynamischen Messungen liegen dabei in der Einstellung genau einer Gleichgewichtsstufe zwischen Dampf und Flüssigkeit und in der Analyse der Phasenzusammensetzung.

4.1.3 Gaschromatographische Dampfraumanalyse

Die gaschromatographische Dampfraumanalyse („Headspace-Analyse“) stellt eine besondere Form der statischen Methode dar, bei der die Gaschromatographie als Analysemethode dient. Hierzu werden zu vermessende Proben bekannter Bruttozusammensetzung in kleine Gefäße bekannten Volumens eingefüllt, welche durch ein Septum verschlossen werden. Die Probe wird dann in einem Thermostaten auf der gewünschten Messtemperatur gehalten, bis sich das Phasengleichgewicht eingestellt hat. Anschließend wird mittels eines speziellen Probenahmesystems eine Probe aus dem Dampfraum genommen und die Dampfphase gaschromatographisch bestimmt. Man erhält z, y, T -Daten, aus denen mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Gleichung der Druck und die Flüssigphasenzusammensetzung berechnet werden kann. Wesentlicher Vorteil der Headspace-Analyse ist der geringe Zeitaufwand für die Messungen, da die Komponenten nicht entgast werden müssen und bis zu 30 Proben in einem Durchlauf gemessen werden können. Die

ses Verfahren liefert aber aufgrund der Ungenauigkeiten der gaschromatographischen Konzentrationsbestimmungen keine sehr hochwertigen Daten.

4.1.4 Synthetische Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen

Bei der synthetischen Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessung wird das Zellvolumen variabel gestaltet. Beim Verringern des Messzellenvolumens kommt es am Siedepunkt zur vollständigen Kondensation der Dampfphase. Dabei entspricht die Flüssigkeitszusammensetzung der Bruttozusammensetzung. Das gleiche Vorgehen ist auch für den Taupunkt möglich, an dem der erste Tropfen einer vollständig in der Dampfphase vorliegenden Mischung kondensiert. Hier entspricht die Dampfphasenzusammensetzung der vorgelegten Bruttozusammensetzung. Bei dieser Messmethode ist vor allem die sorgfältige Entgasung der Komponenten besonders wichtig.

4.2 Beschreibung der dynamischen Phasengleichgewichtsapparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsmessungen an einer computergesteuerten dynamischen Apparatur, die während dieser Arbeit aufgebaut wurde, durchgeführt. Bei diesen Messungen werden direkt P,T,z-Daten erhalten. Der Zeitaufwand bei diesen Messungen ist im Vergleich zur statischen Apparatur wesentlich geringer, da die Einstellung des Phasengleichgewichts ungleich schneller erfolgt. Im Folgenden soll der Aufbau der Apparatur, die Ansteuerung durch einen Computer und die Regelung durch die Elektronik genau beschrieben werden.

4.2.1 Aufbau der computergesteuerten VLE-Apparatur

Eine schematische Darstellung der Anlage gibt Abbildung 4.1. Das Herzstück der Anlage ist die in Abbildung 4.2 gezeigte Ebulliometerversion. Der Siedeteil des Ebullimeters besteht aus drei ineinander gesteckten Glasröhren. Der Raum zwischen der mittleren und der äußeren Glasröhre ist evakuiert, um Wärmeverluste zu minimieren. Die mittlere Röhre, die den eigentlichen Siederaum darstellt, hat einen Innendurchmesser von ca. 45 mm, der sich im unteren Teil der Siedeblase auf ca. 85 mm erweitert. Die innere Röhre wird über einen Glasschliff in die mittlere und äußere Röhre eingeführt. Während der Messung ist diese im unteren Teil mit Silikonöl gefüllt und dient zur Aufnahme des Temperaturfühlers. Die Öffnung ist auch zum Befüllen und Entleeren der Apparatur mit den zu vermessenden Komponenten vorgesehen.

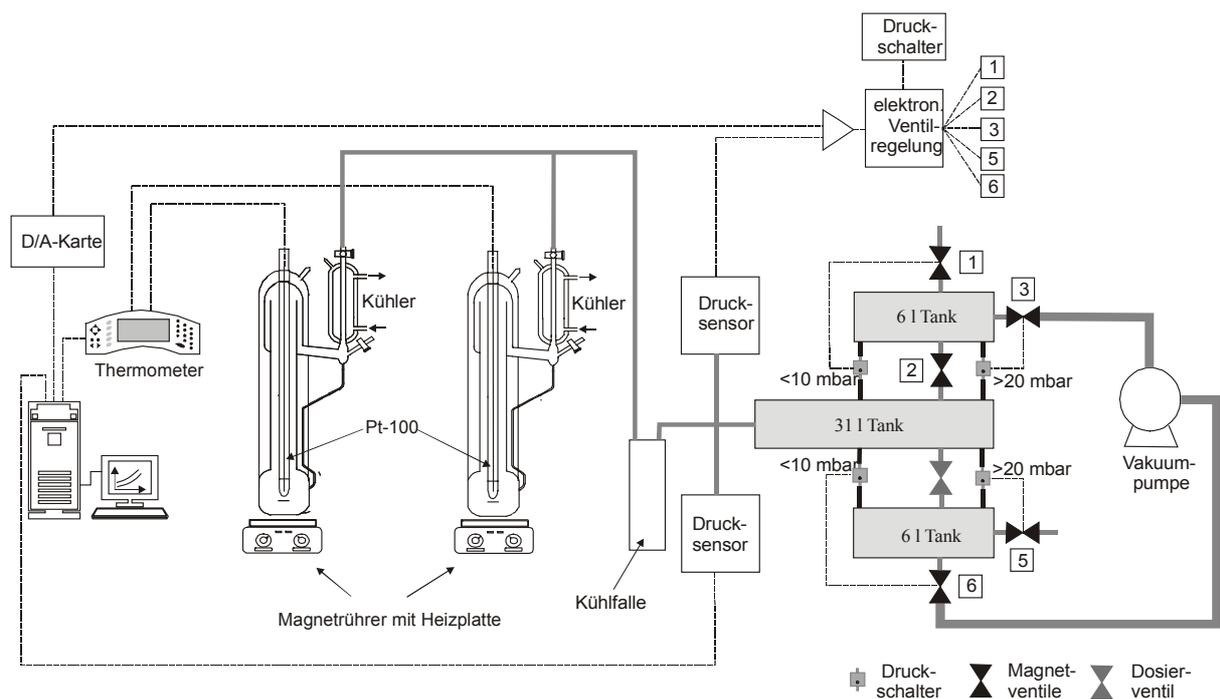


Abb. 4.1 Schematische Darstellung der computergesteuerten Anlage zur dynamischen Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Die mittlere Röhre ist über einen Seitenanschluss mit dem Intensivkühler, der mit dem Kältemedium Ethylenglykol/Wasser von einem Kyrstaten der Firma Lauda (Modell RC6) gespeist wird, und einem Belüftungshahn verbunden. Unterhalb des Kondensators befindet sich eine Kapillare mit einem Innendurchmesser von 2.5mm, über die der kondensierte Dampf in den Siederaum abfließt. Die Siedeblase hat ein Volumen von ca. 300 cm³. Das Gesamtvolumen des Ebulliometers beträgt ca. 900 cm³. Weitere Details sind der Abbildung 3.2 zu entnehmen.

Das Parallelschalten von zwei Ebulliometern gestattet die gleichzeitige Messung von einem System bei zwei unterschiedlichen Bruttozusammensetzungen.

Die einzelnen Ebulliometer stehen auf Magnetrührern mit Heizplatte der Firma Heidolph (Modell MR2002), die zum einen den Inhalt der Ebulliometer gleichmäßig bis zum Erreichen des Siedepunkts erwärmen und Wärmeverluste während der Messung ausgleichen und zum anderen sehr hochtourig rühren sollen (max. 1500 U/min). Dies gewährleistet eine gute Durchmischung, die notwendig ist, um eine schnelle Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts zu erreichen. Außerdem verhindert schnelles Rühren das Auftreten von Siedeverzügen.

Die Temperatur wird mit einem Mantelwiderstandsthermometer Pt 100 der Firma Conatex bestimmt. Für die Umwandlung der gemessenen Widerstände wird ein digitales Thermometer der Firma Hart Scientific (Modell 1560 Black Stage) verwendet. Der Thermofühler ist in einem Be

reich von 25°C bis 175°C kalibriert. Die Messgenauigkeit in diesem Temperaturintervall beträgt $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Das Temperaturmessgerät ist über eine serielle RS-232 Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden.

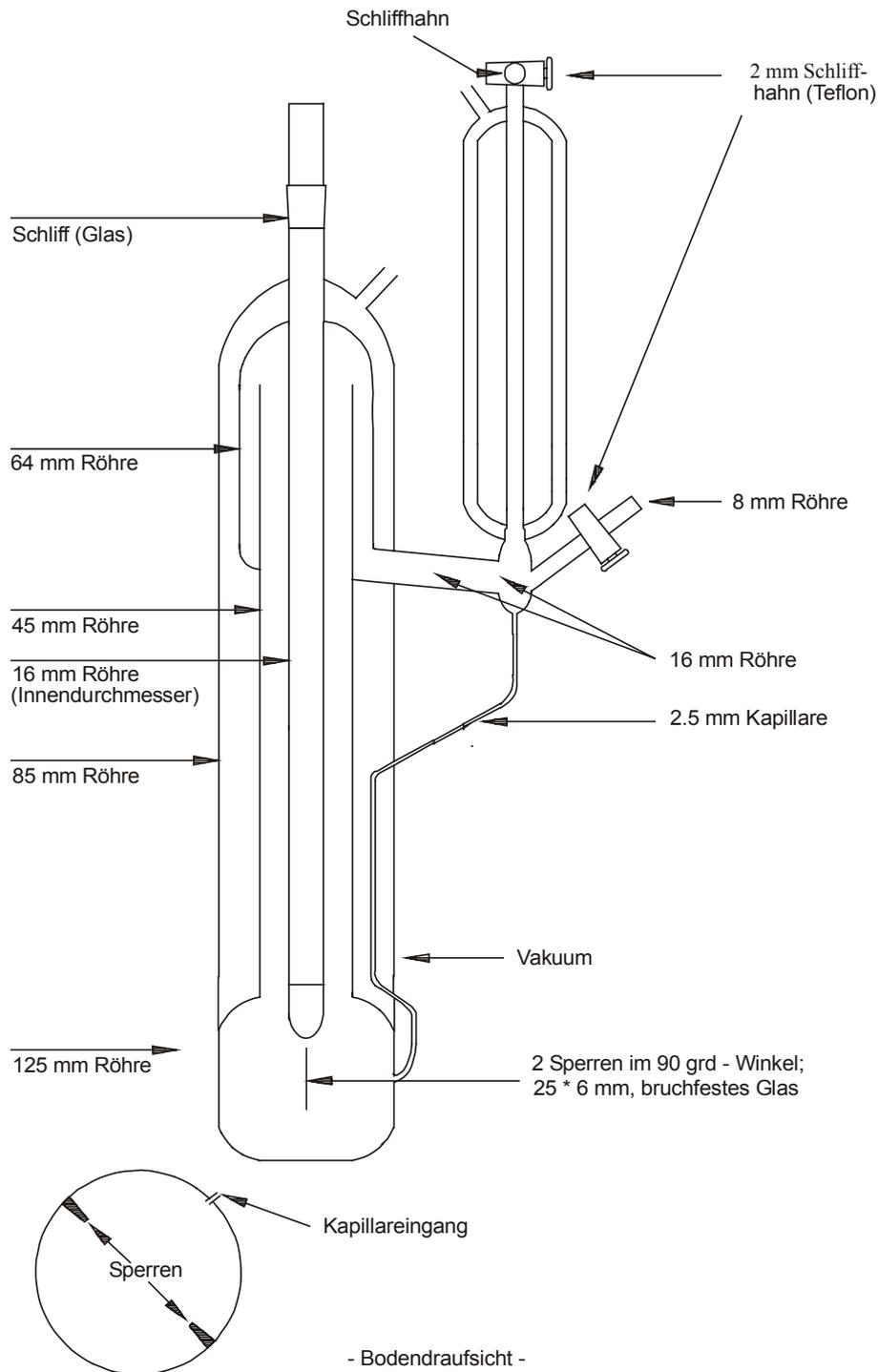


Abb. 4.2 Verwendete Ebulliometerversion

Zur Druckmessung wird ein digitaler Absolutdrucksensor der Firma Druck (Modell RPT 301) verwendet. Dieser Sensor hat einen Arbeitsbereich von -20 bis $+60^{\circ}\text{C}$. Er liefert im Messbereich von 35 bis 1310 mbar eine Genauigkeit von $\pm 0.01\%$. Die Kalibrierung des Sensors wurde von der Herstellerfirma übernommen. In dem Sensor ist der für die Übertragung der Daten an die serielle Schnittstelle des Computers notwendige RS-232 Ausgang integriert.

Der Gesamtdruck der Anlage wird durch eine komplexe elektronische Manostatschaltung eingestellt, kontrolliert und aufrechterhalten. Der Manostat besteht aus einem 31 Liter fassenden Ballasttank, der über eine Kühlfalle direkt mit den beiden Ebulliometern verbunden ist. In diesem Tank herrscht der Messdruck. Durch das große Tankvolumen sollen Druckschwankungen im Messsystem abgefangen und somit die Druckkonstanz verbessert werden. Über und unter diesem großen Ballasttank sind zwei weitere Tanks mit einem Volumen von jeweils 6 Litern angeordnet. Mit Hilfe von fünf Magnetventilen, einem Dosierventil und vier Druckschaltern werden die Drücke in diesen beiden Tanks so eingestellt, dass im oberen Tank Drücke von 10 bis 20 mbar über dem Druck und im unteren Drücke von 10 bis 20 mbar unter dem Druck im großen Tank herrschen. Aufgrund der in diesen kleinen Tanks nahe dem Messdruck vorliegenden Drücke wird bei der Einstellung und Aufrechterhaltung des gewünschten Messdruckes eine wohldosierte Druckänderung im großen Tank bewirkt, und es werden die großen Druckunterschiede gegenüber der Atmosphäre sowie der Vakuumpumpe abgefangen.

Zur Steuerung des Manostaten wird vom Computer aus über eine 14 Bit D/A-Wandlerkarte der Firma Decision-Computer ein analoges Spannungssignal im Bereich von 0 bis 10 V, welches einem Solldruck von 0 bis 1.5 bar entspricht, an die elektronische Ventilregelung übergeben. Der Istdruck im Manostatsystem wird mit Hilfe eines präzisen Absolutdrucksensors der Firma Druck (Modell PDCR 910) erfasst. Der Druckbereich dieses Sensors liegt zwischen 0 und 1.5 bar mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1\%$. Der Arbeitstemperaturbereich beträgt 0 bis 50°C und die Ausgangsspannung 0 bis 100mV, wobei diese Spannung im weiteren auf 10V verstärkt wird. Die elektronische Ventilregelung vergleicht diese Istspannung (Istdruck) mit der vom Computer vorgegebenen Sollspannung (Solldruck). Dabei ergeben sich für die fünf direkt über die elektronische Manostatschaltung gesteuerten Magnetventile der Firma Lucifer folgende Schaltzustände. Die Nummerierung der Ventile ergibt sich dabei aus Abbildung 4.3.

| | Ventil 1 | Ventil 2 | Ventil 3 | Ventil 5 | Ventil 6 |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| $U_{\text{soll}} > U_{\text{ist}}$ | | Offen | | | |
| $U_{\text{soll}} > U_{\text{ist}} + 20\text{mbar}$ | Offen | | Zu | Offen | Zu |
| $U_{\text{soll}} < U_{\text{ist}} - 20\text{mbar}$ | Zu | | Offen | Zu | Offen |

Tab. 4.1 Schaltzustände für die fünf Magnetventile der Manostatregelung

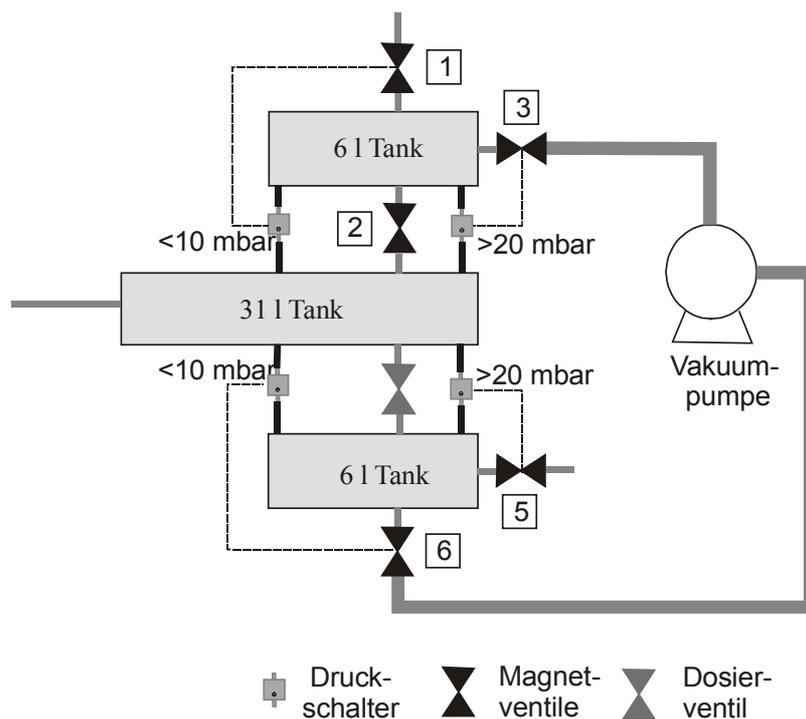


Abb. 4.3 Schematische Darstellung des Manostaten

Liegt der Istdruck 20 mbar über bzw. unter dem gewünschten Solldruck, werden die Magnetventile über die elektronische Manostatschaltung gesteuert. In dem dazwischenliegenden Bereich werden die Magnetventile über die vier Miniatur-Druckschalter der Firma Delta (Modell MPL 503) reguliert. Der Druckschaltbereich dieser Schalter liegt im Bereich von 5 bis 33 mbar und wurde für diese Anordnung auf 10 bzw. 20 mbar justiert. Der Schalter ist in Abbildung 4.4 schematisch dargestellt.

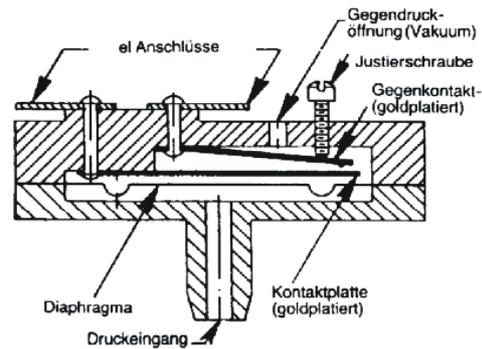


Abb. 4.4 Schematische Darstellung des Miniatur-Druckschalters

So ergeben sich zwei unabhängige Systeme zur Druckeinstellung, auf der einen Seite die elektronische Manostatschaltung und auf der anderen das Druckschaltersystem.

Des Weiteren ist der große Tank mit dem unteren Tank über ein Dosierventil verbunden, dessen Durchlassfähigkeit je nach Druckbereich per Hand eingestellt werden kann.

Zur automatisierten Durchführung einer Messung ist die Kommunikation des eingesetzten Messrechners mit den Sensoren und der D/A-Wandlerkarte über verschiedene Schnittstellen notwendig. In Abbildung 4.5 sind diese Schnittstellen und die computergesteuerten Anlagenkomponenten der bestehenden Apparatur dargestellt.

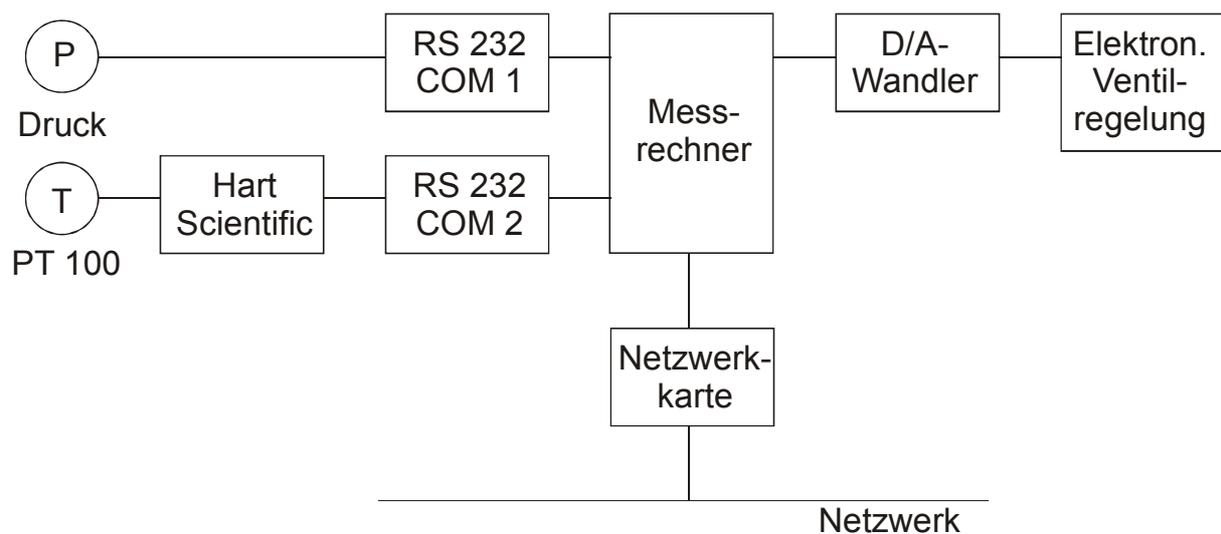


Abb. 4.5 Hardware zur Messwerterfassung und Steuerung

Durch die Kopplung des Temperatur- und Druck-Messmoduls mit einem Prozessrechner ist die Speicherung und graphische Verfolgung der Messdaten Temperatur und Druck möglich. Bei der Erstellung der zur Steuerung notwendigen Software wurde die objektorientierte Programmiersprache „Visual Basic“ (Professional-Version 6.0) auf der graphischen Benutzeroberfläche „Windows NT 4.0“ verwendet. Durch die Verbindung des Programms zur Reinstoffdatenbank der Dortmunder Datenbank (DDB) ist auch der Zugriff auf benötigte Reinstoffdaten möglich. Abbildung 4.6 zeigt das Hauptfenster des Visual Basic-Programms.

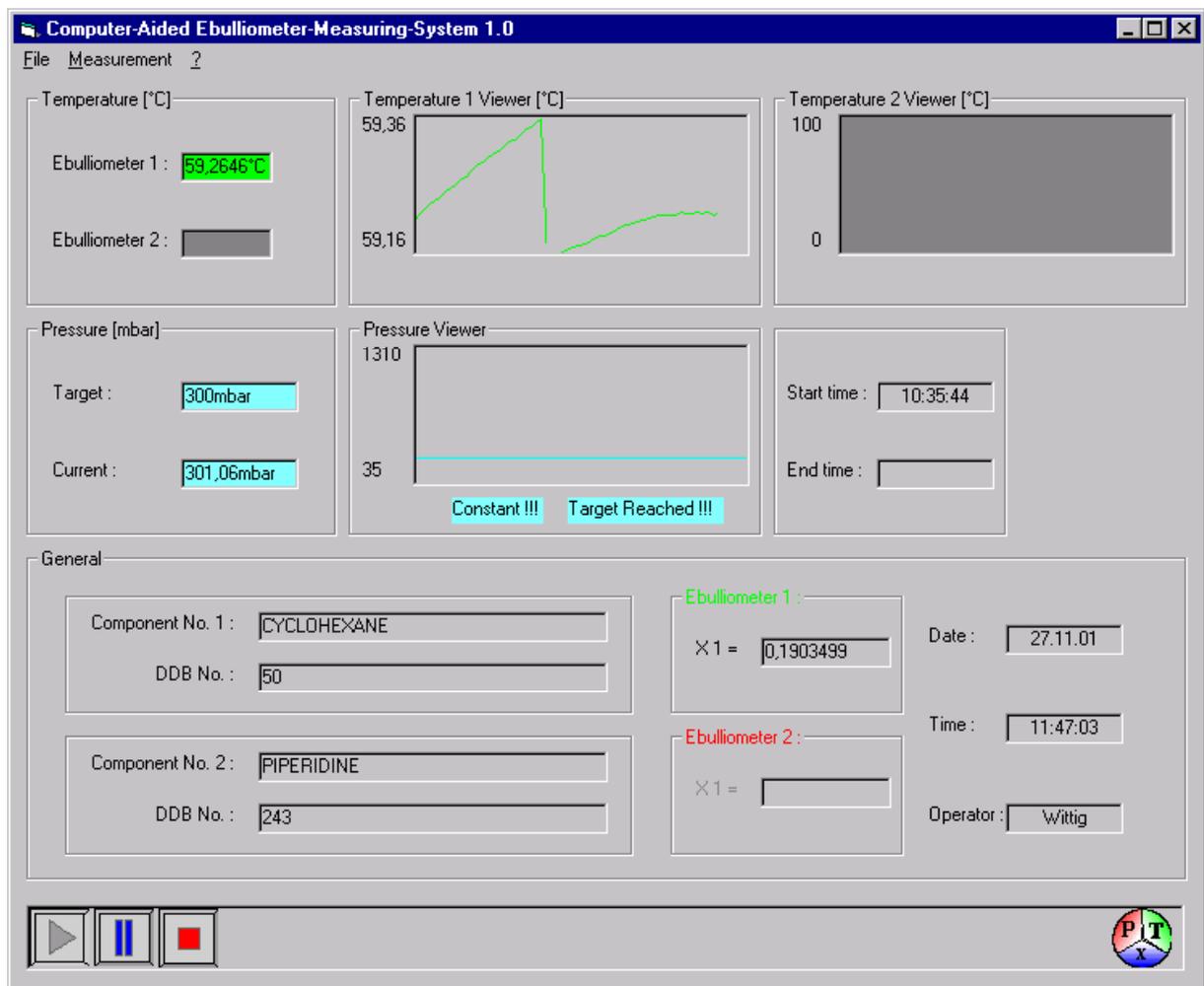


Abb. 4.6 Hauptfenster des Visual Basic-Programms „Computer Aided Ebulliometer Measuring System 1.0“

4.2.2 Durchführung der Ebulliometermessung

Bei der dynamischen Messung von Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichten wird der Reinstoff oder das Komponentengemisch entsprechend der gewünschten Zusammensetzung eingewogen und über die Öffnung für die innere Röhre in die Messzelle gegeben. Die Probe wird mit Hilfe des Magnetrührers hochtourig gerührt. Anschließend wird über das Steuerungsprogramm der Anfangsdruck und Druckschrittweite eingegeben. Nach dem Start des Programms stellt sich mit Hilfe des elektronisch gesteuerten Manostaten der gewünschte Messdruck ein. Der Reinstoff oder das Gemisch wird solange bei dem gegebenen Druck erhitzt, bis sich ein gleichmäßiges Siedeverhalten einstellt. Das Erreichen des Gleichgewichts wird anhand der sich einstellenden Temperaturkonstanz vom Programm überprüft. Liegt für diesen Messpunkt sowohl Temperatur- als auch Druckkonstanz in den zugewiesenen Schranken vor, wird dieser gespeichert und der nächste Druckwert angefahren. Diese Schritte wiederholen sich bis zum Erreichen des Atmosphärendrucks.

Eine analytische Bestimmung der Zusammensetzung der Flüssigphase und des Kondensats der Dampfphase wurde nicht vorgenommen. Da das Füllvolumen der Siedeblase des Ebulliometers im Vergleich zum Dampfraumvolumen sehr groß ist, ist eine Bestimmung der Flüssigphasenzusammensetzung aus der Einwaage möglich.

4.2.3 Auswahl der Systeme und Reinheiten der Komponenten

Um die Zuverlässigkeit der mit dieser neuen Apparatur gemessenen Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte zu überprüfen, wurde das System Ethanol + Wasser als Testsystem vermessen.

Des Weiteren wurden Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte zur Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) bestimmt. Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte liefern wichtige Informationen über die Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten. Aus diesem Grunde stellen diese die Basis für die Anpassung von Wechselwirkungsparametern dar. Die gemessenen Systeme wurden ausgesucht, um die Datenbasis für die Einführung einer neuen Hauptgruppe „cyclische Amine“ zu vergrößern.

Im einzelnen wurden Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte für die folgenden drei Systeme in einem Temperaturbereich von 297 bis 372 K bestimmt:

Ethanol + Wasser

Cyclohexan + Piperidin

Heptan + Piperidin

Die Reinheiten der verwendeten Substanzen, welche gaschromatographisch ermittelt wurden, betragen >98 %. Die Komponenten wurden über Molsieb 3 Å aufbewahrt. Der Wassergehalt wurde mit der Karl-Fischer-Methode bestimmt und lag in allen Fällen unter 100 ppm.

4.2.4 Ergebnisse der Messungen

Mit Hilfe der computergesteuerten dynamischen Apparatur wurden Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichtsmessungen des binären Systems Ethanol + Wasser und verschiedener Alkan-Piperidin-Systeme sowie Dampfdruckmessungen der reinen Komponenten durchgeführt. Die experimentellen Werte der untersuchten Systeme sind im Anhang E zu finden (Tabelle E.1 bis E.3).

In den Abbildungen 4.7 bis 4.11 sind die eigenen Messungen der Dampfdruckkurven reiner Stoffe (Wasser, Ethanol, Cyclohexan, Piperidin und Heptan) zusammen mit den Reinstoffdampfdrücken aus der Dortmunder Datenbank dargestellt.

Eine Aufstellung experimenteller und mit der Antoine-Gleichung berechneter Reinstoffdampfdrücke ist in Tabelle 4.2 zu finden. Die Antoine-Konstanten wurden der Dortmunder Datenbank entnommen und sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. Des Weiteren sind in Tabelle 4.3 die mittleren, absoluten Abweichungen der gemessenen Reinstoffdampfdrücke von den Vergleichswerten aufgeführt.

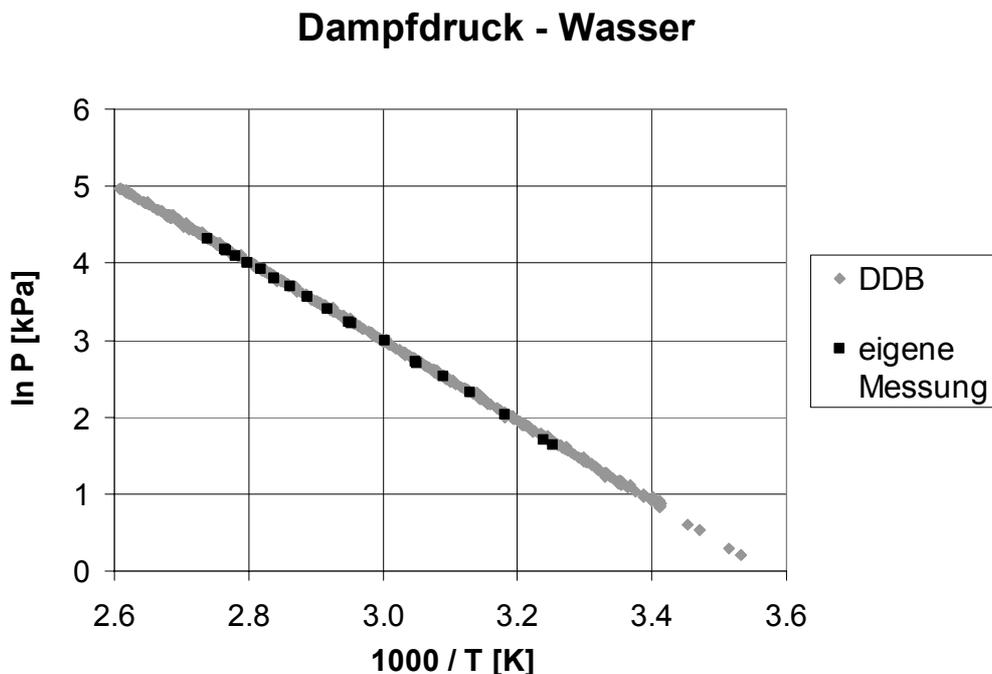


Abb. 4.7 Dampfdruckkurve von Wasser

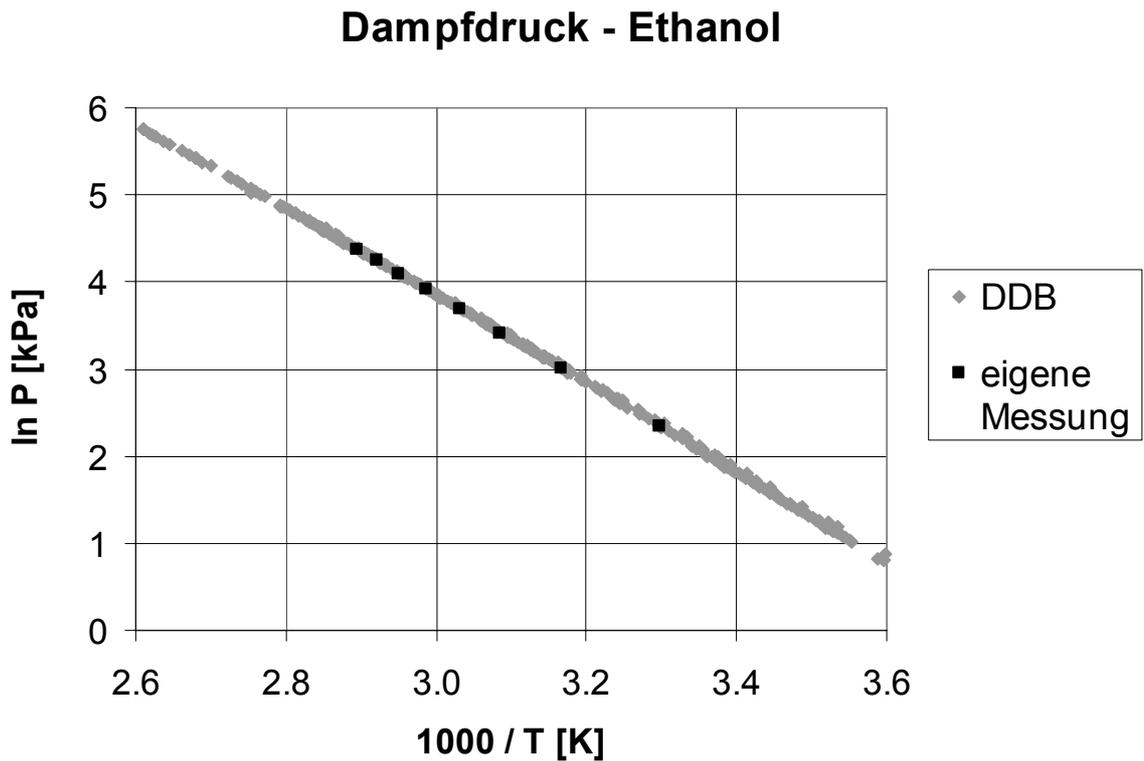


Abb. 4.8 Dampfdruckkurve von Ethanol

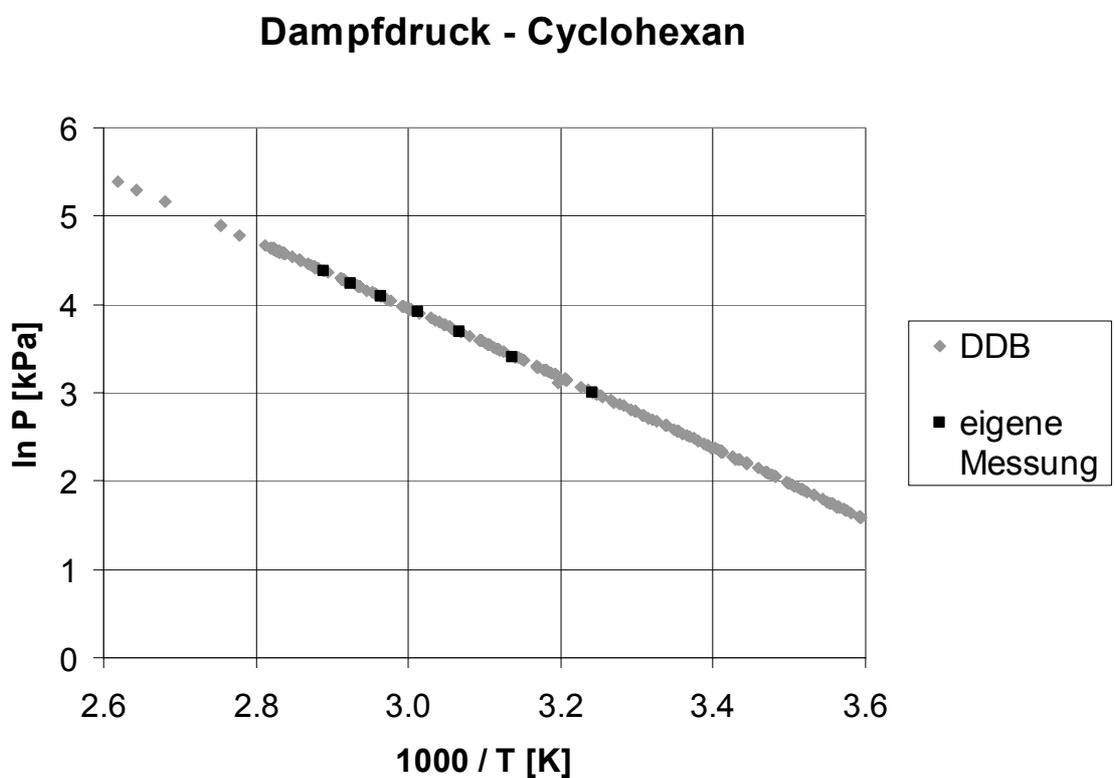


Abb. 4.9 Dampfdruckkurve von Cyclohexan

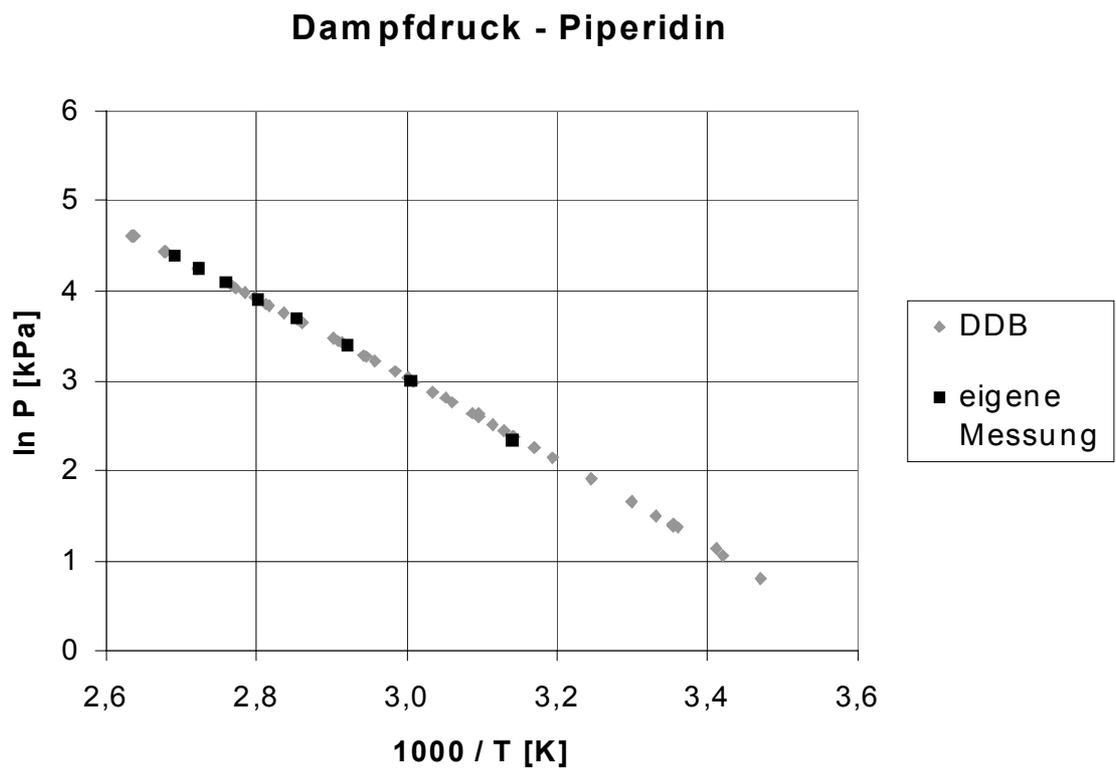


Abb. 4.10 Dampfdruckkurve von Piperidin

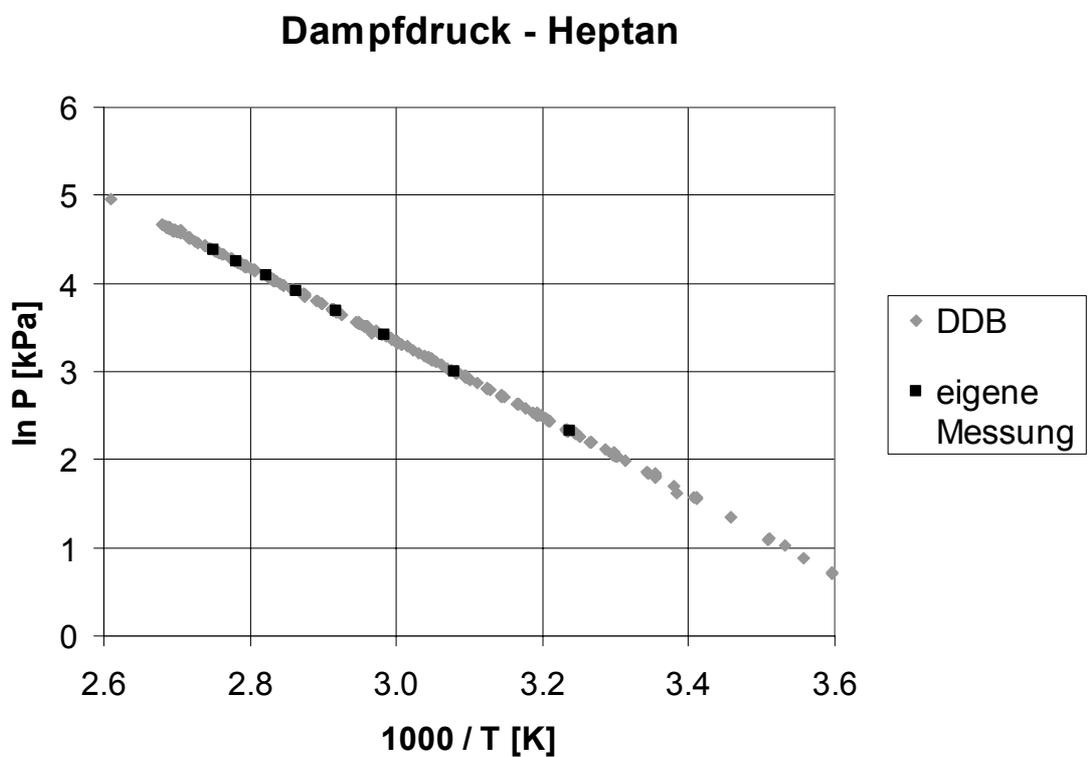


Abb. 4.11 Dampfdruckkurve von Heptan

| Ethanol | | | | Cyclohexan | | | |
|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| ϑ [°C] | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | ϑ [°C] | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 30.05 | 77.71 | 78.31 | 0.59 | 35.29 | 151.60 | 152.37 | 0.76 |
| 42.74 | 151.70 | 153.90 | 2.20 | 45.57 | 226.23 | 229.94 | 3.70 |
| 50.95 | 226.50 | 230.51 | 4.01 | 52.83 | 300.95 | 301.79 | 0.84 |
| 56.67 | 300.53 | 301.41 | 0.88 | 58.67 | 373.55 | 371.73 | -1.82 |
| 61.61 | 375.29 | 376.72 | 1.42 | 64.19 | 448.09 | 449.22 | 1.13 |
| 65.82 | 450.75 | 453.02 | 2.27 | 68.71 | 522.31 | 521.86 | -0.44 |
| 69.29 | 524.44 | 525.36 | 0.92 | 72.90 | 598.26 | 597.15 | -1.11 |
| 72.41 | 597.19 | 598.25 | 1.05 | | | | |
| Piperidin | | | | Heptan | | | |
| ϑ [°C] | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | ϑ [°C] | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 45.19 | 77.80 | 81.81 | 4.01 | 35.77 | 76.69 | 76.66 | -0.02 |
| 59.56 | 150.72 | 151.70 | 0.97 | 51.56 | 151.54 | 151.22 | -0.33 |
| 69.09 | 225.28 | 220.37 | -4.91 | 62.06 | 227.72 | 227.62 | -0.10 |
| 77.37 | 300.72 | 298.75 | -1.97 | 69.68 | 300.61 | 300.51 | -0.10 |
| 83.68 | 373.15 | 372.26 | -0.88 | 76.02 | 374.75 | 374.60 | -0.15 |
| 89.07 | 447.05 | 446.05 | -1.00 | 81.20 | 447.97 | 445.31 | -2.66 |
| 93.91 | 524.62 | 521.65 | -2.97 | 86.30 | 525.85 | 525.09 | -0.77 |
| 98.29 | 600.34 | 598.35 | -1.99 | 90.53 | 601.13 | 599.24 | -1.89 |
| Wasser | | | | Wasser | | | |
| ϑ [°C] | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | ϑ [°C] | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 34.23 | 38.37 | 40.32 | 1.95 | 73.15 | 262.18 | 266.89 | 4.70 |
| 35.68 | 41.34 | 43.68 | 2.33 | 73.19 | 262.56 | 267.34 | 4.78 |
| 41.20 | 57.12 | 58.81 | 1.69 | 76.34 | 299.76 | 305.05 | 5.29 |
| 46.39 | 75.91 | 77.00 | 1.09 | 79.13 | 336.63 | 342.25 | 5.63 |
| 50.43 | 93.46 | 94.26 | 0.81 | 79.25 | 337.94 | 343.81 | 5.87 |
| 54.70 | 111.80 | 116.09 | 4.29 | 81.77 | 374.92 | 380.78 | 5.86 |
| 54.86 | 114.08 | 116.99 | 2.91 | 84.18 | 412.22 | 419.06 | 6.84 |
| 59.89 | 148.31 | 148.31 | 0.00 | 86.39 | 449.70 | 457.09 | 7.39 |
| 65.46 | 187.52 | 191.03 | 3.51 | 88.29 | 484.10 | 491.95 | 7.85 |
| 65.82 | 190.13 | 194.13 | 4.00 | 88.46 | 487.47 | 495.27 | 7.80 |
| 69.66 | 225.56 | 229.74 | 4.18 | 92.08 | 558.94 | 568.24 | 9.30 |

Tab. 4.2 Experimentelle und mit der Antoine-Gleichung berechnete Reinstoffdampfdrücke

| Reinstoff | Temperaturbereich | | Druckbereich | | Anzahl der Datenpunkte | Antoine-Konstanten ^a P [Torr], ϑ [°C] | | | AAD ^b % |
|------------|-------------------|-------|--------------|--------|------------------------|---|---------|---------|-----------------------|
| | von | bis | von | Bis | | A | B | C | |
| | °C | °C | Torr | Torr | | | | | |
| Wasser | 34.23 | 92.08 | 38.37 | 558.94 | 22 | 8.07131 | 1730.63 | 233.426 | 2.12 |
| Ethanol | 30.05 | 72.41 | 77.71 | 597.19 | 8 | 8.20417 | 1642.89 | 230.300 | 0.69 |
| Cyclohexan | 35.29 | 72.90 | 151.60 | 598.26 | 7 | 6.85146 | 1206.47 | 223.136 | 0.49 |
| Piperidin | 45.19 | 98.29 | 77.80 | 600.34 | 8 | 6.85569 | 1238.79 | 205.434 | 1.25 |
| Heptan | 35.77 | 90.53 | 76.69 | 601.13 | 8 | 6.89386 | 1264.37 | 216.640 | 0.18 |

$$^a: \log P = A - \frac{B}{(C + \vartheta)}, \quad ^b: \text{AAD} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left| \frac{P_{\text{ber}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right| \cdot 100 [\%]$$

Tab. 4.3 Antoine-Konstanten und mittlere, absolute Abweichungen der gemessenen Reinstoffdampfdrücke

Die Abbildungen 4.12 bis 4.17 zeigen die PT-Kurven der gemessenen binären Systeme zusammen mit Polynomen vierten Grades und die aus diesen Daten erstellten Isothermen zusammen mit NRTL-Berechnungen. Dabei wurden die Isothermen folgendermaßen erhalten: An die einzelnen PT-Kurven (im Mittel 8 Punkte) wurden Polynome vierten Grades angepasst. Aus den erhaltenen Polynom-Gleichungen wurden dann für konstante Temperaturen die dazugehörigen Drücke bei den verschiedenen Zusammensetzungen berechnet und isotherme Datensätze erstellt. Abbildung 4.13 gibt zusätzlich einen Vergleich der Messdaten des Testsystems Ethanol + Wasser mit den entsprechenden Datensätzen aus der Dortmunder Datenbank.

An die Isothermen der beiden gemessenen Piperidin-Systeme und des Testsystem aus der Dortmunder Datenbank wurden mit Hilfe des Programms RECVAl für jedes System simultan linear temperaturabhängige NRTL-Parameter korreliert. Dabei wurde für die Dampfphase ideales Verhalten angenommen und folgende Zielfunktion verwendet:

$$F = g_1 \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_{i,\text{ber}} - P_{i,\text{exp}}}{P_{i,\text{exp}}} \right)^2 \quad (4.1)$$

Die erhaltenen binären NRTL-Parameter Δg_{ij} sowie der dimensionslose Nonrandomness-Parameter α_{ij} sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Zur Beschreibung der linearen Temperaturabhängigkeit wurde folgender Ausdruck benutzt:

$$\Delta g_{ij} = \Delta g_{ij}^0 + \Delta g_{ij}^1 \cdot T \quad (4.2)$$

Des Weiteren sind in Tabelle 4.4 die mittleren, absoluten Abweichungen der experimentellen Drücke von den berechneten bzw. vorausberechneten Werten aufgeführt. Eine Aufstellung experimenteller und mit NRTL berechneter bzw. vorausberechneter Drücke ist in den Tabellen 4.5 bis 4.8 zu finden.

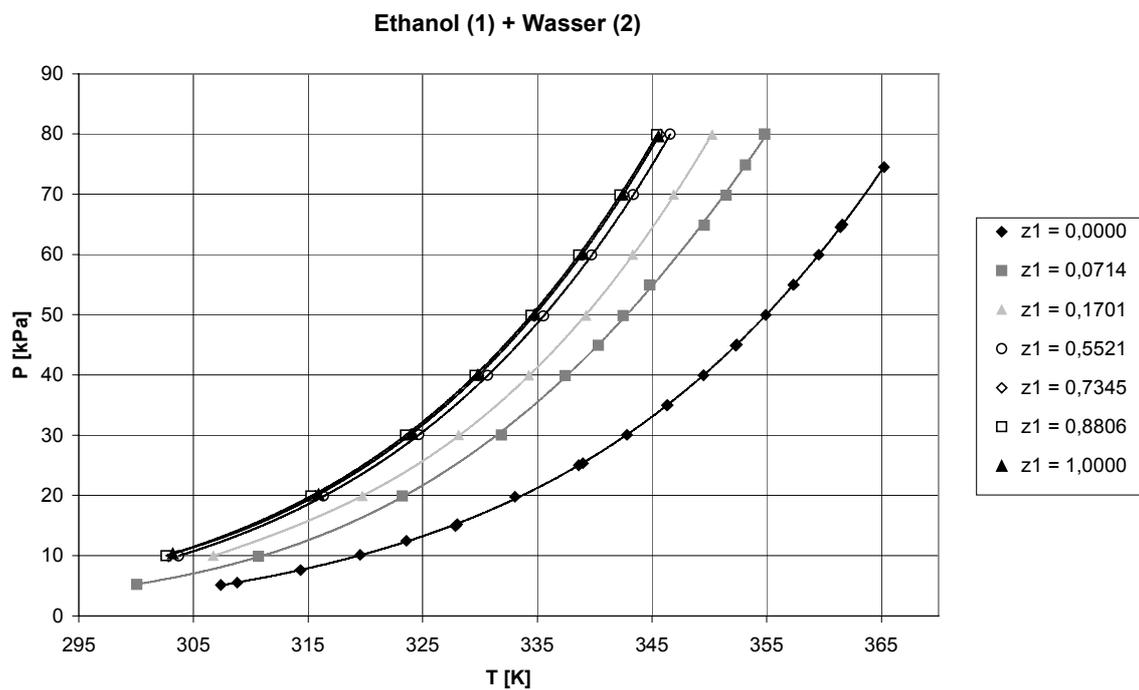


Abb. 4.12 PT-Kurven des Systems Ethanol (1) + Wasser (2)

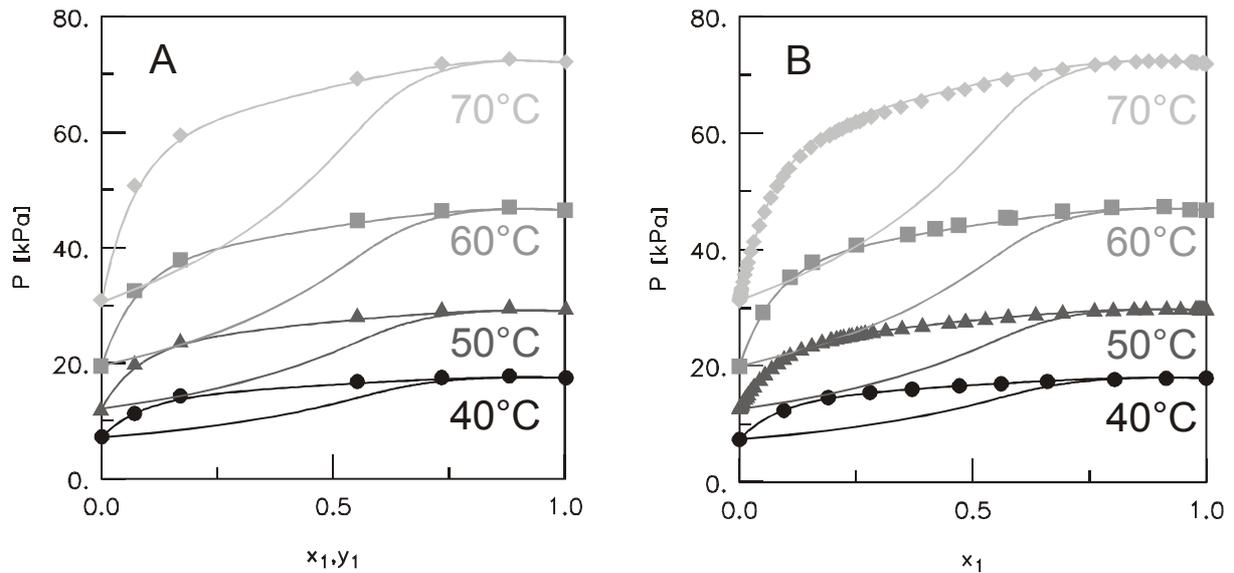


Abb. 4.13 Experimentelle und (voraus)berechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Ethanol (1) + Wasser (2)
 A) eigene Messungen (vorausberechnet)
 B) Dortmunder Datenbank (berechnet)

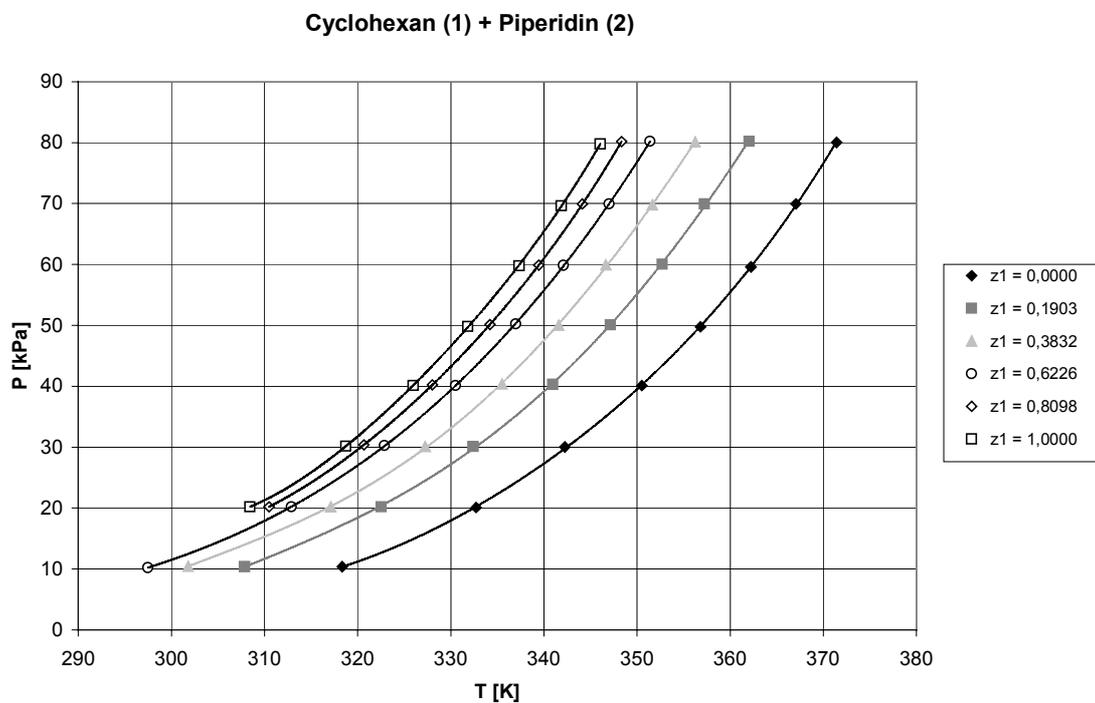


Abb. 4.14 PT-Kurven des Systems Cyclohexan (1) + Piperidin (2)

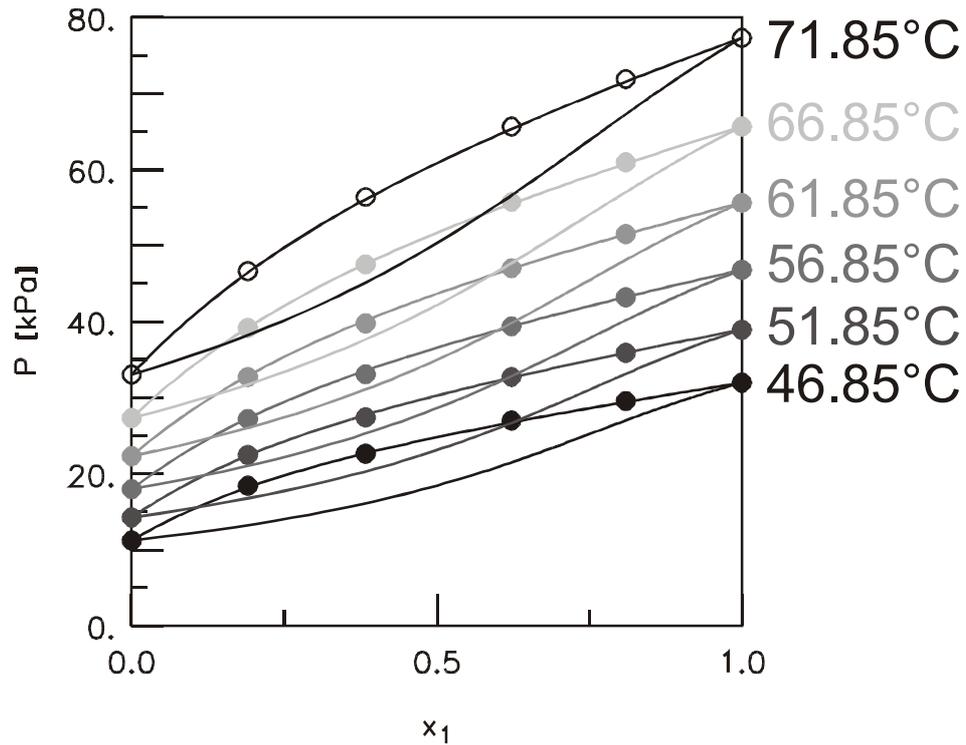


Abb. 4.15 Experimentelle und berechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Cyclohexan (1) + Piperidin (2)

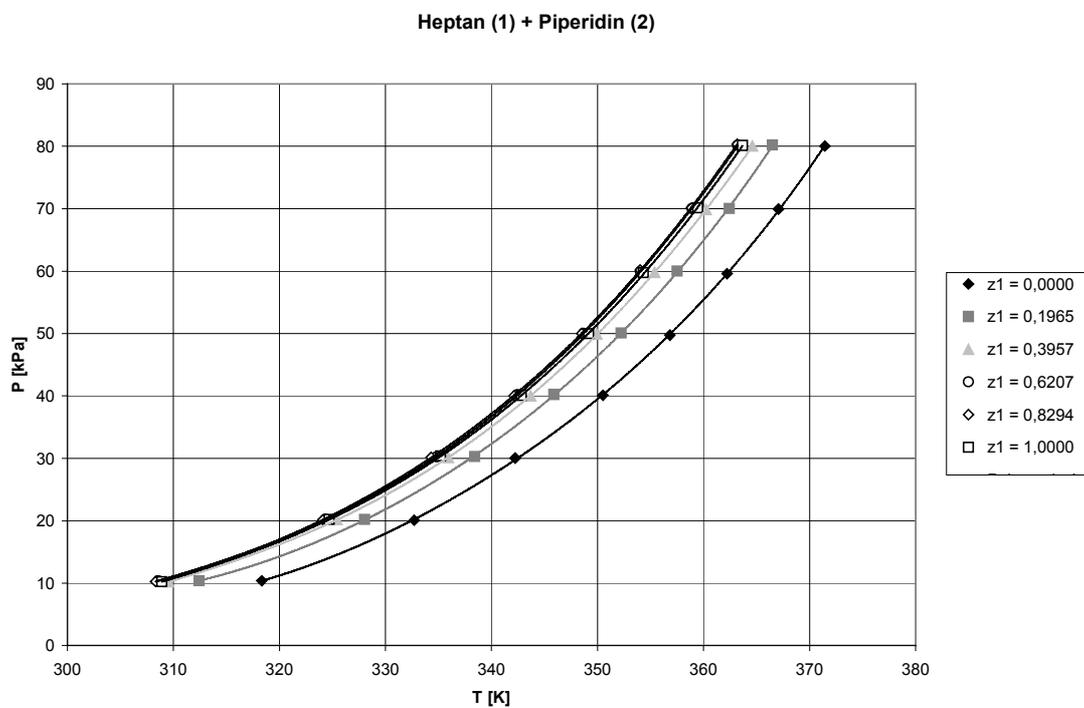


Abb. 4.16 PT-Kurven des Systems Heptan (1) + Piperidin (2)

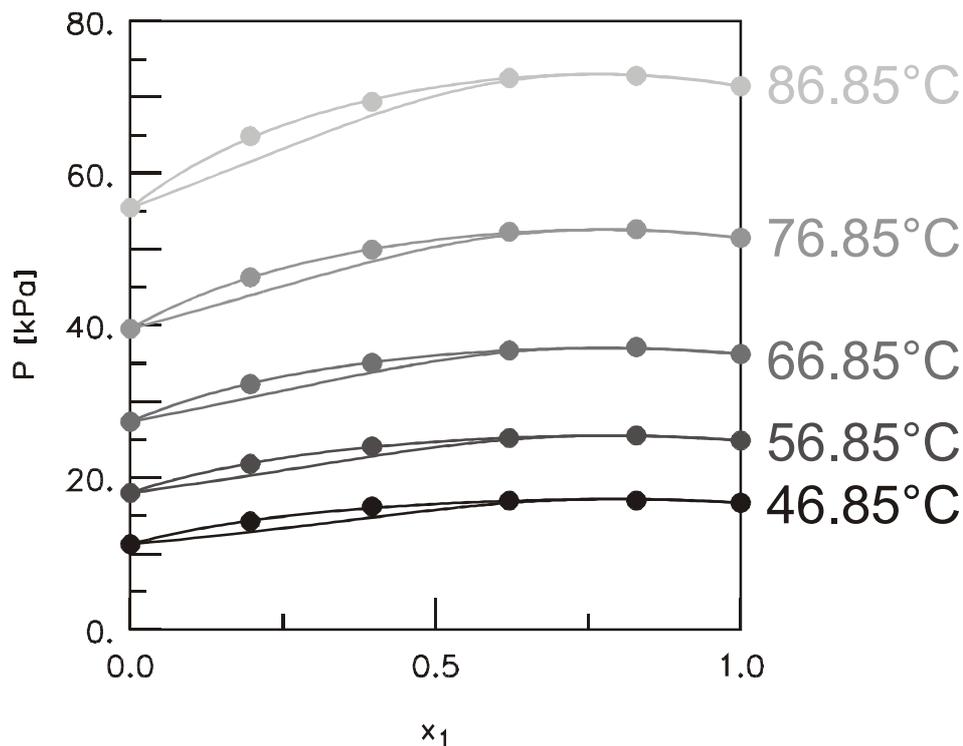


Abb. 4.17 Experimentelle und berechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichte des Systems Heptan (1) + Piperidin (2)

| System Komp.(1) + Komp. (2) | Δg_{12}^0 [cal mol ⁻¹] | Δg_{12}^1 [cal mol ⁻¹ K ⁻¹] | Δg_{21}^0 [cal mol ⁻¹] | Δg_{21}^1 [cal mol ⁻¹ K ⁻¹] | α_{12} | AAD ^c [%] |
|--|---|---|---|---|---------------|-------------------------|
| Ethanol (1) + Wasser (2) ^a | -631.41 | 3.8264 | 801.25 | -2.4017 | -0.5984 | 0.58 |
| Ethanol (1) + Wasser (2) ^b | -631.41 | 3.8264 | 801.25 | -2.4017 | -0.5984 | 1.15 |
| Cyclohexan (1) + Piperidin (2) | -2578.4 | -5.7909 | 4386.4 | 1.9872 | 0.0065 | 0.31 |
| Heptan (1) + Piperidin (2) | -11906 | 38.252 | 14598 | -45.339 | -0.0433 | 0.23 |

^a: Dortmundener Datenbank, ^b: eigene Messungen, ^c: $AAD = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \left| \frac{P_{\text{ber}} - P_{\text{exp}}}{P_{\text{exp}}} \right| \cdot 100 [\%]$

Tab. 4.4 Korrelierte NRTL-Parameter und mittlere, absolute Abweichungen der experimentellen Drücke

| Ethanol (1) + Wasser (2) bei 40°C | | | | Ethanol (1) + Wasser (2) bei 59.95°C | | | |
|-------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 55.20 | 55.20 | 0.00 | 0.0000 | 149.34 | 149.34 | 0.00 |
| 0.0953 | 92.56 | 93.15 | 0.59 | 0.0500 | 218.87 | 217.90 | -0.97 |
| 0.1901 | 109.21 | 108.02 | -1.19 | 0.1083 | 263.87 | 260.26 | -3.61 |
| 0.2795 | 115.73 | 115.14 | -0.59 | 0.1558 | 283.60 | 279.95 | -3.65 |
| 0.3699 | 120.01 | 119.92 | -0.09 | 0.2502 | 305.73 | 301.89 | -3.84 |
| 0.4711 | 124.29 | 124.17 | -0.12 | 0.3608 | 319.30 | 316.72 | -2.58 |
| 0.5608 | 126.91 | 127.46 | 0.55 | 0.4190 | 326.80 | 322.92 | -3.88 |
| 0.6599 | 129.99 | 130.62 | 0.63 | 0.4699 | 331.08 | 327.93 | -3.15 |
| 0.8037 | 132.61 | 133.93 | 1.32 | 0.5701 | 341.13 | 336.90 | -4.23 |
| 0.9141 | 133.96 | 134.90 | 0.94 | 0.5804 | 340.30 | 337.75 | -2.55 |
| 1.0000 | 134.32 | 134.32 | 0.00 | 0.6922 | 349.53 | 345.88 | -3.65 |
| | | | | 0.7978 | 354.03 | 351.07 | -2.96 |
| | | | | 0.9099 | 355.23 | 352.83 | -2.40 |
| | | | | 0.9659 | 351.33 | 351.90 | 0.57 |
| | | | | 1.0000 | 350.65 | 350.65 | 0.00 |
| Ethanol (1) + Wasser (2) bei 50.1°C | | | | Ethanol (1) + Wasser (2) bei 50.1°C | | | |
| $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 93.92 | 93.92 | 0.00 | 0.0190 | 111.80 | 112.75 | 0.95 |
| 0.0005 | 94.33 | 94.47 | 0.14 | 0.0254 | 117.00 | 118.21 | 1.21 |
| 0.0010 | 94.54 | 95.04 | 0.50 | 0.0316 | 121.81 | 123.15 | 1.34 |
| 0.0016 | 95.18 | 95.68 | 0.50 | 0.0434 | 130.15 | 131.58 | 1.43 |
| 0.0022 | 95.86 | 96.34 | 0.48 | 0.0550 | 137.49 | 138.78 | 1.29 |
| 0.0028 | 96.50 | 96.95 | 0.45 | 0.0690 | 145.29 | 146.36 | 1.07 |
| 0.0033 | 97.08 | 97.48 | 0.40 | 0.0825 | 151.90 | 152.62 | 0.72 |
| 0.0037 | 97.65 | 97.99 | 0.34 | 0.0955 | 157.49 | 157.92 | 0.43 |
| 0.0043 | 98.18 | 98.54 | 0.36 | 0.1083 | 162.24 | 162.47 | 0.23 |
| 0.0048 | 98.75 | 99.11 | 0.36 | 0.1323 | 169.50 | 169.58 | 0.08 |
| 0.0084 | 102.37 | 102.83 | 0.46 | 0.1550 | 174.68 | 175.02 | 0.34 |
| 0.0120 | 105.71 | 106.32 | 0.61 | 0.1766 | 178.74 | 179.28 | 0.54 |
| 0.0155 | 108.83 | 109.62 | 0.79 | 0.1950 | 181.61 | 182.39 | 0.78 |

Tab. 4.5a Aus der Dortmunder Datenbank entnommene und berechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems Ethanol (1) + Wasser (2)

| Ethanol (1) + Wasser (2) bei 50.1°C | | | | Ethanol (1) + Wasser (2) bei 50.1°C | | | |
|-------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.1970 | 181.99 | 182.71 | 0.78 | 0.9843 | 221.70 | 221.81 | 0.11 |
| 0.2084 | 183.43 | 184.40 | 0.97 | 0.9864 | 221.63 | 221.76 | 0.13 |
| 0.2165 | 184.65 | 185.53 | 0.88 | 0.9889 | 221.65 | 221.70 | 0.05 |
| 0.2234 | 185.30 | 186.44 | 1.14 | 0.9915 | 221.61 | 221.63 | 0.02 |
| 0.2350 | 186.93 | 187.90 | 0.97 | 0.9940 | 221.51 | 221.56 | 0.05 |
| 0.2406 | 187.27 | 188.57 | 1.30 | 0.9965 | 221.50 | 221.49 | -0.01 |
| 0.2526 | 188.90 | 189.93 | 1.03 | 0.9991 | 221.41 | 221.42 | 0.01 |
| 0.2608 | 189.34 | 190.80 | 1.46 | 1.0000 | 221.39 | 221.39 | 0.00 |
| 0.2695 | 190.64 | 191.70 | 1.06 | Ethanol (1) + Wasser (2) bei 70°C | | | |
| 0.2846 | 191.60 | 193.17 | 1.57 | $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.2855 | 192.26 | 193.26 | 1.00 | 0.0000 | 233.99 | 233.99 | 0.00 |
| 0.3133 | 194.08 | 195.73 | 1.65 | 0.0004 | 235.79 | 235.21 | -0.58 |
| 0.3484 | 196.89 | 198.53 | 1.64 | 0.0008 | 236.31 | 236.39 | 0.08 |
| 0.3923 | 200.07 | 201.70 | 1.63 | 0.0013 | 238.09 | 237.94 | -0.15 |
| 0.4490 | 203.85 | 205.44 | 1.59 | 0.0017 | 239.38 | 239.08 | -0.30 |
| 0.4842 | 206.01 | 207.61 | 1.60 | 0.0022 | 241.14 | 240.56 | -0.58 |
| 0.5267 | 208.57 | 210.10 | 1.53 | 0.0027 | 242.75 | 241.94 | -0.81 |
| 0.5757 | 211.28 | 212.79 | 1.51 | 0.0033 | 245.42 | 243.51 | -1.91 |
| 0.6351 | 214.26 | 215.77 | 1.51 | 0.0037 | 247.59 | 244.79 | -2.80 |
| 0.6923 | 216.79 | 218.27 | 1.48 | 0.0041 | 249.96 | 246.01 | -3.95 |
| 0.7608 | 219.35 | 220.67 | 1.32 | 0.0077 | 258.37 | 255.79 | -2.58 |
| 0.8009 | 220.09 | 221.70 | 1.61 | 0.0112 | 267.46 | 264.94 | -2.52 |
| 0.8458 | 221.04 | 222.49 | 1.45 | 0.0146 | 275.84 | 273.42 | -2.42 |
| 0.8710 | 221.24 | 222.73 | 1.49 | 0.0180 | 283.49 | 281.54 | -1.95 |
| 0.9147 | 221.71 | 222.79 | 1.08 | 0.0243 | 297.09 | 295.77 | -1.32 |
| 0.9448 | 221.81 | 222.54 | 0.73 | 0.0305 | 309.88 | 308.52 | -1.36 |
| 0.9768 | 221.78 | 221.99 | 0.21 | 0.0422 | 330.63 | 330.14 | -0.49 |
| 0.9794 | 221.74 | 221.93 | 0.19 | 0.0535 | 348.30 | 348.21 | -0.09 |
| 0.9818 | 221.70 | 221.87 | 0.17 | 0.0672 | 366.59 | 366.98 | 0.39 |

Tab. 4.5b Aus der Dortmunder Datenbank entnommene und berechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems Ethanol (1) + Wasser (2)

| Ethanol (1) + Wasser (2) bei 70°C | | | | Ethanol (1) + Wasser (2) bei 70°C | | | |
|-----------------------------------|------------------|------------------|-------------------|-----------------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,exp}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0805 | 381.75 | 382.46 | 0.71 | 0.8499 | 541.87 | 543.18 | 1.31 |
| 0.0935 | 394.27 | 395.40 | 1.13 | 0.8764 | 542.51 | 543.48 | 0.97 |
| 0.1061 | 404.40 | 406.28 | 1.88 | 0.9042 | 542.49 | 543.36 | 0.87 |
| 0.1298 | 420.20 | 423.16 | 2.96 | 0.9344 | 542.41 | 542.70 | 0.29 |
| 0.1524 | 431.91 | 435.83 | 3.92 | 0.9668 | 541.54 | 541.33 | -0.21 |
| 0.1737 | 441.01 | 445.57 | 4.56 | 0.9689 | 541.51 | 541.22 | -0.29 |
| 0.1929 | 446.79 | 452.93 | 6.14 | 0.9712 | 540.98 | 541.09 | 0.11 |
| 0.1940 | 448.39 | 453.31 | 4.92 | 0.9739 | 541.17 | 540.94 | -0.23 |
| 0.2059 | 450.97 | 457.29 | 6.32 | 0.9774 | 540.58 | 540.74 | 0.16 |
| 0.2134 | 454.47 | 459.64 | 5.17 | 0.9800 | 540.40 | 540.58 | 0.18 |
| 0.2207 | 455.38 | 461.82 | 6.44 | 0.9919 | 540.17 | 539.79 | -0.38 |
| 0.2318 | 459.76 | 464.92 | 5.16 | 0.9944 | 540.04 | 539.62 | -0.42 |
| 0.2378 | 460.05 | 466.53 | 6.48 | 0.9974 | 539.80 | 539.40 | -0.40 |
| 0.2494 | 464.36 | 469.43 | 5.07 | 1.0000 | 539.20 | 539.20 | 0.00 |
| 0.2578 | 465.08 | 471.45 | 6.37 | | | | |
| 0.2661 | 468.32 | 473.35 | 5.03 | | | | |
| 0.2819 | 470.66 | 476.76 | 6.10 | | | | |
| 0.2822 | 472.37 | 476.81 | 4.44 | | | | |
| 0.3106 | 476.60 | 482.43 | 5.83 | | | | |
| 0.3457 | 483.49 | 488.71 | 5.22 | | | | |
| 0.3898 | 491.45 | 495.92 | 4.47 | | | | |
| 0.4468 | 500.80 | 504.54 | 3.74 | | | | |
| 0.4824 | 506.19 | 509.60 | 3.41 | | | | |
| 0.5240 | 512.19 | 515.26 | 3.07 | | | | |
| 0.5735 | 518.77 | 521.57 | 2.80 | | | | |
| 0.6336 | 526.00 | 528.50 | 2.50 | | | | |
| 0.6920 | 532.20 | 534.27 | 2.07 | | | | |
| 0.7620 | 537.77 | 539.57 | 1.80 | | | | |
| 0.8039 | 540.30 | 541.76 | 1.46 | | | | |

Tab. 4.5c Aus der Dortmunder Datenbank entnommene und berechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems Ethanol (1) + Wasser (2)

| Ethanol (1) + Wasser (2) bei 40°C | | | | Ethanol (1) + Wasser (2) bei 50°C | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 53.62 | 53.62 | 0.00 | 0.0000 | 90.64 | 90.64 | 0.00 |
| 0.0714 | 84.81 | 84.58 | -0.23 | 0.0714 | 147.63 | 143.41 | -4.22 |
| 0.1701 | 107.71 | 103.06 | -4.65 | 0.1701 | 176.63 | 173.52 | -3.11 |
| 0.5521 | 126.18 | 124.01 | -2.17 | 0.5521 | 209.54 | 206.70 | -2.84 |
| 0.7345 | 131.48 | 129.35 | -2.13 | 0.7345 | 217.69 | 215.17 | -2.52 |
| 0.8806 | 133.63 | 131.59 | -2.04 | 0.8806 | 220.98 | 218.47 | -2.51 |
| 1.0000 | 131.22 | 131.22 | 0.00 | 1.0000 | 217.56 | 217.56 | 0.00 |
| Ethanol (1) + Wasser (2) bei 60°C | | | | Ethanol (1) + Wasser (2) bei 70°C | | | |
| $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 146.39 | 146.39 | 0.00 | 0.0000 | 229.10 | 229.10 | 0.00 |
| 0.0714 | 244.22 | 233.44 | -10.78 | 0.0714 | 380.82 | 367.72 | -13.10 |
| 0.1701 | 284.22 | 280.93 | -3.29 | 0.1701 | 446.19 | 440.02 | -6.17 |
| 0.5521 | 335.50 | 332.04 | -3.46 | 0.5521 | 519.64 | 515.93 | -3.71 |
| 0.7345 | 348.05 | 345.29 | -2.76 | 0.7345 | 538.59 | 535.78 | -2.81 |
| 0.8806 | 352.76 | 350.30 | -2.46 | 0.8806 | 545.06 | 542.85 | -2.21 |
| 1.0000 | 348.74 | 348.74 | 0.00 | 1.0000 | 540.00 | 540.00 | 0.00 |

Tab. 4.6 Experimentelle und vorausberechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems Ethanol (1) + Wasser (2)

| Cyclohexan (1) + Piperidin (2) bei 46.85°C | | | | Cyclohexan (1) + Piperidin (2) bei 51.85°C | | | |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------|--|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 84.27 | 84.27 | 0.00 | 0.0000 | 107.03 | 107.03 | 0.00 |
| 0.1903 | 138.27 | 136.53 | -1.74 | 0.1903 | 168.66 | 167.89 | -0.77 |
| 0.3832 | 169.90 | 170.23 | 0.33 | 0.3832 | 205.52 | 208.08 | 2.56 |
| 0.6226 | 202.43 | 200.63 | -1.80 | 0.6226 | 245.44 | 244.78 | -0.66 |
| 0.8098 | 221.67 | 220.81 | -0.86 | 0.8098 | 269.30 | 269.15 | -0.15 |
| 1.0000 | 239.76 | 239.76 | 0.00 | 1.0000 | 291.95 | 291.95 | 0.00 |
| Cyclohexan (1) + Piperidin (2) bei 56.85°C | | | | Cyclohexan (1) + Piperidin (2) bei 61.85°C | | | |
| $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 134.83 | 134.83 | 0.00 | 0.0000 | 167.45 | 167.45 | 0.00 |
| 0.1903 | 204.05 | 204.59 | 0.54 | 0.1903 | 245.46 | 246.48 | 1.02 |
| 0.3832 | 248.03 | 251.70 | 3.67 | 0.3832 | 298.19 | 301.02 | 2.83 |
| 0.6226 | 295.28 | 295.21 | -0.07 | 0.6226 | 352.58 | 351.98 | -0.60 |
| 0.8098 | 323.94 | 324.07 | 0.13 | 0.8098 | 386.15 | 385.79 | -0.36 |
| 1.0000 | 350.93 | 350.93 | 0.00 | 1.0000 | 417.13 | 417.13 | 0.00 |
| Cyclohexan (1) + Piperidin (2) bei 66.85°C | | | | Cyclohexan (1) + Piperidin (2) bei 71.85°C | | | |
| $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 204.96 | 204.96 | 0.00 | 0.0000 | 247.76 | 247.76 | 0.00 |
| 0.1903 | 293.75 | 293.99 | 0.24 | 0.1903 | 349.64 | 348.14 | -1.50 |
| 0.3832 | 356.43 | 356.78 | 0.35 | 0.3832 | 422.91 | 420.51 | -2.40 |
| 0.6226 | 418.02 | 416.19 | -1.83 | 0.6226 | 492.30 | 490.01 | -2.29 |
| 0.8098 | 457.24 | 455.72 | -1.52 | 0.8098 | 539.17 | 536.54 | -2.63 |
| 1.0000 | 492.36 | 492.36 | 0.00 | 1.0000 | 579.83 | 579.83 | 0.00 |

Tab. 4.7 Experimentelle und berechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems Cyclohexan (1) + Piperidin (2)

| Heptan (1) + Piperidin (2) bei 46.85°C | | | | Heptan (1) + Piperidin (2) bei 56.85°C | | | |
|--|-------------------------|-------------------------|-------------------|--|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 84.27 | 84.27 | 0.00 | 0.0000 | 134.83 | 134.83 | 0.00 |
| 0.1965 | 106.73 | 107.58 | 0.85 | 0.1965 | 163.38 | 164.14 | 0.76 |
| 0.3957 | 121.57 | 119.95 | -1.62 | 0.3957 | 180.66 | 180.10 | -0.56 |
| 0.6207 | 127.22 | 127.00 | -0.22 | 0.6207 | 188.93 | 189.21 | 0.28 |
| 0.8294 | 127.41 | 128.68 | 1.27 | 0.8294 | 191.38 | 191.08 | -0.30 |
| 1.0000 | 125.18 | 125.18 | 0.00 | 1.0000 | 186.56 | 186.56 | 0.00 |
| Heptan (1) + Piperidin (2) bei 66.85°C | | | | Heptan (1) + Piperidin (2) bei 76.85°C | | | |
| $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] |
| 0.0000 | 204.96 | 204.96 | 0.00 | 0.0000 | 296.50 | 296.50 | 0.00 |
| 0.1965 | 242.12 | 242.72 | 0.60 | 0.1965 | 347.36 | 346.99 | -0.37 |
| 0.3957 | 262.94 | 263.51 | 0.57 | 0.3957 | 374.59 | 374.94 | 0.35 |
| 0.6207 | 275.32 | 275.31 | -0.01 | 0.6207 | 392.16 | 390.83 | -1.33 |
| 0.8294 | 278.66 | 277.43 | -1.23 | 0.8294 | 394.65 | 393.71 | -0.94 |
| 1.0000 | 271.54 | 271.54 | 0.00 | 1.0000 | 386.18 | 386.18 | 0.00 |
| Heptan (1) + Piperidin (2) bei 86.85°C | | | | | | | |
| $x_{1,\text{exp}}$ | P_{exp} [Torr] | P_{ber} [Torr] | ΔP [Torr] | | | | |
| 0.0000 | 415.98 | 415.98 | 0.00 | | | | |
| 0.1965 | 486.66 | 484.79 | -1.87 | | | | |
| 0.3957 | 520.48 | 522.56 | 2.08 | | | | |
| 0.6207 | 543.94 | 543.67 | -0.27 | | | | |
| 0.8294 | 546.10 | 546.89 | 0.79 | | | | |
| 1.0000 | 535.96 | 535.96 | 0.00 | | | | |

Tab. 4.8 Experimentelle und berechnete (NRTL) Dampf-Flüssig-Gleichgewichtsdaten des Systems Heptan (1) + Piperidin (2)

4.2.5 Diskussion der Ergebnisse

Die mittleren, absoluten Abweichungen der gemessenen Reinstoffdampfdrücke von den mit der Antoine-Gleichung berechneten Werten (Tabelle 4.3) liegen im Bereich von 0.18 bis 2.12 % und zeigen die gute Übereinstimmung der eigenen Messungen mit den Werten der Antoine-Gleichung.

Die Berechnungen der Isothermen des binären Systems Ethanol + Wasser aus der Dortmunder Datenbank mit angepassten NRTL-Parametern ergeben eine mittlere, absolute Abweichung von 0.58% (Tabelle 4.4). Bei den Vorausberechnungen der gemessenen Werten mit den gleichen NRTL-Parametern erhält man eine Abweichung von 1.15% (Tabelle 4.4). Dies verdeutlicht die gute Übereinstimmung zwischen den eigenen Messungen und VLE-Daten aus der Dortmunder Datenbank.

Auch die binären Systeme Cyclohexan + Piperidin und Heptan + Piperidin werden mit den angepassten NRTL-Parametern gut wiedergegeben. Die mittleren, absoluten Abweichungen betragen 0.31 bzw. 0.23% (Tabelle 4.4).

Für die Genauigkeit der einzelnen Messpunkte kann für den Druck in dem Bereich von 35 mbar bis Atmosphärendruck ein Wert von ± 0.03 mbar und für die Temperatur im Bereich von 25 bis 175°C ein Wert von ± 0.01 °C angegeben werden. Der Fehler bei der Einwaage der Komponenten beträgt nach Angaben des Herstellers Satorius ± 0.1 mg.

Es lässt sich festhalten, dass die neue computergesteuerte Apparatur zur Messung von zuverlässigen Dampf-Flüssig-Gleichgewichten binärer Systeme nach der dynamischen Methode geeignet ist. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass die Gleichgewichtseinstellung sehr schnell erreicht wird und somit der Zeit- und Arbeitsaufwand für die Bestimmung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten gering ist. So können 8 Datenpunkte in 4 Stunden aufgenommen werden. Weiterhin müssen die eingesetzten Komponenten nicht wie bei der statischen Methode aufwendig gereinigt und entgast werden.

Zielsetzung bei den dargestellten Systemen Cyclohexan + Piperidin und Heptan + Piperidin (Abbildung 4.14 und 4.16) war es, die Datenbasis für die Einführung einer flexibleren Hauptgruppe „cyclische Amine“ in Modified UNIFAC (Dortmund) systematisch zu vergrößern. Erste Untersuchungen haben gezeigt, dass durch die Einführung einer neuen Hauptgruppe „cyclische Amine“ die Qualität der Vorhersagen von Systemen mit cyclischen Aminen gegenüber einer Beschreibung mit Hilfe der Hauptgruppe „acyclische Amine“ wesentlich verbessert werden kann.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Dissertation mit dem Thema „*Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund)*“ lässt sich in drei Themenkomplexe unterteilen:

- Messung von
 - Fest-Flüssig-Gleichgewichten mit der sogenannten visuellen Methode
 - Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung mit der Gas-Flüssig-Chromatographie
 - azeotropen Punkten mit der Drehbandkolonne
- Revision und Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund)
- Aufbau einer computergesteuerten, dynamischen Apparatur zur Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Um eine breite Datenbasis für die Anpassung von Wechselwirkungsparametern der UNIFAC-Modelle zu erhalten, wurden im experimentellen Teil dieser Arbeit Fest-Flüssig-Gleichgewichte, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung sowie azeotrope Punkte gemessen.

Für die Messung von Fest-Flüssig-Gleichgewichten (SLE) eutektischer Systeme stand am Lehrstuhl für Technische Chemie der Universität Oldenburg die bewährte visuelle Methode zur Verfügung. Die an dieser Apparatur untersuchten binären Systeme mit ϵ -Caprolacton wurden vor allem für die Einführung der neuen Stoffklasse „Lactone“ (cyclische Ester) in Modified UNIFAC (Dortmund) herangezogen. Die Fest-Flüssig-Gleichgewichte dienen bei der Anpassung von Wechselwirkungsparametern als Stützstellen bei tiefen Temperaturen. Insgesamt wurden acht Fest-Flüssig-Gleichgewichte visuell vermessen.

Im Rahmen der Einführung der Hauptgruppen „Lactame“ (cyclische Amide) und „Lactone“ in UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund) wurden aufgrund fehlender γ^∞ -Daten Messungen mit der Gas-Flüssig-Chromatographie durchgeführt. Dabei wurden 34 verschiedene Solutes im Solvent ϵ -Caprolactam sowie 31 verschiedene Solutes im Solvent γ -Butyrolacton bei jeweils drei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Um die Datenbasis für die neu eingeführte Gruppe „Acetale“ hinsichtlich azeotoper Daten zu erweitern, wurden Messungen von Systemen mit Acetalen an einer Drehbandkolonne durchgeführt. Dabei wurden insgesamt vier azeotrope Systeme vermessen.

Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und vorausberechneten Werten bei den Fest-Flüssig-Gleichgewichten, Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und azeotropen Punkten zeigt, dass Modified UNIFAC (Dortmund) zur zuverlässigen Vorhersage dieser Gemischeigenschaften besonders gut geeignet ist.

Das Hauptziel der Erweiterung der Gruppenbeitragsmethoden UNIFAC und Modified UNIFAC (Dortmund) ist es, die Anwendbarkeit der Modelle zu erweitern und Stoffklassen von besonderem technischen Interesse berechenbar zu machen. Dies geschieht zum einen durch die Einführung neuer Hauptgruppen und die Anpassung der dazugehörigen Wechselwirkungsparameter und zum anderen durch Füllen von Lücken in den Parametermatrizen.

Auf der anderen Seite hat die Überarbeitung von Parametern eine große Bedeutung. Eine systematische Überprüfung von neu veröffentlichten und gemessenen Daten verschiedener Systeme zeigte, dass es bei einigen Datensätzen zu größeren Abweichungen zwischen experimentellen und vorausberechneten Werten kam. Durch eine genaue Untersuchung dieser Systeme und eine anschließende Überarbeitung der dazugehörigen Parameter konnte die Beschreibung dieser Systeme entscheidend verbessert werden. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Absicherung der extrapolativen Berechnungen zu hohen und tiefen Temperaturen gelegt. Dies wurde durch die Einbeziehung von Mischungsenthalpien und Fest-Flüssig-Gleichgewichten bei der Anpassung gewährleistet.

Insgesamt wurden in Modified UNIFAC (Dortmund) zehn neue Hauptgruppen hinzugefügt (Isocyanate, Glykolether, Sulfide, Lactame, Lactone, Peroxide, Acetale, Mono- bzw. Dialkylierte Aniline, Furane) sowie 337 Parametersätze neu angepasst bzw. überarbeitet. Bei der Revision lag der Hauptschwerpunkt in der Überarbeitung der Hauptgruppen Carbonate, Perfluoralkane und Fluorchlorkohlenwasserstoffe sowie in der Wechselwirkung zwischen Alkoholen und Aromaten. In original UNIFAC wurden neun neue Hauptgruppen eingeführt (Isocyanate, Monoalkylierte Formamide, Aromatische Nitrile, Lactame, Lactone, Peroxide, Acetale, Mono- bzw. Dialkylierte Aniline) sowie 134 Parametersätze neu angepasst.

Neben der Fortführung von Revisionen bestehender Parameter ist auch in Zukunft die Einführung neuer Hauptgruppen geplant: aromatische Ether, cyclische Amine, cyclische Sulfide, cyclische Carbonate, Trialkylphosphate, usw..

Des Weiteren wurde im Rahmen der Dissertation eine computergesteuerte Apparatur zur Messung von genauen Dampf-Flüssig-Gleichgewichten nach dem dynamischen Prinzip aufgebaut. Die Apparatur gestattet die Bestimmung von Dampfdrücken reiner Verbindungen und die Messung von Siedetemperaturen bei konstanten Drücken von binären und polynären Systemen in einem Temperaturbereich von 20 bis 175°C sowie Druckbereich von 35 mbar bis Atmosphären

druck. Direkt erhaltene Größen sind dabei die Feedzusammensetzung, Druck und Temperatur. Mit der Apparatur wurden ein binäres Testsystem Ethanol + Wasser sowie zwei binäre Systeme mit dem cyclischen Amin Piperidin gemessen. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse des Testsystems mit den Literaturdaten zeigt die hohe Zuverlässigkeit dieser Apparatur bei der Bestimmung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten. Die beiden Systeme mit der Komponente Piperidin sollen die Datenbasis für die Einführung einer neuen Strukturgruppen für die cyclischen Amine in Modified UNIFAC (Dortmund) vergrößern.

Abschließend lässt sich feststellen, dass durch die 10 Jahre kontinuierliche, intensive Arbeit am Modified UNIFAC (Dortmund)-Modell sowie 20 Jahre am original UNIFAC-Typ beide Methoden zu einem zuverlässigen, unentbehrlichen Vorhersagemodell in der Industrie geworden sind. Diese Position kann durch eine Fortsetzung der Weiterentwicklung weiter ausgebaut werden. Ziel dieser Dissertation ist es, einen Beitrag dazu zu leisten.

6 Literaturverzeichnis

- 1 Gmehling, J., Brehm, A., Grundoperationen, Lehrbuch der Technischen Chemie, Band 2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**
- 2 Gmehling, J., UNIFAC-Ein wichtiges Werkzeug für die chemische Industrie, Software-Entwicklung in der Chemie, Springer-Verlag, Heidelberg, **1987**
- 3 Gmehling, J., Kolbe, B., Thermodynamik, 2. Überarbeitete Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1992**
- 4 Fredenslund, Aa., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, **1975**, 21, 1086
- 5 Weidlich, U., Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Erweiterung der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC, Dissertation, Dortmund, **1985**
- 6 Nývlt, J., Solid-Liquid Phase Equilibria, Academy of Science, Praha, **1977**
- 7 Moore, W.J., Hummel, D.O., Physikalische Chemie, 4. Auflage, de Gruyter, Berlin, New York, **1986**
- 8 Teller, M., Experimentelle und theoretische Untersuchungen von Fest-Flüssig-Gleichgewichten binärer Gemische bei tiefen Temperaturen, Dissertation, Berlin, **1982**
- 9 Wedler, G., Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3.Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1987**
- 10 Findley, R.A., McKay, D.L., Separation by Crystallization, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. No.25, **1959**, 55, 163
- 11 West, A.R., Grundlagen der Festkörperchemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1992**
- 12 Wynn, N.P., Chem. Eng. Prog., March **1992**, 52
- 13 Lohmann, J., Joh, R., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, 42, 1170
- 14 Fiege, C., Joh, R., Petri, M., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, 41, 1431
- 15 Tare, J.P., Chivate, M.R., *AIChE Symp. Ser.*, **1976**, 72, No. 153, 95
- 16 Findley, R.A., Weedman, J.A., *Adv. Pet. Chem. Refining*, **1958**, 1, 119
- 17 Egan, C.J., Luthy, R., *Ind. Eng. Chem.*, **1955**, 47, No.2, 250
- 18 Boerio-Goates, J., Goates, S., Ott, J.B., Goates, J.R., *J. Chem. Thermodyn.*, **1985**, 17, 665
- 19 Atkins, P.W., Physikalische Chemie, 2. Korrigierter Nachdruck der 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **1990**
- 20 Che, G., Huang, Z., Li, D., Gu, X., Luo, S., *J. Chem Thermodyn.*, **1996**, 28, 159
- 21 Müller, U., Anorganische Strukturchemie, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, **1992**
- 22 Ravich, G.B., Bogush, O.F., *J. Gen. Chem. USSR*, **1961**, 31, 656
- 23 Schröder, Iw., *Z. Phys. Chem.*, **1893**, 11, 449
- 24 Abrahms, D.S., Prausnitz, J.M., *AIChE J.*, **1975**, 21, 116
- 25 Renon, H., Prausnitz, J. M., *AIChE J.*, **1968**, 14, 135
- 26 Wilson, G.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 127
- 27 Lohmann, J., Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte viskoser Systeme und technische Verfahren zur Umgehung der Nachteile von Kristallisationsprozessen, Diplomarbeit, Oldenburg, **1996**
- 28 Jakob, A., Thermodynamische Grundlagen der Kristallisation und ihre Anwendung in der Modellentwicklung, Dissertation, Oldenburg, **1995**
- 29 Rose, C., Messung und Vorhersage von Fest-Flüssig-Phasengleichgewichten, Diplomarbeit, Oldenburg, **1994**
- 30 Jakob, A., Joh, R., Rose, C., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.*, **1995**, 113, 117
- 31 Joh, R., Kreutz, J., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, 42, 886
- 32 Lohmann, J., Röpke, T., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 856
- 33 Ahlers, J., Lohmann, J., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1999**, 44, 727

- 34 Lohmann, J., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46, 333
- 35 Atik, Z., Ahlers, J., Lohmann, J., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46, 1190
- 36 Wittig, R., Constantinescu, D., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46, 1490
- 37 Coutinho, J.A.P., Ruffier-Meray, V., *Fluid Phase Equilib.*, **1998**, 148, 160
- 38 Gmehling, J., Menke, J., Krafczyk, J., Fischer, K., *Fluid Phase Equilib.*, **1995**, 103, 51
- 39 Gmehling, J., Bölts, R., *J. Chem. Eng. Data*, **1996**, 41, 202
- 40 Humphrey, J.L., Seibert, A.F., *Chem. Eng. N.Y.*, **1992**, 86
- 41 Gmehling, J., Menke, J., Krafczyk, J., Fischer, K., *Azeotropic Data*, 2 parts, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**
- 42 Regenbrecht, M., *Azeotrope – Messung und Überprüfung mit Gruppenbeitragsmethoden*, Diplomarbeit, Oldenburg, **1996**
- 43 Constantinescu, D., Wittig, R., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, 191(1-2), 99
- 44 James, A.T., Martin, A.J.P., *Biochem. J.*, **1952**, 50, 679
- 45 Martire, D.E., Pollara, L.Z., *Adv. Chromatogr.*, **1965**, 1, 335
- 46 Knoop, C., *Messung und Anwendung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung*, Diplomarbeit, Universität Dortmund, **1987**
- 47 Schiller, M., *Vorausberechnung thermodynamischer Eigenschaften mit der Gruppenbeitragsmethode Mod. UNIFAC (Do) und Messung von Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung*, Dissertation, Oldenburg, **1993**
- 48 Hradetzky, G., Wobst, M., Vogel, H., Bittrich, H.-J., *Fluid Phase Equilib.*, **1990**, 54, 133
- 49 Schiller, M., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1992**, 37, 503
- 50 Möllmann, C., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, 42, 35
- 51 Gruber, D., Langenheim, D., Moollan, W., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1997**, 42, 882
- 52 Gruber, D., Langenheim, D., Moollan, W., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 226
- 53 Gruber, D., Topphoff, M., Gmehling, J., *Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data*, **1998**, 3, 215
- 54 Gruber, D., Topphoff, M., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 935
- 55 Topphoff, M., Gruber, D., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1999**, 44, 1355
- 56 Topphoff, M., Gruber, D., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, 45, 484
- 57 Krummen, M., Gruber, D., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, 45, 771
- 58 Soave, G., *Chem. Eng. Sci.*, **1972**, 27, 1197
- 59 Peng, D.Y., Robinson, D.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1976**, 15, 59
- 60 Margules, M., *S.-B. Akad. Wiss., Wien, Math.-Naturwiss. Kl.II*, **1895**, 104, 1234
- 61 Van Laar, J. J., *Z. Phys. Chem.*, **1910**, 72, 723
- 62 Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 2274
- 63 Derr, E.L., Deal, C.H., *I. Chem. E. Symp. Series*, **1969**, 3(32), 40
- 64 Kojima, K., Tochigi, K., Kodansha-Elsevier, Tokyo, **1979**
- 65 Tochigi, K., Tiegs, D., Gmehling, J., Kojima, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **1990**, 23, 453
- 66 Gani, R., Constantinou, L., *Fluid Phase Equilib.*, **1996**, 116, 75
- 67 Abildskov, J., Constantinou, L., Gani, R., *Fluid Phase Equilib.*, **1996**, 118, 1
- 68 Staverman, A.J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1950**, 69, 163
- 69 Bondi, A., *Physical Properties of Molecular Crystal, Liquids and Glasses*, J. Wiley & Sons, Inc., New York, **1968**
- 70 Hansen, H.K., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., Schiller, M., Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 2352
- 71 Holderbaum, T., Gmehling, J., *Chem. Ing. Tech.*, **1991**, 63, 57
- 72 Holderbaum, T., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.*, **1991**, 70, 251
- 73 Fischer, K., Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.*, **1996**, 121, 185

- 74 Gmehling, J., Li, J., Fischer, K., *Fluid Phase Equilib.*, **1997**, 141, 113
- 75 Weidlich, U., Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 1372
- 76 Kikic, T., Alessi, P., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., *Can. J. Chem. Eng.*, **1980**, 58, 253
- 77 Gmehling, J., Lohmann, J., Jakob, A., Li, J., Joh, R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 4876
- 78 Lohmann, J., Gmehling, J. *Chem. Tech.*, **1999**, 51(4), 184
- 79 Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1982**, 21, 118
- 80 Macedo, E.A., Weidlich, U., Gmehling, J., Rasmussen, P., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1983**, 22, 676
- 81 Tiegs, D., Gmehling, J., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, 26, 159
- 82 Gmehling, J., Li, J., Schiller, M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 178
- 83 Gmehling, J., *Fluid Phase Equilib.*, **1998**, 144, 37
- 84 Lohmann, J., Joh, R., Nienhaus, B., Gmehling, J., *Chem. Eng. Technol.*, **1998**, 21, 3
- 85 Lohmann, J., Joh, R., Nienhaus, B., Gmehling, J., *Chem. Ing. Tech.*, **1998**, 70, 138
- 86 Lohmann, J., Gmehling, J., *Chem. Technik*, **1999**, 51 (4), 184
- 87 Lohmann, J., Joh, R., Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 957
- 88 Lohmann, J., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **2001**, 34, 43
- 89 Wittig, R., Lohmann, J., Joh, R., Horstmann, S., Gmehling, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, 40, 5831
- 90 Gmehling, J., Wittig, R., Lohmann, J., Joh, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2001**, angenommen
- 91 Topphoff, M., Untersuchung des Phasengleichgewichtverhaltens komplexer fluider Gemische unter Einfluss starker Elektrolyte, Dissertation, Oldenburg, **2001**
- 92 Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1981**, 20, 331
- 93 Bastos, J.C., Soares, M.E., Medina, A.G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 1269
- 94 Hooper, H.H., Michel, S., Prausnitz, J.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1988**, 27, 2182
- 95 Gmehling, J., Möllmann, C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1998**, 37, 3112
- 96 Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1993**, 38, 143
- 97 Gmehling, J., Krentscher, B., *Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data*, **1995**, 1, 291
- 98 Weidlich, U., Gmehling, J., *J. Chem. Eng. Data*, **1987**, 32, 138
- 99 Gruber, D., Krummen, M., Gmehling, J., *Chem. Eng. Technol.*, **1999**, 22, 827
- 100 Delique, F., Eingehende Überprüfung von Gruppenbeitragsmethoden, Diplomarbeit, Oldenburg, **1993**
- 101 Wu, H.S., Sandler, S.I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 881
- 102 Wu, H.S., Sandler, S.I., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1991**, 30, 889
- 103 Cordes, W., Rarey, J., Delique, F., Gmehling, J., in Ziessow, D., (Hrsg.), *Software-Entwicklung in der Chemie 7*, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main, **1993**
- 104 Redlich, O., Kister, A., *Ind. Eng. Chem.*, **1948**, 40, 341
- 105 Herington, E.F.G., *Nature*, **1947**, 160, 610
- 106 Herington, E.F.G., *J. Inst. Petrol.*, **1951**, 37, 457
- 107 Van Ness, H.C., Byer, S.M., Gibbs, R.E., *AIChE J.*, **1973**, 19, 238
- 108 Fredenslund, Aa., Gmehling, J., Rasmussen, P., *Vapor-Liquid Equilibria Using UNI-FAC, A Group-Contribution Method*, Elsevier, Amsterdam, **1977**
- 109 Nelder, J.A., Mead, R., *Computer J.*, **1965**, 7, 308
- 110 Hoffmann, U., Hofmann, M., *Einführung in die Optimierung*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**

- 111 Joh, R., Erweiterung der Anwendungsgebiete der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund), Dissertation, Oldenburg, **1998**
- 112 Nienhaus, B., Erweiterung und Weiterentwicklung der Gruppenbeitragsmethode Modified UNIFAC (Dortmund) zur Beschreibung und Vorhersage des Phasengleichgewichtsverhaltens aromatischer und kältemittelhaltiger Systeme, Dissertation, Oldenburg, **2000**
- 113 Lohmann, J., Revision, Erweiterung und Evaluation von Gruppenbeitragsmethoden, Dissertation, Oldenburg, **2000**
- 114 Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, sixth edition (electronic release); Wiley-VCH: Weinheim, **1999**
- 115 Weissermel, K., Arpe, H.J., Industrielle organische Chemie, Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte, 4. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1994**
- 116 Ackermann, P., Knoche, K.F., Roth, M., Fluid Phase Equilib., **1994**, 94, 123
- 117 Nölker, K., Roth, M., Chem. Ing. Tech., **1997**, 69, 678
- 118 Nölker, K., Roth, M., Chem. Eng. Sci., **1998**, 53, 2395
- 119 Homepage von Dow Chemical, <http://www.dow.com>
- 120 CD Römpp Chemie Lexikon-Version 1.0, Stuttgart/New York, Georg Thieme Verlag, **1995**
- 121 Graedel, T.E., Crutzen, P.J., Chemie der Atmosphäre, Bedeutung für Klima und Umwelt, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, **1994**
- 122 Auszug aus dem Protokoll von Montreal, **1987**
- 123 Kobayashi, M., Nishiumi, H., Fluid Phase Equilib., **1998**, 144, 191
- 124 Wittig, R., Messung und Modellierung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten und Exzessgrößen stark realer Systeme, Diplomarbeit, Oldenburg, **1998**
- 125 Kleiber, M., Private Mitteilung, **1998**

Anhang

Anhang A Experimentelle Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte

| Benzol (1) + Epsilon-Caprolacton (2) | | | | | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|
| x_1^L | T / K | x_1^L | T / K | x_1^L | T / K |
| 0.0000 | 272.15 | 0.3558 | 253.71 | 0.6986 | 261.55 |
| 0.0482 | 269.93 | 0.4069 | 250.65 | 0.7443 | 264.62 |
| 0.1042 | 267.30 | 0.4528 | 247.93 | 0.8019 | 268.19 |
| 0.1587 | 264.62 | 0.4996 | 245.06 | 0.8434 | 270.43 |
| 0.2056 | 262.21 | 0.5494 | 249.68 | 0.8890 | 272.82 |
| 0.2537 | 259.74 | 0.6043 | 254.43 | 0.9437 | 275.62 |
| 0.2853 | 257.88 | 0.6495 | 257.99 | 1.0000 | 278.77 |

Tab. A.1 Experimentelle SLE-Daten des Systems Benzol (1) + ϵ -Caprolacton (2)

| Toluol (1) + Epsilon-Caprolacton (2) | | | | | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|
| x_1^L | T / K | x_1^L | T / K | x_1^L | T / K |
| 0.0000 | 272.18 | 0.3616 | 254.98 | 0.7019 | 233.61 |
| 0.0631 | 269.26 | 0.4104 | 252.41 | 0.7528 | 229.07 |
| 0.1041 | 267.40 | 0.4532 | 250.02 | 0.8058 | 223.74 |
| 0.1526 | 265.08 | 0.4961 | 247.63 | 0.8514 | 218.64 |
| 0.2086 | 262.44 | 0.5482 | 244.43 | 0.8991 | 210.83 |
| 0.2577 | 260.11 | 0.6025 | 240.92 | | |
| 0.3122 | 257.42 | 0.6499 | 237.57 | | |

Tab. A.2 Experimentelle SLE-Daten des Systems Toluol (1) + ϵ -Caprolacton (2)

| 1-Propanol (1) + Epsilon-Caprolacton (2) | | | | | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|
| x_1^L | T / K | x_1^L | T / K | x_1^L | T / K |
| 0.0000 | 272.18 | 0.3592 | 258.87 | 0.6999 | 249.03 |
| 0.0796 | 268.66 | 0.4115 | 257.35 | 0.7514 | 247.14 |
| 0.1176 | 267.05 | 0.4532 | 256.10 | 0.8045 | 244.77 |
| 0.1592 | 265.37 | 0.5078 | 254.61 | 0.8524 | 241.93 |
| 0.2031 | 263.70 | 0.5537 | 253.37 | 0.9008 | 237.09 |
| 0.2511 | 262.19 | 0.6048 | 251.95 | 0.9428 | 228.76 |
| 0.3124 | 260.20 | 0.6538 | 250.51 | | |

Tab. A.3 Experimentelle SLE-Daten des Systems 1-Propanol (1) + ϵ -Caprolacton (2)

| Methanol (1) + Epsilon-Caprolacton (2) | | | | | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|
| x_1^L | T / K | x_1^L | T / K | x_1^L | T / K |
| 0.0000 | 272.25 | 0.4127 | 255.05 | 0.7541 | 241.06 |
| 0.0667 | 269.17 | 0.4623 | 253.04 | 0.8031 | 236.98 |
| 0.1355 | 266.22 | 0.5007 | 251.56 | 0.8499 | 233.55 |
| 0.1663 | 264.97 | 0.5599 | 249.15 | 0.8970 | 227.92 |
| 0.2166 | 262.81 | 0.6022 | 247.95 | 0.9504 | 214.25 |
| 0.2567 | 261.21 | 0.6549 | 245.55 | 0.9701 | 204.08 |
| 0.3188 | 258.76 | 0.6605 | 245.48 | | |
| 0.3700 | 256.69 | 0.7031 | 243.62 | | |

Tab. A.4 Experimentelle SLE-Daten des Systems Methanol (1) + ϵ -Caprolacton (2)

| Wasser (1) + Epsilon-Caprolacton (2) | | | | | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|
| x_1^L | T / K | x_1^L | T / K | x_1^L | T / K |
| 0.0000 | 272.18 | 0.4228 | 261.61 | 0.7500 | 266.51 |
| 0.1163 | 267.92 | 0.4706 | 260.99 | 0.7991 | 267.17 |
| 0.1553 | 266.65 | 0.4983 | 261.51 | 0.8484 | 267.80 |
| 0.1919 | 265.67 | 0.5487 | 262.94 | 0.8993 | 268.69 |
| 0.2440 | 264.50 | 0.5990 | 264.26 | 0.9478 | 270.07 |
| 0.2980 | 263.47 | 0.6493 | 265.41 | 1.0000 | 273.15 |
| 0.3565 | 262.60 | 0.7016 | 266.01 | | |

Tab. A.5 Experimentelle SLE-Daten des Systems Wasser (1) + ϵ -Caprolacton (2)

| 2-Pentanon (1) + Epsilon-Caprolacton (2) | | | | | |
|---|--------|---------|--------|---------|--------|
| x_1^L | T / K | x_1^L | T / K | x_1^L | T / K |
| 0.0000 | 272.24 | 0.3505 | 256.22 | 0.7005 | 234.27 |
| 0.0542 | 269.80 | 0.4007 | 253.68 | 0.7503 | 230.58 |
| 0.1127 | 267.17 | 0.4510 | 251.63 | 0.8003 | 224.99 |
| 0.1601 | 265.09 | 0.5011 | 248.54 | 0.8375 | 218.85 |
| 0.2107 | 262.95 | 0.5734 | 244.23 | 0.8890 | 210.11 |
| 0.2541 | 260.87 | 0.6002 | 242.27 | 0.9410 | 194.46 |
| 0.3018 | 258.73 | 0.6511 | 238.55 | 1.0000 | 196.36 |

Tab. A.6 Experimentelle SLE-Daten des Systems 2-Pentanon (1) + ϵ -Caprolacton (2)

| Cyclohexan (1) + Epsilon-Caprolacton (2) | | | | | |
|--|--------|---------|--------|---------|--------|
| x_1^L | T / K | x_1^L | T / K | x_1^L | T / K |
| 0.0000 | 272.15 | 0.1781 | 270.20 | 0.9713 | 278.33 |
| 0.0584 | 269.73 | 0.2044 | 273.94 | 0.9800 | 278.65 |
| 0.1076 | 268.15 | 0.2073 | 275.11 | 1.0000 | 279.79 |
| 0.1528 | 267.01 | 0.2196 | 276.90 | | |

Tab. A.7 Experimentelle SLE-Daten des Systems Cyclohexan (1) + ϵ -Caprolacton (2)

Anhang B Reinstoffdaten für die Berechnung der Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte

| Verbindung | $\Delta h_m / \text{J mol}^{-1}$ | T_m / K |
|--------------------------|----------------------------------|----------------------|
| Cyclohexan ¹⁾ | 2630 | 279.75 |
| Benzol | 9951 | 278.68 |
| Toluol | 6851 | 178.16 |
| Methanol ¹⁾ | 3177 | 175.25 |
| 1-Propanol | 5195 | 147.05 |
| 2-Pentanon ¹⁾ | 10632 | 196.15 |
| Wasser | 6000 | 273.15 |
| ϵ -Caprolacton | 13821 | 272.13 ²⁾ |

¹⁾: Die Umwandlungstemperatur der Verbindung liegt unterhalb des vermessenen Temperaturbereiches

²⁾: In dieser Arbeit mit der visuellen Methode ermittelt

Tab. B.1 Reinstoffdaten für die Berechnung der Fest-Flüssig-Phasengleichgewichte

Anhang C Experimentelle azeotrope Daten

| System | T / K | P / kPa | $y_{1, az}$ | Typ |
|-----------------------------|--------------|----------------|-------------------------------|------------|
| Diethoxymethan + Heptan | 361.27 | 102.30 | 0.9101 | homPmax |
| | 333.03 | 35.66 | 0.8830 | homPmax |
| | 302.53 | 11.21 | 0.8476 | homPmax |
| Cyclohexan + Diethoxymethan | 353.21 | 101.39 | 0.8226 | homPmax |
| | 328.07 | 44.33 | 0.8366 | homPmax |
| | 300.83 | 14.97 | 0.8623 | homPmax |
| Ethanol + Diethoxymethan | 348.30 | 102.35 | 0.6497 | homPmax |
| | 331.00 | 52.51 | 0.5765 | homPmax |
| | 315.95 | 27.48 | 0.5123 | homPmax |
| Diethoxymethan + 1-Propanol | 359.01 | 99.43 | 0.7680 | homPmax |
| | 342.29 | 56.27 | 0.8367 | homPmax |
| | 311.65 | 16.82 | 0.9356 | homPmax |

Tab. C.1 Experimentelle azeotrope Daten für ausgesuchte binäre Systeme

Anhang D Experimentelle Grenzaktivitätskoeffizienten

| Solute | 71.61°C | 76.17°C | 81.85°C |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Pentan | 9.110 | 8.719 | |
| Hexan | 10.831 | 10.505 | 10.370 |
| Heptan | 12.926 | 12.464 | 11.928 |
| Octan | 15.192 | 14.502 | 13.819 |
| 1-Penten | 6.071 | 5.752 | 5.666 |
| 1-Hexen | 7.178 | 6.995 | 6.844 |
| 1-Octen | 10.091 | 9.692 | 9.331 |
| Cyclohexan | 6.648 | 6.422 | 6.222 |
| Cyclohexen | 4.414 | 4.275 | 4.205 |
| Benzol | 1.809 | 1.791 | 1.784 |
| Toluol | 2.377 | 2.352 | 2.331 |
| Aceton | 1.849 | 1.802 | 1.769 |
| 2-Butanon | 1.996 | 1.960 | 1.930 |
| 2-Pentanon | 2.286 | 2.260 | 2.205 |
| Diisopropylether | 6.573 | 6.142 | 5.840 |
| Ethyl-tert.-butylether | 5.769 | 5.574 | 5.478 |
| Methyl-tert.-amylether | 4.663 | 4.558 | 4.489 |
| Methyl-tert.-butylether | 3.997 | 3.947 | 3.910 |
| Tetrahydrofuran | 1.805 | 1.790 | 1.770 |
| Dichlormethan | 0.660 | 0.673 | 0.684 |
| Chloroform | 0.432 | 0.449 | 0.468 |
| 1,2-Dichlorethan | 0.947 | 0.943 | 0.941 |
| 1,1,1-Trichlorethan | 2.078 | 2.061 | 2.037 |
| Methanol | 0.661 | 0.653 | 0.635 |
| Ethanol | 0.800 | 0.782 | 0.773 |
| 1-Propanol | 0.786 | 0.771 | 0.763 |
| 2-Propanol | 0.887 | 0.881 | 0.869 |
| 2-Butanol | 0.874 | 0.859 | 0.846 |
| Butylamin | 1.469 | 1.383 | 1.327 |
| Dipropylamin | 3.744 | 3.532 | 3.391 |
| Triethylamin | 5.863 | 5.175 | 4.788 |
| Pyridin | 1.115 | 1.106 | 1.093 |
| Butylacetat | 3.226 | 3.158 | 3.097 |

Tab D.1 Experimentelle γ^∞ -Werte für das Solvent ϵ -Caprolactam

| Solute | 31.15°C | 46.02°C | 61.06°C |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Pentan | 21.757 | 19.152 | 17.468 |
| Hexan | 29.266 | 25.529 | 23.103 |
| Heptan | 38.921 | 33.215 | 29.706 |
| Octan | 52.042 | 43.098 | 38.119 |
| 1-Penten | 11.759 | 10.643 | 10.207 |
| 1-Hexen | 15.616 | 14.130 | 13.135 |
| 1-Octen | 26.897 | 24.093 | 21.692 |
| Cyclohexan | 18.445 | 16.067 | 14.777 |
| Cyclohexen | 10.018 | 9.095 | 8.586 |
| Benzol | 2.672 | 2.603 | 2.551 |
| Toluol | 3.636 | 3.566 | 3.457 |
| Aceton | 1.485 | 1.460 | 1.451 |
| 2-Butanon | 1.807 | 1.764 | 1.746 |
| 2-Pentanon | 2.224 | 2.166 | 2.128 |
| Diethylether | 4.592 | 4.463 | 4.447 |
| Diisopropylether | 8.428 | 8.221 | 8.155 |
| Ethyl-tert.-butylether | 7.764 | 7.581 | 7.562 |
| Methyl-tert.-amylether | 6.256 | 6.129 | 6.107 |
| Methyl-tert.-butylether | 4.647 | 4.633 | 4.625 |
| Tetrahydrofuran | 1.889 | 1.878 | 1.869 |
| Dichlormethan | 1.088 | 1.099 | 1.113 |
| Chloroform | 1.034 | 1.088 | 1.138 |
| 1,2-Dichlorethan | 1.464 | 1.429 | 1.401 |
| 1,1,1-Trichlorethan | 3.403 | 3.351 | 3.307 |
| Methanol | 1.834 | 1.805 | 1.775 |
| Ethanol | 2.259 | 2.116 | 2.039 |
| 1-Propanol | 2.574 | 2.387 | 2.288 |
| 2-Propanol | 2.386 | 2.285 | 2.261 |
| 2-Butanol | 2.699 | 2.454 | 2.377 |
| Acetaldehyd | 1.476 | 1.445 | 1.406 |
| Vinylacetat | 2.271 | 2.193 | 2.139 |

Tab D.2 Experimentelle γ^∞ -Werte für das Solvent γ -Butyrolacton

Anhang E Experimentelle Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

| $z_1 = 0.0000$ | | | | | |
|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|
| T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] |
| 307.38 | 5.116 | 338.61 | 25.000 | 354.92 | 49.985 |
| 308.83 | 5.512 | 338.97 | 25.348 | 357.33 | 54.956 |
| 314.35 | 7.616 | 342.81 | 30.072 | 357.33 | 54.958 |
| 319.54 | 10.121 | 346.30 | 34.955 | 359.54 | 59.955 |
| 323.58 | 12.460 | 346.34 | 35.005 | 361.44 | 64.541 |
| 327.85 | 14.906 | 349.49 | 39.965 | 361.61 | 64.991 |
| 328.01 | 15.210 | 352.28 | 44.880 | 365.23 | 74.519 |
| 333.04 | 19.773 | 352.40 | 45.055 | | |
| $z_1 = 0.0714$ | | $z_1 = 0.1701$ | | $z_1 = 0.5521$ | |
| T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] |
| 300.06 | 5.226 | 306.72 | 9.940 | 303.72 | 9.967 |
| 310.68 | 9.844 | 319.74 | 19.884 | 316.34 | 19.864 |
| 323.22 | 19.894 | 328.13 | 30.000 | 324.66 | 30.059 |
| 331.87 | 30.016 | 334.25 | 39.908 | 330.67 | 39.931 |
| 337.44 | 39.894 | 339.26 | 49.855 | 335.54 | 49.804 |
| 340.32 | 44.930 | 343.31 | 59.918 | 339.74 | 59.902 |
| 342.49 | 49.831 | 346.87 | 69.896 | 343.38 | 69.943 |
| 344.81 | 54.933 | 350.23 | 79.883 | 346.60 | 79.987 |
| 349.55 | 64.856 | | | | |
| 351.47 | 69.831 | | | | |
| 353.17 | 74.885 | | | | |
| 354.83 | 79.976 | | | | |
| $z_1 = 0.7345$ | | $z_1 = 0.8806$ | | $z_1 = 1.0000$ | |
| T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] |
| 302.82 | 9.842 | 302.62 | 9.993 | 303.20 | 10.361 |
| 315.64 | 19.945 | 315.26 | 19.881 | 315.89 | 20.225 |
| 323.99 | 30.170 | 323.52 | 30.021 | 324.10 | 30.197 |
| 329.85 | 39.914 | 329.57 | 39.928 | 329.82 | 40.068 |
| 334.72 | 49.790 | 334.46 | 49.891 | 334.76 | 50.035 |
| 338.91 | 59.891 | 338.62 | 59.902 | 338.97 | 60.095 |
| 342.53 | 69.928 | 342.20 | 69.852 | 342.44 | 69.920 |
| 345.73 | 79.935 | 345.43 | 79.885 | 345.56 | 79.619 |

Tab. E.1 Experimentelle VLE-Daten des Systems Ethanol (1) + Wasser (2)

| $z_1 = 0.0000$ | | $z_1 = 0.1903$ | | $z_1 = 0.3832$ | |
|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|
| T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] |
| 318.34 | 10.373 | 307.86 | 10.361 | 301.81 | 10.446 |
| 332.71 | 20.095 | 322.54 | 20.225 | 317.11 | 20.181 |
| 342.24 | 30.035 | 332.41 | 30.105 | 327.25 | 30.106 |
| 350.52 | 40.093 | 340.96 | 40.282 | 335.51 | 40.355 |
| 356.83 | 49.749 | 347.16 | 50.067 | 341.59 | 50.007 |
| 362.22 | 59.602 | 352.70 | 60.012 | 346.67 | 59.910 |
| 367.06 | 69.944 | 357.22 | 69.941 | 351.64 | 69.763 |
| 371.44 | 80.039 | 362.03 | 80.229 | 356.23 | 80.100 |
| $z_1 = 0.6226$ | | $z_1 = 0.8098$ | | $z_1 = 1.0000$ | |
| T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] |
| 297.48 | 10.218 | 310.48 | 20.212 | 308.44 | 20.212 |
| 312.87 | 20.200 | 320.67 | 30.370 | 318.72 | 30.162 |
| 322.89 | 30.245 | 328.02 | 40.230 | 325.98 | 40.124 |
| 330.51 | 40.102 | 334.21 | 50.119 | 331.82 | 49.803 |
| 336.97 | 50.220 | 339.46 | 59.895 | 337.34 | 59.741 |
| 342.11 | 59.853 | 344.13 | 69.920 | 341.86 | 69.635 |
| 347.01 | 69.961 | 348.33 | 80.162 | 346.05 | 79.761 |
| 351.41 | 80.191 | | | | |

Tab. E.2 Experimentelle VLE-Daten des Systems Cyclohexan (1) + Piperidin (2)

| $z_1 = 0.0000$ | | $z_1 = 0.1965$ | | $z_1 = 0.3957$ | |
|----------------|--------|----------------|--------|----------------|--------|
| T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] |
| 318.34 | 10.373 | 312.44 | 10.388 | 309.57 | 10.21 |
| 332.71 | 20.095 | 328.04 | 20.203 | 325.42 | 20.166 |
| 342.24 | 30.035 | 338.43 | 30.278 | 335.94 | 30.128 |
| 350.52 | 40.093 | 345.89 | 40.223 | 343.69 | 40.019 |
| 356.83 | 49.749 | 352.24 | 50.076 | 349.92 | 49.906 |
| 362.22 | 59.602 | 357.52 | 60.002 | 355.38 | 59.783 |
| 367.06 | 69.944 | 362.43 | 70.002 | 360.25 | 69.878 |
| 371.44 | 80.039 | 366.49 | 80.206 | 364.60 | 80.042 |
| $z_1 = 0.6207$ | | $z_1 = 0.8294$ | | $z_1 = 1.0000$ | |
| T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] | T[K] | P[kPa] |
| 308.58 | 10.376 | 308.31 | 10.255 | 308.92 | 10.224 |
| 324.38 | 20.252 | 324.11 | 20.138 | 324.71 | 20.204 |
| 334.85 | 30.233 | 334.29 | 30.143 | 335.21 | 30.360 |
| 342.47 | 40.181 | 342.13 | 40.042 | 342.83 | 40.078 |
| 348.68 | 50.021 | 348.50 | 49.998 | 349.17 | 49.962 |
| 354.06 | 59.913 | 354.01 | 60.179 | 354.35 | 59.725 |
| 358.92 | 69.999 | 358.86 | 70.151 | 359.45 | 70.108 |
| 363.23 | 80.177 | 363.16 | 80.368 | 363.68 | 80.144 |

Tab. E.3 Experimentelle VLE-Daten des Systems Heptan (1) + Piperidin (2)

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Roland Wittig

geb. am 15.01.1969 in Leer

ledig, eine Tochter, geb. am 01.10.1997 in Oldenburg

Schulische Ausbildung:

| | |
|--------------|--------------------------------|
| 1975 - 1979 | Grundschule in Leer |
| 1979 - 1981 | Orientierungsstufe in Leer |
| 1981 - 05/89 | Teletta-Groß-Gymnasium in Leer |

Wehrdienst:

| | |
|---------------|--|
| 06/89 - 06/91 | Zeitsoldat in der ABC-Abwehrtruppe Rang: Leutnant der Reserve |
|---------------|--|

Hochschulbildung:

| | |
|---------------|--|
| 10/91 – 09/98 | Studium ‘Diplom-Chemie’ an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg |
| 02/94 | Vordiplom |
| 09/98 | Diplom |
| 11/98 – 12/01 | Promotion |

Berufserfahrung:

| | |
|---------------|--|
| 11/96 – 02/97 | Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Chemie und Biologie des Meeres, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Brumsack |
| 11/98 – 12/01 | Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Chemie, Arbeitsgruppe Prof. Dr. Gmehling |

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

Oldenburg, Januar 2002