

# **“Entmischungsgleichgewichte und Grenzflächeneigenschaften reagierender Mischungen”**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Andreas Danzer

aus Hamburg

Tag der mündlichen Prüfung: 15.10.2018

Erstgutachterin:

Prof. Dr. rer. nat. habil. S. Enders

Zweitgutachter:

Prof. Dr. techn. H.J. Bart

## Publikationen

### Fachzeitschriften:

C. Bühl, A. Danzer, S. Enders, *Prediction of surface properties of binary, sulfur containing mixtures*. Fluid Phase Equilibria 416 (2016) 94-103.

T. Goetsch, A. Danzer, P. Zimmermann, A. Koehler, K. Kissing, S. Enders, T. Zeiner, *Liquid-Liquid Equilibrium and Interfacial Tension of Hexane Isomers – Methanol Systems*. Ind. Eng. Chem. Res. 56 (34) (2017) 9743-9752.

A. Danzer, S. Enders, *Comparison of two modelling approaches for the interfacial tension of binary aqueous mixtures*. J. Mol. Liq. 266 (2018) 309-320.

### Vorträge und Poster:

**2013:** A. Danzer, S. Enders, *Phasengleichgewichte und Grenzflächenspannungen von schwefelhaltigen Stoffen*. Thermodynamik Kolloquium 2013 Hamburg, Poster.

**2014:** C. Bühl, A. Danzer, G. O. Nino-Amezquita, S. Enders, *Vorausberechnung der Oberflächeneigenschaften binärer und ternärer schwefelhaltiger Mischungen*. Thermodynamik Kolloquium 2014 Stuttgart, Poster.

**2015:** C. Bühl, A. Danzer, S. Enders, *Prediction of interfacial properties of binary, sulfur containing mixtures*. SAFT 2015 Conference Houston, Poster.

**2015:** A. Danzer, S. Enders, *Die Berechnung der Gaslöslichkeit in semi-kristalline Polymere bei hohen Drücken*. Thermodynamik Kolloquium Bochum 2015, Poster.

**2016:** A. Danzer, S. Enders, *Einfluss der Kompressibilität von Flüssig-Flüssig Grenzflächen*. Thermodynamik Kolloquium Kaiserslautern 2016, Poster.

**2016:** A. Danzer, S. Enders, *Grenzflächeneigenschaften im ternären System Wasser + Hexanol + Essigsäure und Wasser + Hexylacetat + Essigsäure*. Dechema Process Net Extraktion und Grenzflächenbestimmte Systeme 2016 Weimar, Vortrag.

**2016:** A. Danzer, S. Enders, *The Solubility of Gases in Semicrystalline and Amorphous Polymers at High Pressures*. European Meeting on Supercritical Fluids 2016 Essen, Vortrag.

**2016:** A. Danzer, S. Enders, *Grenzflächeneigenschaften im ternären System Wasser + Hexanol + Essigsäure und Wasser + Hexylacetat + Essigsäure*. Process Net Jahrestagung und 32. Dechema Jahrestagung der Biotechnologie 2016 Aachen, Vortrag.

**2016:** M. Fischlschweiger, A. Danzer, S. Enders, K. Langenbach, *Einfluss der Semikristallinität auf die Gaslöslichkeit von Polymeren*. Thermodynamik Kolloquium Kaiserslautern 2016, Vortrag.

**2017:** A. Danzer, S. Enders, *Die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften von quaternären Flüssig-Flüssig Gleichgewichten mittels Dichtegradiententheorie*. Jahrestreffen der Process Net Fachgruppen Mechanische Flüssigkeitsabscheidung, Kristallisation, Phytoextrakte, Adsorption, Extraktion, Fluidverfahrenstechnik und Membrantechnik 2017 Köln, Vortrag.

**2017:** A. Danzer, S. Enders, *Modelling of Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Interfacial Properties of Binary Water-Alcohol Mixtures using PC-SAFT EOS and Density Gradient Theory*. SAFT 2017 Conference Heidelberg, Vortrag.

**2017:** M. Fischlschweiger, A. Danzer, S. Enders, *Solubility of Gases in Glassy and Semicrystalline Polymers*. 29<sup>th</sup> European Symposium on Applied Thermodynamics ESAT 2017 Bucharest, Vortrag.

**2017:** A. Danzer, S. Enders, *Flüssig-Flüssig Grenzflächeneigenschaften von quaternären Mischungen*. Thermodynamik Kolloquium Dresden 2017, Vortrag.

**2017:** A. Danzer, S. Enders, *Modelling of Time-Dependent Interfacial Properties due to Chemical Equilibrium Reactions in Demixed Fluid Systems*. AIChE Annual Meeting 2017 Minneapolis, Vortrag.

**2018:** A. Danzer, S. Enders, *Grenzflächeneigenschaften chemisch reagierender Systeme*. Dechema Process Net Extraktion und Rohstoffe 2018 Frankfurt am Main, Vortrag.

**2018:** A. Danzer, S. Enders, *The Modelling of Interfacial Properties in Liquid-Liquid Systems superpositioned by Chemical Equilibrium*. 30<sup>th</sup> European Symposium on Applied Thermodynamics ESAT 2018 Prague, Vortrag.

**2018:** A. Danzer, S. Enders, *Die Modellierung der zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften in Reaktivsystemen mit Flüssig-Flüssig Entmischung*. Thermodynamik Kolloquium Kassel 2018, Vortrag.

**Betreute Abschlussarbeiten:**

David Kruppa: „*Thermodynamik der Trocknung von Polymerfilmen*“. Masterarbeit 2018

Sebastian Rauh: „*Berechnung der Solubilisierung von Alkanen in Mizellen*“. Masterarbeit 2018

Fabian Brettschneider-Lazaro: „*Thermodynamics of Reactive-Distillation*“. Masterarbeit 2018

## Zusammenfassung

Die Grenzflächeneigenschaften in Flüssig-Flüssig-Systemen können prinzipiell mit der inkompressiblen Dichtegradiententheorie in Kombination mit einem geeigneten Modell für die Aktivitätskoeffizienten berechnet werden. Bisher erfolgten diese Berechnungen im Flüssig-Flüssig-Phasengleichgewicht und somit kann dieser Ansatz nur für die physikalische Extraktion angewendet werden. Im Falle der Reaktivextraktion muss neben dem Phasengleichgewicht auch noch das Reaktionsgleichgewicht berücksichtigt werden. Weiterhin muss die Kinetik der chemischen Reaktion beschrieben werden, die zum Superpositionszustand, also der Überlagerung von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht, führt. Im Rahmen dieser Dissertation wird eine neue Theorie entwickelt, die es erlaubt das Phasengleichgewicht, die Kinetik und Thermodynamik der chemischen Reaktion, sowie die Grenzflächeneigenschaften in jedem Zeitschritt, zu berechnen. Diese neue theoretische Vorstellung wird exemplarisch am Beispiel der Veresterungsreaktion  $1\text{-Hexanol} + \text{Essigsäure} \rightleftharpoons \text{Wasser} + \text{Hexylacetat}$  demonstriert. Die Realitäten in den beiden koexistierenden Phasen werden mit dem NRTL-Ansatz berücksichtigt, wobei die notwendigen Modellparameter ausschließlich an Dampf-Flüssig Gleichgewichtsdaten der binären Randsysteme, im Fall von Wasser + 1-Hexanol und Wasser + Hexylacetat an Flüssig-Flüssig Gleichgewichtsdaten, angepasst wurden. Das Reaktionsgleichgewicht unter Berücksichtigung der Aktivitäten konnte dabei mit dem gleichen Parametersatz beschrieben werden, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden an experimentellen Kinetikdaten angepasst. Die Einstellung des chemischen Gleichgewichtes wurde durch einen formalkinetischen Ansatz erfasst. Durch Anwendung dieser Modellvorstellungen innerhalb der modifizierten Dichtegradiententheorie gelang es die Grenzflächeneigenschaften während der Einstellung des Reaktionsgleichgewichts vorherzusagen. Aufgrund der sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeit ist eine experimentelle Überprüfung der berechneten zeitabhängigen Grenzflächenspannungen mittels der Spinning-Drop Methode möglich. Zusätzlich erlaubt die Theorie eine örtliche Auflösung der Grenzschicht zu jedem Zeitschritt, sodass die innere Struktur der Grenzfläche sowohl zeitlich, als auch örtlich, aufgelöst werden konnte.

## Abstract

The interfacial properties of liquid-liquid systems can basically be calculated, if the incompressible formulation of the Density Gradient Theory is combined with an appropriate model for the activity coefficients. Until now, these calculations were performed solely for liquid-liquid systems in phase equilibria, therefore this approach can only be deployed for physical extraction processes. When considering reactive extraction processes, the chemical equilibrium of the occurring chemical reaction has to be taken into account additionally to phase equilibrium. Furthermore the kinetics of the chemical reaction, which leads to the superposition state (superposition of phase- and chemical equilibrium), needs to be described. Within the scope of this thesis a new theory is developed, which is capable of predicting the phase equilibrium, the thermodynamics and kinetics of the chemical reaction, as well as the interfacial properties at every time step. This new theoretical approach is demonstrated on the esterification reaction  $1\text{-Hexanol} + \text{Acetic Acid} \rightleftharpoons \text{Water} + \text{Hexylacetate}$ .

The real effects in both liquid phases have been described by the NRTL activity coefficient model, whereas the model parameters has been adjusted to binary vapor-liquid equilibrium data. In the case of the binary subsystems Water + 1-Hexanol and Water + Hexylacetate the model parameters where adjusted to liquid-liquid equilibrium data. The chemical equilibrium could be depicted with the same set of parameters and had been formulated thermodynamic consistently with the activities of the educts and the products. Experimental reactive kinetic data was used to obtain the reaction rate constants of forward and backward reaction, after that the kinetics of the esterification reaction had been described with differential rate equations. With the application of this theoretical framework inside the incompressible Density Gradient Theory, the interfacial properties of the quaternary liquid-liquid system could be predicted with high accuracy as the system is moving towards the superposition state. Due to the very slow reaction rate of the auto catalyzed esterification reaction, the experimental validation of the time depending interfacial properties was possible. Therefore Spinning-Drop tensometry was used. Additionally, the developed theory is capable of calculating the density- and concentration profiles inside the interface. This inner structure of the interface could be obtained with spatial resolution as a function of time.

## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Stand der Literatur	5
3.	Theorie	16
3.1	Phasengleichgewicht	16
3.2	Reaktionsgleichgewicht	16
3.3	Dissoziationsgleichgewicht	19
3.4	Verwendete Modelle	20
3.4.1	Non-Random-Two-Liquid (NRTL) Modell	20
3.4.2	Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory	21
3.5	Dichtegradiententheorie	26
3.5.1	Reinstoffe	26
3.5.2	Mischungen	31
3.5.3	Inkompressible Mischungen (inkDGT)	36
3.6	Das Reaktivsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure	38
3.7	Modellierung und numerische Verfahren	40
3.8	Spinodale und kritischer Punkt	47
4.	Experimente	50
4.1	Chemikalien	50
4.2	Biegeschwinger	50
4.3	Spinning-Drop Tensiometrie	51
4.4	Gaschromatographie	53
4.5	Dynamische Differenzkalorimetrie	54

5.	Ergebnisse und Diskussion	55
5.1	Phasengleichgewicht und Grenzflächeneigenschaften	55
5.1.1	Reine Stoffe	55
5.1.2	Binäre Mischungen	59
5.1.2.1	Wasser + 1-Hexanol	60
5.1.2.2	Wasser + Hexylacetat	64
5.1.3	Ternäre Mischungen	69
5.1.3.1	Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure	69
5.1.3.2	Wasser + Hexylacetat + Essigsäure	72
5.1.3.3	Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat	74
5.1.4	Quaternäre Mischung	
5.1.4.1	Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure + Hexylacetat	80
5.2	Kinetik und Reaktionsgleichgewicht der Veresterungsreaktion	90
5.3	Überlagerung Phasengleichgewicht und Reaktionsgleichgewicht	97
5.4	Zeitabhängige Grenzflächeneigenschaften	101
5.4.1	Instationäre Modellierung Mischung I	101
5.4.2	Instationäre Modellierung Mischung II	118
6.	Zusammenfassung und Ausblick	123
	Literaturverzeichnis	126
	Anhang	

## 1. Einleitung

*„Das Universum ist nicht nur fremdartiger, als wir denken, es ist auch fremdartiger als wir denken können.“*

Werner Heisenberg

Der größte Aufwand bei technischen Herstellungsverfahren in der chemischen Industrie entfällt auf die vor- und nachgelagerten Trennoperationen. Der klassische Produktionsprozess ist gekennzeichnet durch sequenzielle Prozessführung, also das Verschalten von klar definierten Unit-Operations zur Realisierung verschiedenartiger, verfahrenstechnischer Grundoperationen wie beispielsweise Reaktion oder Stofftrennung. Die Investitions- und Betriebskosten können bei der sequenziellen Verfahrensführung, abhängig von den chemischen und thermodynamischen Eigenschaften des Stoffsystems, sehr hoch sein. Vorteilhaft sind die geringere Komplexität in der Auslegung, die gute Beherrschbarkeit des gesamten Prozesses und hohe Freiheitsgrade bzgl. der Wahl der Prozessparameter. Durch die reaktive Trenntechnik, also die simultane Durchführung von Reaktion und Stofftrennung in einem Apparat, kann die Anzahl der sich an die Reaktion anschließenden Trennschritte verringert werden und somit ganze Trennkolonnen eingespart werden. Im Fall der Reaktivdestillation von Methylacetat konnte, im Vergleich zum bestehenden, konventionellen Prozess, auf sechs Trennkolonnen verzichtet werden <sup>[1]</sup>. Hierfür ausschlaggebend ist die Tatsache, dass bei chemischen Gleichgewichtsreaktionen das Reaktionsgleichgewicht, durch die in-situ Abtrennung von Produkten, positiv beeinflusst werden kann, wodurch eine teils vollständige Umsetzung der Edukte und eine verbesserte Selektivität erreicht werden kann <sup>[2]</sup>. Allerdings sind die Vorteile der reaktiven Trennprozesse mit einer deutlich gestiegenen Komplexität verbunden, die thermodynamische Modellierung und Simulation des Prozesses ist dadurch mit hohem Aufwand verbunden.

Die Entwicklung von reaktiven Trennprozessen als Alternative zur klassischen Prozessführung nimmt sowohl in der Forschung, als auch in der industriellen Anwendung, stetig zu, die chemische Reaktion kann mit verschiedenartigen Trennoperationen kombiniert werden, beispielsweise in der Reaktivdestillation <sup>[3], [4]</sup>, in der Reaktivextraktion <sup>[5], [6]</sup>, in der Reaktivkristallisation <sup>[7], [8]</sup>, in der Reaktivadsorption <sup>[9], [10]</sup>, in der Reaktivabsorption <sup>[11]</sup> und in der Reaktivpervaporation <sup>[12]</sup>.

Die thermodynamische Modellierung von reaktiven Trennprozessen beinhaltet im Wesentlichen die Beschreibung des Phasengleichgewichtes, des Reaktionsgleichgewichtes mit zusätzlicher Berücksichtigung der Reaktionskinetik und die Beschreibung der Grenzfläche. Bei



den technisch relevanten Stoffsystemen handelt es sich in allen Fällen sowohl um Mehrkomponentenmischungen, als auch um Mehrphasensysteme.

In Hinblick auf die Reaktivextraktion handelt es sich um Flüssig-Flüssig Systeme. Die Beschreibung des flüssigen Zustandes stellt dabei, aufgrund ihrer Stellung zwischen Gas und Festkörper, eine besondere Schwierigkeit dar. Im Gegensatz zum gasförmigen und festem Zustand gibt es für den flüssigen Zustand kein idealisiertes Modell, z.B. das ideale Gas oder der ideale Festkörper, welches exakt beschrieben werden kann. Die Beschreibung der Eigenschaften einer Flüssigkeit muss deshalb entweder über systematische Korrekturen vom Zustand des idealen Gases erfolgen oder, im Fall der Gittertheorien, die Flüssigkeit als Kristall mit Fehlstellen und erhöhter Beweglichkeit der Teilchen betrachten. Die Korrektur des Idealgaszustands liefert nur bei nicht zu großen Dichten der Flüssigphase zuverlässige Ergebnisse, während die Gittertheorien systematisch den Feststoffcharakter der Flüssigkeit überbewerten und deshalb meist nur in der Nähe des Tripelpunktes anwendbar sind.

Die Beschreibung der Reaktionskinetik kann über Reaktionszeitgesetze erfolgen, diese lassen sich herleiten, indem die Kontinuitätsgleichung für die Teilchenkonzentrationen aufgestellt wird. Darin werden die zeitlichen Konzentrationsänderungen über die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_i$  und die Aktivitäten  $a_i$  der Edukte und Produkte bestimmt. Für einfache chemische Reaktionen können die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten z.B. aus der Theorie des Übergangszustands von Eyring<sup>[13]</sup> berechnet werden. Zur Beschreibung technisch relevanter Reaktionen ist in den meisten Fällen eine Anpassung an experimentelle Kinetikdaten unvermeidbar. Die Beschreibung der Aktivitäten in den Reaktionszeitgesetzen muss über das gleiche thermodynamische Modell erfolgen, welches auch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen, die zum flüssigen Phasenzustand führen, beschreibt.

Im inhomogenen Gebiet der Phasengrenze ändern sich die thermodynamischen Zustandsgrößen beim Übergang zwischen den homogenen Bulkphasen kontinuierlich und werden damit zu ortsabhängigen Größen. Die Freie Energie  $F$  des inhomogenen Gebiets wird somit zu einem Funktional der Zustandsgrößen, während sie für die homogene Bulkphase nur eine Funktion dieser ist. Aus dem Funktional der Freien Energie des inhomogenen Systems lassen sich die orts aufgelösten Verläufe der Dichte und der Konzentration in der Grenzschicht berechnen. Diese Dichte- bzw. Konzentrationsprofile in der Grenzschicht spielen eine besondere Rolle sowohl in der klassischen, physikalischen Flüssig-Flüssig Extraktion, als auch in der Reaktivextraktion. Die Einstellung des Phasengleichgewichts bei der physikalischen Flüssig-Flüssig Extraktion bedingt einen Stofftransport der beteiligten Komponenten durch die

Phasengrenzfläche und wird insbesondere durch die innere Struktur der Grenzfläche beeinflusst. Eine Abbildung der inneren Struktur der Grenzfläche ist durch die orts aufgelösten Dichte- bzw. Konzentrationsprofile gegeben. Im Fall der Reaktivextraktion findet die chemische Reaktion oftmals an der Phasengrenzfläche statt, lokal vorliegende Dichte- und Konzentrationsgradienten wirken sich dann auf die Aktivitäten der beteiligten Komponenten aus, wodurch die innere Struktur der Grenzfläche die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmt. Die Berechnung der orts aufgelösten Verläufe in der Grenzschicht erfolgt bisher in der Literatur mit Zustandsgleichung <sup>[14]</sup> oder  $G^E$ -Modell <sup>[15], [16]</sup> nur ausschließlich in bis zu ternären Systemen, ohne Berücksichtigung von Dissoziation oder chemischer Reaktion. Bei der Modellierung von Reaktivextraktionsprozessen wird die thermodynamische Beschreibung der Grenzfläche in den meisten Fällen vollständig vernachlässigt. Das in dieser Arbeit entwickelte physikalische Modell für Reaktivextraktionen, durchgeführt anhand der autokatalysierten Hexylacetat-Synthese bei Raumtemperatur, legt besonderes Augenmerk auf die Berechnung der Grenzflächenprofile, diese werden sowohl zeitlich als auch örtlich aufgelöst. Sind die orts aufgelösten Profile im inhomogenen Gebiet in Abhängigkeit der Zeit bekannt, können daraus weitere Grenzflächeneigenschaften, wie Grenzflächenspannung oder Grenzflächendicke, ebenfalls als Funktion der Zeit, ausgerechnet werden. Die zeit- und orts abhängigen Dichte- und Konzentrationsverläufe im inhomogenen Gebiet werden ausführlich diskutiert und deren Einfluss, beispielsweise auf die Reaktionsgeschwindigkeit, herausgearbeitet.

Die Beschreibung des gesamten Zustandsgebiets, bestehend aus homogener Bulkphase und inhomogener Grenzfläche, erfolgt dabei einheitlich mit dem gleichen thermodynamischen Modell. Dieses Modell wird weiterhin verwendet um den Superpositionszustand (Überlagerung von Phasen-, Reaktions- und Dissoziationsgleichgewicht) sowie die Reaktionskinetik thermodynamisch konsistent zu modellieren. Im Gegensatz zu bisher erfolgten Arbeiten werden zur Modellierung der Gleichgewichtszustände keine Löslichkeiten von vornerein ausgeschlossen, sondern die Gleichheit des chemischen Potentials in den auftretenden Phasen für jede in der Mischung vorliegende Komponente gefordert und gelöst. Die Beschreibung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  der auftretenden Reaktionen, der Dissoziationskonstanten  $K_D$  und der Reaktionskinetik erfolgt thermodynamisch exakt über Aktivitäten, auf eine in der Literatur übliche, vereinfachende, konzentrationsbasierte Beschreibung wird verzichtet.

Die umfassende Betrachtung beinhaltet dabei die physikalische Modellbildung, die Bereitstellung einer vollständigen und validierten, thermodynamisch-chemischen Stoffdatenbasis und die damit verbundene Parametrisierung des Modells, sowie die

Durchführung von Experimenten zur Validation der theoretischen Modellbildung. Zusammenfassend stellt diese Arbeit ein neues, konzeptionelles Werkzeug zur Vorhersage von vielfältig, überlagerten Gleichgewichtszuständen in komplexen Mehrphasensystemen dar, welches in der Lage ist, auch die zeitabhängigen Dynamiken, die zum Erreichen des Gleichgewichtszustands führen, detailliert vorherzusagen.

## 2. Stand der Literatur

*„Glaube denen, die die Wahrheit suchen, und zweifle an denen, die sie gefunden haben.“*

André Gide

Die Reaktivextraktion, also Reaktionen in Flüssigkeiten mit Mischungslücke, wird in der Literatur hauptsächlich an der Gewinnung von organischen Verbindungen (Essigsäure <sup>[17], [18], [19], [20], [21]</sup>, Ameisensäure <sup>[19]</sup>, Buttersäure <sup>[19]</sup>, Propionsäure <sup>[19]</sup>, Citronensäure <sup>[22], [23], [24]</sup>, Salicylsäure <sup>[25], [26], [27]</sup>, Aminosäuren <sup>[28]</sup>, Chlorbenzoesäuren <sup>[29]</sup>, d,1-Phenylalanin <sup>[30], [31]</sup>, Phenol <sup>[21]</sup>, Penicillin V <sup>[32]</sup>) aus verdünnten Lösungen durch Komplexbildner und anhand der Extraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen durch Komplexbildner (Hydrometallurgie) diskutiert. Die Reaktivextraktion von Schwermetallen wird in der Literatur hauptsächlich am von der EFCE vorgeschlagenen Testsystem <sup>[33]</sup> zur Extraktion von Zink-Ionen,  $Zn^{2+}$ , aus wässrigen Lösungen mittels des Kationentauschers Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure in verschiedenen Verdünnungsmittel diskutiert.

Bei der Reaktivextraktion organischer Säuren kommen als Extraktionsmittel hauptsächlich tertiäre Amine zum Einsatz <sup>[34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42], [43]</sup>. Die starken Wechselwirkungen zwischen Amin und Säure führen zur Bildung von Amin-Säure Komplexen. Durch die, als organische Base, hohe Affinität desamins wird eine hohe Selektivität bzgl. der Säure erreicht. Während die Extraktion organischer Säuren mit konventionellen Lösungsmittel sehr ungünstige Verteilungskoeffizienten aufweist <sup>[44], [45], [46]</sup>, kann durch die Anwesenheit desamins der Verteilungskoeffizient deutlich erhöht werden <sup>[47]</sup>. Amine werden mit diesem Hintergrund auch in der Hydrometallurgie zur Metallsalzextraktion <sup>[48]</sup> oder bei der Aufarbeitung von Kernbrennstoffen <sup>[49]</sup> eingesetzt. Primäre und sekundäre Amine sind bei der Reaktivextraktion organischer Säuren in den meisten Fällen als Extraktionsmittel ungeeignet: im Fall der primären Amine ist die relativ gute Löslichkeit, im Vergleich zu den sekundären und tertiären Aminen, in Wasser unerwünscht, während sekundäre Amine bei der destillativen Regeneration des Extraktionsmittels zur Amidbildung neigen. Quartäre Ammoniumverbindungen weisen im Gegensatz zu den tertiären Aminen deutlich ungünstigere Verteilungskoeffizienten auf <sup>[50]</sup>, können im Gegensatz zu den anderen Aminen aber sowohl die undissoziierte als auch die dissoziierte Form der Säuremoleküle binden <sup>[51]</sup>. Die tertiären Amine binden dagegen nur die undissoziierte Form der Säure, weswegen die Reaktivextraktion organischer Säuren bei niedrigen pH-Werten vorteilhaft ist.

Sowohl die experimentelle Untersuchung <sup>[52], [53], [54]</sup>, als auch die thermodynamische Modellierung <sup>[55], [56], [57], [58], [59], [60], [61]</sup> des Flüssig-Flüssig Phasengleichgewichts stellt dabei,

aufgrund der Anzahl und Art der beteiligten Komponenten, eine große Herausforderung dar. Das Reaktivsystem besteht meist aus einer wässrigen und einer organischen Phase (z.B. Toluol [56], [57], [58], [59], Chloroform [56], [57], [59], [61], Methylisobutylketon [56], [57], [59], [60]) mit hohem Phasenvolumenanteil, auf die sich die zu extrahierende Säure und das Amin als Komplexbildner verteilen. Die Löslichkeit des tertiärenamins und des organischen Lösungsmittels in Wasser ist dabei sehr gering, nichtsdestotrotz muss hier bereits ein quaternäres Verteilungsgleichgewicht beschrieben werden. Wird zu dessen Beschreibung vereinfachend der Nernst'sche Verteilungskoeffizient  $D_i$  der Komponente  $i$  in Phase I und II

$$D_i = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} \quad \text{Gl. 1}$$

verwendet, so zeigt dieser experimentell eine pH-Wert Abhängigkeit, die mit Gl. 1 nicht erklärt werden kann. Da das Nernst'sche Verteilungsgesetz (Gl. 1) nur für ideal verdünnte Lösungen gilt ( $x_i \rightarrow 0$  und  $x_j \rightarrow 1$ ), muss für reale Mischungen die Definition

$$K_{V,i} = D_i \frac{\gamma_i^{II}(T, P, x_1^{II} \dots x_N^{II})}{\gamma_i^I(T, P, x_1^I \dots x_N^I)} = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} \quad \text{Gl. 2}$$

verwendet werden. Gl. 2 erklärt die pH-Wert Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten  $K_{V,i}$  der Komponente  $i$ , da dessen Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i$ , neben Temperatur  $T$  und Druck  $P$ , von der Konzentration aller in der Mischung befindlichen Komponenten  $x_1 \dots x_N$ , also auch  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , abhängig ist. In den extrem hohen und extrem niedrigen pH-Wert Bereichen ist diese Abhängigkeit allerdings weniger stark ausgeprägt [62], da der Grenzaktivitätskoeffizient  $\gamma_i^\infty$  konstant ist. Die Abhängigkeit des Nernst'schen Verteilungskoeffizienten vom pH-Wert ist für verschiedene Stoffsysteme in der Literatur [63], [64], [65] beschrieben.

Werden die Gleichgewichte thermodynamisch rigoros modelliert (Maurer et al. [55] - [61]) müssen neben dem Flüssig-Flüssig Phasengleichgewicht weiterhin die Reaktionsgleichgewichte der verschiedenen Komplexreaktionen, die Dissoziation der Säure in der wässrigen Phase, die Dimerisierung der Säure in der organischen Phase, die Protonierung desamins und die Autoprotolyse von Wasser beachtet werden. Die Dissoziation der Säure in der wässrigen Phase in ein  $\text{H}_3\text{O}^+$  Kation und das entsprechende Säureanion kann über die Dissoziationskonstante  $K_D$  berücksichtigt werden. Zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten der ionischen Komponenten wird in vielen Fällen [55] - [61] die Pitzer-Gleichung [66] für die freie Exzessenthalpie starker Elektrolyte in wässriger Lösung verwendet. Darin werden die Wechselwirkungen zwischen den ionischen Komponenten über einen modifizierten Debye-Hückel Beitrag abgebildet, für die Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen ionischen

und nicht-ionischen Komponenten bzw. zwischen nicht-ionischen Komponenten werden binäre und ternäre Wechselwirkungsparameter, die an experimentelle Daten angepasst werden müssen, verwendet. Thermodynamisch exakt müsste zur Berechnung des Phasen- und Dissoziationsgleichgewicht die Gleichheit der chemischen Potentiale sowohl für die nicht-ionischen Komponenten, als auch der ionischen Komponenten simultan gefordert und gelöst werden. Allerdings müssten dann die Referenzzustände der chemischen Potentiale von nicht-ionischen und ionischen Komponenten ineinander umgerechnet werden, da für nicht-ionische Spezies in den meisten Fällen der Referenzzustand reine Flüssigkeit und für ionische Spezies der Referenzzustand unendliche Verdünnung verwendet wird, die Umrechnung müsste ebenso in den Dissoziationskonstanten berücksichtigt werden. Maurer et al. <sup>[55]</sup> - <sup>[61]</sup> vereinfachen die Modellierung indem sie bestimmte Löslichkeiten ausschließen, z.B. die der ionischen Komponenten in der Lösungsmittelphase oder die des organischen Lösungsmittels in der wässrigen Phase.

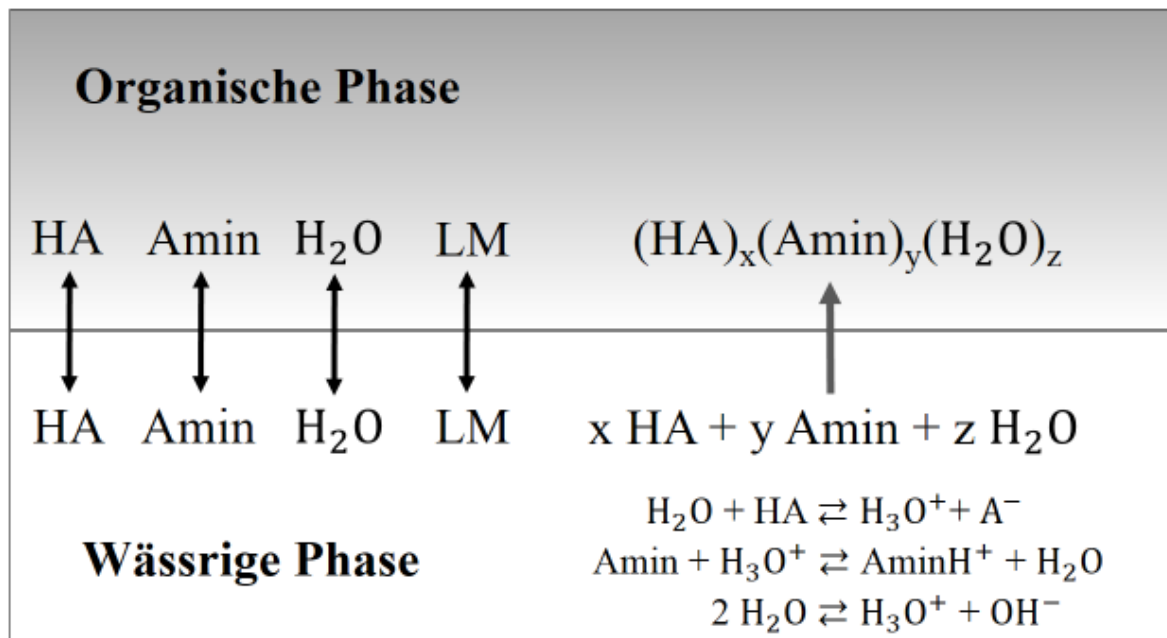
Die Dimerisierung der Säure in der organischen Lösungsmittelphase wird über die Dimerisierungskonstante  $K_M$  berücksichtigt, diese wird über spektroskopische Untersuchungen ermittelt <sup>[55]</sup>.

Die Protonierung desamins erfolgt an der Phasengrenzfläche, anschließend beginnt, ebenfalls an der Phasengrenze, die schrittweise Komplexbildung mit der Säure durch Ionenpaarbildung, zumeist allerdings nur mit den Säuremolekülen die nicht dimerisiert vorliegen. Der entstandene Komplex wird dann von den Lösungsmittelmolekülen der organischen Phase solvatisiert. Die schrittweise Formation der Komplexe kann wie das Dissoziations- und Dimerisierungsgleichgewicht über Gleichgewichtskonstanten  $K_i$  beschrieben werden, oftmals ist aber, neben den benötigten Konstanten, nicht einmal die eigentliche, mehrstufige Komplexbildung bekannt. Auch die Wassermoleküle können direkter Bestandteil der entstehenden Säure-Amin Komplexe sein <sup>[59]</sup>. Quantitative Aussagen über die Komplexbildung sind messtechnisch über infrarotspektroskopische Untersuchungen zwar möglich, die erhaltenen Spektren sind dabei allerdings sehr komplex und mehrdeutig interpretierbar. Es lassen sich allerdings Rückschlüsse auf die Stöchiometrie der Komplexbildung und die qualitative Lage des Gleichgewichts ziehen <sup>[56]</sup>, <sup>[57]</sup>. Im Fall der Essigsäure ist aufgrund der weniger komplexen Spektren eine quantitative Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten möglich <sup>[55]</sup>.

Durch die sehr geringen Löslichkeiten von Wasser, Säure und ionischen Spezies in der organischen Lösungsmittelphase bzw. von Amin und Lösungsmittel in der wässrigen Phase ist die Annahme der Phasengrenze als Reaktionsort gerechtfertigt, da nur dort ein ausreichende

Teilchenzahldichte aller zur Komplexbildung benötigter Reaktanden vorliegt. Zur Beschreibung des reaktiven Stoffübergangs kann zunächst eine prinzipielle Einteilung des Stoffsystems in reaktionslimitiertes oder transportlimitiertes Regime erfolgen<sup>[46]</sup>. Im Fall der Reaktionslimitierung ist der Zu- und Abtransport der Edukte und Produkte sehr viel schneller als die chemische Umsetzung, im Fall der Transportlimitierung verläuft die chemische Reaktion wesentlicher schneller, als der Stofftransport der Reaktionsteilnehmer zu und von der Phasengrenze. Die experimentelle Bestimmung des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts kann mithilfe einer Zweiphasenrührzelle, analog zur Lewis-Zelle<sup>[67]</sup>, erfolgen. Dabei wird die Stofftransportrate zwischen den Phasen in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl untersucht. Ist die Stofftransportrate unabhängig von der Rührerdrehzahl liegt Reaktionslimitierung vor: Stofftransportkinetik  $\gg$  Reaktionskinetik. Erhöht sich dagegen die Stofftransportrate mit steigender Drehzahl des Rührers liegt Transportlimitierung vor: Reaktionskinetik  $\gg$  Stofftransportkinetik. Eine schematische Übersicht der Reaktivextraktion organischer Säuren aus wässrigen Lösungen mittels Amine als Extraktionsmittel und Komplexbildner zeigt Abbildung 1.

Abbildung 1. Schematische Darstellung der Reaktivextraktion einer organischen Säure HA aus einer wässrigen Lösung mittels organischem Lösungsmittel LM und Amin als Extraktionsmittel und Komplexbildner. x, y und z ist die Anzahl der am Komplex beteiligten Säure-, Amin- und Wassermoleküle.



Liegt Transportlimitierung vor, kann die Modellierung des Stofftransports über die Zwei-Film Theorie<sup>[68]</sup>, die Penetrationstheorie<sup>[69]</sup>, die Oberflächenerneuerungstheorie<sup>[70]</sup>, Fick-Diffusion<sup>[71]</sup> oder Maxwell-Stefan Diffusion<sup>[72], [73]</sup> erfolgen. Im Rahmen der Zwei-Film Theorie wird

davon ausgegangen, dass der Stofftransportwiderstand in zwei laminaren Grenzschichten  $\delta_1$  und  $\delta_2$  liegt, die an der Phasengrenzfläche angrenzen. Außerhalb von  $\delta_1$  und  $\delta_2$  werden die Bulkphasen als ideal durchmischt mit konstanter Konzentration modelliert, direkt an der Phasengrenzfläche wird thermodynamisches Gleichgewicht unterstellt. Nur innerhalb der Grenzschichten  $\delta_1$  und  $\delta_2$  treten lineare Konzentrationsgradienten auf, die einen diffusiven Stofftransport bedingen. Durch die Stationaritätsbedingung wird eine Stoffakkumulation in der Phasengrenze ausgeschlossen. Der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_i$  berechnet sich nach der Zwei-Film Theorie über:

$$\beta_i = \frac{D_{i,j}}{\delta_i} \quad \text{Gl. 3}$$

mit dem Diffusionskoeffizienten  $D_{i,j}$ . Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der Verwendung von Gl. 3 bereitet die Bestimmung der Grenzschichtdicke  $\delta_i$ , da diese nicht experimentell zugänglich ist.

Die Penetrationstheorie beschreibt den Stofftransport an der Phasengrenze im Gegensatz zur Zwei-Film Theorie als instationären Vorgang auf Basis des zweiten Fick'schen Gesetz. Darin wird angenommen, dass aus der turbulenten Bulkphase starre Fluidelemente an die Phasengrenze transportiert werden, dort die konstante Verweilzeit  $\tau$  verbleiben und anschließend, durch Verdrängung von nachrückenden Fluidelementen, wieder in den Kern der Phase gelangen. Während der definierten Verweilzeit  $\tau$  erfolgt instationäre Diffusion der Übergangskomponenten und damit instationäre Beladung des Fluidelements. Integration des zweiten Fick'schen Gesetzes liefert einen Ausdruck für den Stoffübergangskoeffizienten, dieser ist nun zeitabhängig:

$$\beta_i = 2 \sqrt{\frac{D_{i,j}}{\pi \tau}} \quad \text{Gl. 4}$$

mit der Verweilzeit an der Phasengrenze  $\tau$ . Analog zur Grenzschichtdicke  $\delta$  in der Zwei-Film Theorie ist die Verweilzeit  $\tau$  in der Penetrationstheorie prinzipiell unbekannt und experimentell nicht zugänglich.

Die Oberflächenerneuerungstheorie geht von einem ständigen Austauschvorgang der Teilchen an der Phasengrenze aus, als Verweilzeitfunktion wird das natürliche Zerfallsgesetz gewählt, wodurch sich unterschiedliche Verweilzeiten der Fluidelemente ergeben. Dem wird quantitativ mit der Einführung des Oberflächenerneuerungsfaktors Rechnung getragen, der das Verhältnis der zeitlich erneuerten Grenzfläche zur gesamten Grenzfläche angibt. Der Stoffübergangskoeffizient berechnet sich nach:



$$\beta_i = sD_{i,j} \quad \text{Gl. 5}$$

mit dem Oberflächenerneuerungsfaktor  $s$ .

Das erste Fick'sche Gesetz behandelt die Vorgänge der binären Diffusion analog dem Fourier'schen Gesetz der Wärmeleitung, für den molaren Diffusionsstrom  $J_i$  der Komponente  $i$  relativ zum Bezugssystem gilt:

$$J_i = -c_M D_{i,j} \nabla x_i \quad \text{Gl. 6}$$

mit der molaren Konzentration des Gemisches  $c_M$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D_{i,j}$  der Komponente  $i$  in Komponente  $j$ , dem Nabla-Operator  $\nabla$  und dem Molenbruch  $x_i$ . Eine allgemeine Erweiterung des Fick'schen Gesetz für Mehrkomponentensysteme stammt von Onsager<sup>[74]</sup>:

$$\langle J \rangle = -c_M [D] \langle \nabla x \rangle \quad \text{Gl. 7}$$

dabei steht  $\langle \rangle$  für ein Spaltenvektor und  $[ ]$  für eine Matrix. Für ein  $N$  Komponentensystem sind  $N - 1$  Stoffstromgleichungen und  $(N - 1)^2$  Diffusionskoeffizienten notwendig. Die Beschreibung der molekularen Diffusion nach Gl. 6 und Gl. 7 ist nur in idealen Mischungen gerechtfertigt, da Konzentrationsgradienten als Ursache des Stofftransports vorausgesetzt werden d.h. der Stofftransport nach Gl. 6 und Gl. 7 kommt erst zum Erliegen, wenn örtlich überall die gleiche Konzentration herrscht. In Mehrphasensystemen treten allerdings im thermodynamischen Gleichgewicht Konzentrationsdifferenzen zwischen den koexistierenden Phasen auf, ohne dass (Netto)-Stofftransport auftritt, da im Gleichgewicht die chemischen Potentiale der Komponenten  $i \dots NC$  (NC: Number of Components, Anzahl der Komponenten) in den auftretenden Phasen, und nicht deren Konzentrationen, gleich sind. Im erweiterten Maxwell-Stefan Modell ist deshalb, anders als im phänomenologischen Modell nach Fick, die Art der treibenden Kraft ein Gradient des chemischen Potentials  $\nabla \mu_i$ . Für den binären Fall gilt:

$$J_i = -c_M \mathfrak{D}_{i,j} \nabla \mu_i \quad \text{Gl. 8}$$

mit dem Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizient  $\mathfrak{D}_{i,j}$  der Komponente  $i$  in Komponente  $j$ . Wird der thermodynamische Faktor  $\Gamma$  eingeführt mit

$$\Gamma_{ij} = \delta_{ij} + x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \right)_{T,P,x_{i \neq j}} \quad \text{Gl. 9}$$

kann Gl. 8 in ähnlicher Gleichungsstruktur wie die Fick'sche Diffusion beschrieben werden:

$$J_i = -c_M \mathfrak{D}_{i,j} \Gamma_{ii} \nabla x_i. \quad \text{Gl. 10}$$

In Gl. 9 bezeichnet  $\delta_{i,j}$  das Kronecker Delta, also  $\delta_{i,j} = 1$  für  $i = j$  und  $\delta_{i,j} = 0$  für  $i \neq j$ . Der thermodynamische Faktor  $\Gamma$  korrigiert somit den Konzentrationsgradient, über die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten, zu einem Gradient des chemischen Potentials und beschreibt damit die Abweichungen des Stofftransports im Vergleich zu dem in einer idealen Mischung. Taylor und Krishna <sup>[75]</sup> geben eine praktikable Matrixschreibweise der Stofftransportgleichung (Gl. 10) für Mehrkomponentensysteme an:

$$\langle J \rangle = -c_M [B]^{-1} [\Gamma] \langle \nabla x \rangle . \quad \text{Gl. 11}$$

Die Elemente der Matrix [B] berechnen sich nach:

$$B_{i,j} = \frac{x_i}{\mathfrak{D}_{i,n}} + \sum_{k=1}^{NC} \left( \frac{x_k}{\mathfrak{D}_{i,k}} \right)_{i \neq k} . \quad \text{Gl. 12}$$

Werden die Stoffströme beider Diffusionsmodelle (Gl. 7 und Gl. 11) gleichgesetzt, wird folgender Zusammenhang zwischen den Transportkoeffizienten  $D_{i,j}$  und  $\mathfrak{D}_{i,j}$  erhalten:

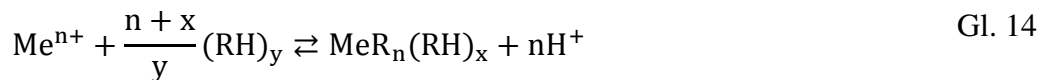
$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma] . \quad \text{Gl. 13}$$

Die Umrechnung der experimentell zugänglichen Fick'schen Diffusionskoeffizienten in Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten ist über die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit von  $\ln \gamma_i$  vom verwendeten Modell abhängig. Für ideale Mischungen wird  $[\Gamma]$  zur Einheitsmatrix und das Maxwell-Stefan Modell reduziert sich zum Fick'schen Modell.

Die Ausdrücke der Stoffübergangskoeffizienten, die beispielsweise aus der Zwei-Film Theorie, der Penetrationstheorie oder der Oberflächenerneuerungstheorie erhalten werden, beschreiben mittlere Stoffübergangskoeffizienten und müssen ans Experiment angepasst werden. Werden die Bedingungen des Stofftransports geändert oder das Stoffsystem gewechselt, ist eine neue Anpassung erforderlich, die Extrapolationsfähigkeit der angepassten Stoffübergangskoeffizienten sollte als sehr gering eingeschätzt werden. Reale Effekte wie die Abhängigkeit des Stofftransportwiderstand vom pH-Wert, vom vorliegenden Strömungsfeld oder unterschiedliche Stoffübergangskoeffizienten von Monomeren und Dimeren werden von den zugrundeliegenden, sehr vereinfachten Modellvorstellungen nicht abgebildet und müssen deshalb messtechnisch erfasst werden, was eine Vielzahl an im Vorfeld durchgeführten Experimenten notwendig macht <sup>[76]</sup>. Werden hingegen zur Beschreibung des Stofftransports die Maxwell-Stefan Gleichungen verwendet, kann eine räumlich und zeitlich aufgelöste Beschreibung des Stofftransports erfolgen. Da alle realen Effekte sich in der Beschreibung des chemischen Potentials widerspiegeln, werden erhöhte Anforderungen an das verwendete

Modell gestellt, auf experimentellem Wege müssen allerdings nur die Fick'schen Diffusionskoeffizienten ermittelt werden.

Die Reaktivextraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen wird in der Literatur hauptsächlich anhand des Schwermetall-Ions  $Zn^{2+}$  und des Kationentauschers Di-(2-ethylhexyl)-phosphorsäure (D2EHPA) diskutiert. Dieses System wird von der EFCE als Testsystem zur Reaktivextraktion <sup>[33]</sup> vorgeschlagen, da es preisgünstig und einfach verfügbar ist, eine sichere und stabile Prozessführung erlaubt, physikalische Eigenschaften über einen weiten Konzentrationsbereich verfügbar sind und Reaktionsgleichgewichte und Reaktionskinetiken, oft in Abhängigkeit des pH-Wertes, bekannt sind <sup>[77]</sup>. Das Phasen- und Reaktionsgleichgewicht des Systems  $Zn^{2+}/D2EHPA$  in verschiedenen Verdünnungsmitteln wird in der Literatur beschrieben, z.B. in n-Dodekan <sup>[78], [79]</sup>, Isopar-H <sup>[80]</sup>, Kerosin <sup>[81]</sup> oder Decalin <sup>[79]</sup>. Das Hauptaugenmerk liegt dabei allerdings meist in der Aufklärung der Komplexstöchiometrie, im ersten Schritt muss die Reaktionsgleichung des Metallkations mit dem Kationentauscher gefunden werden, allgemein lautet diese:



dabei bezeichnet Me das Metallkation, n die Wertigkeit des Metalls, y den Assoziationsgrad des Ionentauschers,  $(RH)_y$  den Ionentauscher und  $MeR_n(RH)_x$  den sich bildenden Metallkomplex. Die Wertigkeit des Metalls und der Assoziationsgrad des Ionentauschers sind meist im Vorfeld bekannt, während der sich bildende Metallkomplex prinzipiell unbekannt ist und von verschiedensten Faktoren abhängig ist. Bei der Extraktion von Zink liegt der Ionenaustauscher D2EHPA beispielsweise in aromatischen Lösungsmitteln als Monomer RH, in aliphatischen Lösungsmitteln dagegen als Dimer  $R_2H_2$  vor <sup>[82], [83]</sup>, nach Gl. 14 hat dies Auswirkungen auf die Stöchiometrie der Komplexbildung. Weiterhin bestimmt der gebildete Metallkomplex auch die Anzahl der Protonen die von D2EHPA gegen das Metallkation ausgetauscht werden, in letzter Konsequenz also die pH-Wert Abhängigkeit der Reaktion. Oftmals kommt es außerdem zu einer Änderung des bestehenden Komplexes mit steigender Metallkonzentration. Die Bestimmung des Metallkomplexes ist auch für die Berechnung der auf Konzentrationen basierenden Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  unumgänglich, für Gl. 14 lautet diese:

$$K_c = \frac{[MeR_n(RH)_x][H^+]^n}{[Me^{n+}][(RH)_y]^{\frac{n+x}{y}}} \quad \text{Gl. 15}$$

wobei die eckigen Klammern um eine Spezies hier für die Konzentration  $c$  dieser Komponente stehen. Die Metallkonzentrationen in der wässrigen Phase,  $\text{Me}^{n+}$ , und in der organischen Phase,  $\text{MeR}_n(\text{RH})_x$ , sind experimentell, beispielsweise über Atomabsorptionsspektroskopie, zugänglich. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten  $K_c$  nach Gl. 15 wird aber auch die Konzentration des unbeladenen Ionenauschers  $(\text{RH})_y$  im Gleichgewicht (also nach der Extraktion) benötigt. Diese gibt Aufschluss über die maximale Beladungskapazität des Ionenauschers, hängt aber explizit von dem sich bildenden Metallkomplex  $\text{MeR}_n(\text{RH})_x$  ab. Zur Bestimmung des Metallkomplexes wird häufig die sogenannte Anstiegsanalyse angewendet, allerdings wird dort die Annahme getroffen, dass die Konzentration des unbeladenen Ionenauschers im Gleichgewicht (nach der Extraktion) gleich der Konzentration des unbeladenen Ionenauschers am Anfang ist:  $[(\text{RH})_{y,t=0}] = [(\text{RH})_{y,t \rightarrow \infty}]$ . Dies ist nur zulässig, wenn die extrahierte Metallmenge sehr klein gegenüber der eingesetzten Menge an Ionenauscher ist, bei technisch-relevanten Prozessen wird allerdings eine annähernde Vollbeladung des Ionenauschers angestrebt. Die Annahme, dass die Konzentration des unbeladenen Ionenauschers vor und nach der Extraktion konstant bleibt, ist dann nicht haltbar. Bei hohen Ionenauscherbeladungen muss der organische Komplex dann experimentell, beispielsweise über FTIR-Spektroskopie, ermittelt werden oder die Abweichungen der Stöchiometrie der Komplexbildung werden berücksichtigt, indem die Konzentrationen über entsprechend berechnete Aktivitätskoeffizienten zu Aktivitäten korrigiert werden <sup>[84]</sup>. Die Berechnung der Nichtidealitäten kann in der wässrigen Phase mithilfe des Pitzer-Modells <sup>[66]</sup> erfolgen, in der organischen Phase mithilfe der Löslichkeitsparameter des Modells der regulären Lösung nach Hildebrand und Scott <sup>[85]</sup>. Für das Stoffsystem Zinkchlorid/Chlorwasserstoff/D2EHPA/Isododekan vergleicht Bart <sup>[86]</sup> die aus der konzentrationsbasierenden bzw. aktivitätsbasierenden Gleichgewichtskonstanten berechnete Konzentration von Zink in der organischen Phase im Gleichgewicht. Dabei kann durch die Verwendung der aktivitätsbasierenden Gleichgewichtskonstanten eine bessere Übereinstimmung zwischen Modellierung und Experiment erhalten werden. Eine detaillierte Übersicht über die Reaktivextraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen mittels Komplexbildner gibt Bart <sup>[87]</sup>.

Weitere, durch Nichtidealitäten, verursachte Effekte, die oftmals unbeachtet bleiben sind die Koextraktion von Wasser, die beispielsweise bei der Reaktivextraktion von Nickel <sup>[88]</sup> auftritt und entsprechend in der Komplexstöchiometrie berücksichtigt werden muss, und die polynukleare Komplexbildung <sup>[89], [90]</sup> die oftmals in Anionenauschersystemen zu beobachten ist. Neben der aufwendigen Beschreibung der Überlagerung des Phasengleichgewichts mit den

vielfältigen Reaktionsgleichgewichten, muss weiterhin die Kinetik der komplexen Reaktionsmechanismen berücksichtigt werden. Die Reaktionskinetiken des Systems  $Zn^{2+}/D2EHPA$  in verschiedenen Verdünnungsmitteln wird in der Literatur beschrieben z.B. in Dodekan<sup>[78]</sup>, in Heptan<sup>[91]</sup>, in Kerosin<sup>[92]</sup>, in Isopar-H<sup>[93]</sup> oder in Cumol<sup>[94]</sup>. Als Reaktionsort wird dabei immer die Grenzschicht von wässriger und organischer Phase angenommen, was experimentell belegbar ist<sup>[95]</sup>. Die kinetischen Parameter der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen können mit einer Nitsch-Zelle<sup>[96]</sup> ermittelt werden, bei Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten kann die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Hin- oder Rückreaktion substituiert werden, da Gl. 14 eine Gleichgewichtsreaktion beschreibt. In den Reaktionszeitgesetzen werden in der Literatur aber mehrheitlich Konzentrationen statt Aktivitäten verwendet. Samant et al.<sup>[97]</sup> modellieren das Flüssig-Flüssig Phasengleichgewicht, das Reaktionsgleichgewicht und die Reaktionskinetik thermodynamisch konsistent über die Aktivitäten der Edukte und Produkte mithilfe des UNIQUAC Modells<sup>[98]</sup>. Dabei handelt es sich allerdings um hypothetische Modellrechnungen. Die Diskussion erstreckt sich auf den Einfluss von Reaktionskinetiken und Stofftransportkinetiken auf Reaktivextraktionsprozesse. Zur Beschreibung des Stofftransportes wird das Zwei-Film Modell in Kombination mit Maxwell-Stefan Diffusion (ebenfalls basierend auf Aktivitäten) verwendet. Die Charakterisierung der Stofftransport- und Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt über die dimensionslose Damköhler-Zahl, die das Verhältnis von Verweilzeit zu Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Stofftransportgeschwindigkeit angibt. Über eine Freiheitsgradbetrachtung wird die Überlagerung von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht ausführlich diskutiert. Anschließend werden, über das Verhältnis der Damköhler-Zahlen von Reaktion und Stofftransport, verallgemeinerte Auslegungsvorschriften für den Reaktivextraktionsprozess anzugeben. Dazu gehören Phasenvolumenverhältnisse zwischen disperser und kontinuierlicher Phase, benötigte, mittlere Tropfengrößen, Holdups und Verweilzeiten. Das erstellte physikalische Modell ermöglicht eine zeitabhängige Beschreibung der Reaktivextraktion, beschränkt sich dabei aber auf Modellsysteme d.h. alle auftretenden Parameter z.B. die Gleichgewichtskonstante  $K$ , die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_i$ , die Diffusionskoeffizienten  $D_i$ , die Damköhler-Zahlen  $Da_m$  und  $Da_r$ , als auch die Parameter der UNIQUAC Gleichungen werden willkürlich festgelegt. Die Frage, ob das erstellte Modell in der Lage ist reale oder technisch relevante Stoffsysteme abzubilden und quantitativ zu beschreiben bleibt unbeantwortet<sup>[97]</sup>.

Bei der Reaktivextraktion organischer Säuren aus wässrigen Lösungen und bei der Reaktivextraktion von Schwermetallen aus wässrigen Lösungen mittels Komplexbildner ist

man aufgrund der im vorigen Abschnitt diskutierten Probleme von einem physikalischen Modell, welches die Mehrheit der auftretenden Phänomene einheitlich quantitativ beschreibt, weit entfernt. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist demzufolge die Erstellung eines einheitlichen, thermodynamischen Modells zur reaktiven Extraktion in reaktionslimitierten Stoffsystemen.

### 3. Theorie

„Ein Experte ist ein Mann, der hinterher genau sagen kann, warum seine Prognose nicht gestimmt hat.“

Winston Churchill

#### 3.1 Phasengleichgewicht

Gibbs<sup>[99]</sup> definierte eine Phase als zusammenhängenden, örtlichen Bereich der homogen ist, in dem also keine Gradienten von thermodynamischen Zustandsgrößen auftreten. Im thermodynamischen Phasengleichgewicht, formal erreicht als Grenzfall Zeit  $t \rightarrow \infty$ , sind das thermische Gleichgewicht, das mechanische Gleichgewicht und das stoffliche Gleichgewicht simultan erfüllt. Diese Gleichgewichtsbedingungen fordern, dass die Temperatur  $T$ , der Druck  $P$  und die chemischen Potentiale  $\mu_i$  der Komponenten  $i = 1 \dots NC$  in den auftretenden Phasen  $\alpha, \beta, \dots, \lambda$  gleich sind:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots = T^\lambda \quad \text{Gl. 16}$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots = P^\lambda \quad \text{Gl. 17}$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots = \mu_i^\lambda. \quad \text{Gl. 18}$$

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind erzwungene Änderungen der Temperatur  $dT$ , des Druckes  $dP$  und des chemischen Potentials  $d\mu_i$  nicht unabhängig voneinander, sondern über die Gibbs-Duhem Gleichung festgelegt:

$$-SdT + VdP + \sum_{i=1}^{NC} n_i d\mu_i = 0 \quad \text{Gl. 19}$$

mit der Entropie  $S$ , dem Volumen  $V$  und der Stoffmenge  $n_i$ .

#### 3.2 Reaktionsgleichgewicht

Das Reaktionsgleichgewicht einer chemischen Reaktion kann prinzipiell über die Gleichgewichtskonstante  $K$  beschrieben werden, diese ist mit der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_{RG}^+$  verknüpft über:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta_{RG}^+}{RT}\right). \quad \text{Gl. 20}$$

Die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_{RG}^+$  setzt sich dabei aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta_{RH}^+$  und der Reaktionsentropie  $\Delta_{RS}^+$  zusammen:

$$\Delta_{\text{R}}g^+(T, P) = \Delta_{\text{R}}h^+(T, P) - T\Delta_{\text{R}}s^+(T, P). \quad \text{Gl. 21}$$

Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}h^+$  und die Reaktionsentropie  $\Delta_{\text{R}}s^+$  können berechnet werden, wenn die Bildungsenthalpien  $\Delta_{\text{B}}h_{0i}^+$  und die Bildungsentropien  $\Delta_{\text{B}}s_{0i}^+$  der an der Reaktion beteiligten Komponenten  $i$  bekannt sind:

$$\Delta_{\text{R}}h^+(T, P) = \sum_{i=1}^{\text{NC}} \Delta_{\text{B}}h_{0i}^+(T, P)v_i \quad \text{Gl. 22}$$

$$\Delta_{\text{R}}s^+(T, P) = \sum_{i=1}^{\text{NC}} \Delta_{\text{B}}s_{0i}^+(T, P)v_i \quad \text{Gl. 23}$$

mit den stöchiometrischen Koeffizienten  $v_i$ . Die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_{\text{B}}h_{0i}^+(T^+, P^+)$  und die Standardbildungsentropien  $\Delta_{\text{B}}s_{0i}^+(T^+, P^+)$  sind bei Tabellierungsbedingungen  $T^+ = 298,15 \text{ K}$  und  $P^+ = 1 \text{ bar}$  für viele reine Verbindungen als thermodynamische Standarddaten bekannt. Elementen in ihrer stabilen Form bei  $T^+$  und  $P^+$  wird eine Standardbildungsenthalpie von Null zugewiesen. Für Verbindungen ist die Standardbildungsenthalpie die mit der Umgebung ausgetauschte Enthalpie, um die Verbindung aus den Elementen bei  $T^+$  und  $P^+$  herzustellen. Als Bezugspunkt der Entropie wird der dritte Hauptsatz der Thermodynamik verwendet, dieser besagt, dass die Entropie am absoluten Nullpunkt verschwindet. Findet die Reaktion bei Temperaturen  $T$  und Drücken  $P$  statt, die nicht den Tabellierungsbedingungen entsprechen, müssen die Standardbildungsenthalpien und Standardbildungsentropien von  $T^+$  und  $P^+$  auf die Bildungsenthalpien und Bildungsentropien bei  $T$  und  $P$  umgerechnet werden:

$$\Delta_{\text{B}}h_{0i}^+(T, P) = \Delta_{\text{B}}h_{0i}^+(T^+, P^+) + \int_{T^+}^T c_{\text{P},i} dT + \int_{P^+}^P \left[ v_i - T \left( \frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad \text{Gl. 24}$$

$$\Delta_{\text{B}}s_{0i}^+(T, P) = \Delta_{\text{B}}s_{0i}^+(T^+, P^+) + \int_{T^+}^T \frac{c_{\text{P},i}}{T} dT + \int_{P^+}^P - \left( \frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P dP. \quad \text{Gl. 25}$$

mit der spezifischen, isobaren Wärmekapazität  $c_p$  und dem spezifischen Volumen  $v$ . Gl. 24 und Gl. 25 sind nur gültig, wenn kein Phasenwechsel auftritt.

Die Bedingung des Reaktionsgleichgewichts  $dG = 0$  lautet mit der differentiellen Fundamentalgleichung der Freien Enthalpie  $dG$  und  $T, P = \text{konstant}$ :

$$\sum_{i=1}^{\text{NC}} v_i \mu_i = 0. \quad \text{Gl. 26}$$

Die Definition des chemischen Potentials der Komponente  $i$  in einer Mischung ist:



$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^+ + RT \ln a_i \quad \text{Gl. 27}$$

mit dem chemischen Potentials des Bezugzustand  $\mu_i^+$  und der Aktivität  $a_i = x_i \gamma_i$ . Als Bezugzustand wird oftmals der reine Stoff bei Systemtemperatur  $T$  und Systemdruck  $P$  gewählt:  $\mu_i^+ = \mu_{i,0}(T, P)$ . Werden Reaktionsgleichgewichte betrachtet, bietet es sich an als Bezugzustand die Freie Bildungsenthalpie  $\Delta_{\text{BG}0i}^+(T, P)$  des reinen Stoffs bei Systemtemperatur  $T$  und Systemdruck  $P$  zu wählen, dies ist möglich da für reine Stoffe  $\mu = g$  ist, also:  $\mu_i^+ = \Delta_{\text{BG}0i}^+(T, P)$ . Wird Gl. 27 mit Gl. 26 kombiniert, ergibt sich damit:

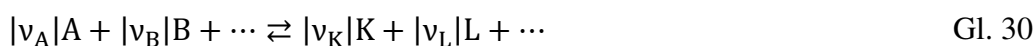
$$-\sum_{i=1}^{\text{NC}} \nu_i \Delta_{\text{BG}0i}^+ = \sum_{i=1}^{\text{NC}} \nu_i RT \ln a_i . \quad \text{Gl. 28}$$

Da die linke Seite in Gl. 28 der negativen Freien Reaktionsenthalpie  $-\Delta_{\text{R}}g^+$  entspricht, kann Gl. 20 auch geschrieben werden als:

$$\exp\left(\frac{-\Delta_{\text{R}}g^+}{RT}\right) = \prod_{i=1}^{\text{NC}} a_i^{\nu_i} = K . \quad \text{Gl. 29}$$

Werden Flüssigphasenreaktionen betrachtet, kann die Druckabhängigkeit der Freien Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}g$  häufig vernachlässigt werden, die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist dann ausschließlich eine Funktion der Temperatur.

Bei chemischen Gleichgewichtsreaktionen kann die Gleichgewichtskonstante  $K$  ebenfalls aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hinreaktion  $k_1$  und der Rückreaktion  $k_2$  erhalten werden. Die Reaktionszeitgesetze der hypothetischen Reaktion



lauten

$$\frac{1}{\nu_i} \frac{dx_i}{dt} = k_1 \prod_i a_i^{|\nu_i|} - k_2 \prod_j a_j^{|\nu_j|} . \quad \text{Gl. 31}$$

Im Gleichgewicht verschwindet der zeitliche Konzentrationsgradient, das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion entspricht dann der Gleichgewichtskonstanten  $K$ :

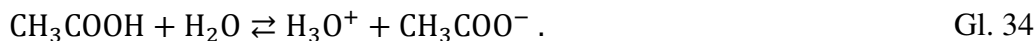
$$\frac{k_1}{k_2} = \prod_i a_i^{\nu_i} = K . \quad \text{Gl. 32}$$

### 3.3 Dissoziationsgleichgewicht

Die Dissoziation einer Säure S mit einer Komponente eines Lösungsmittels in ein Säureanion  $A^-$  und ein Kation  $K^+$  kann ebenfalls als chemische Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden. Enthält das Lösungsmittel Wasser kann, aufgrund der hohen Protonenaffinität von Wasser, geschrieben werden:



und im Fall der Essigsäure:



Die Dissoziationskonstante  $K_D$  ist dann gegeben durch:

$$K_D = \frac{a_{(H_3O^+)} a_{(CH_3COO^-)}}{a_{(CH_3COOH)} a_{(H_2O)}} . \quad \text{Gl. 35}$$

Der negative, dekadische Logarithmus der Aktivität der  $H_3O^+$  Kationen entspricht dabei dem pH-Wert:

$$pH = -\log_{10}(a_{H_3O^+}) . \quad \text{Gl. 36}$$

Da die Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten der nicht-ionischen Komponenten vom verwendeten Modell abhängt, wird in vielen Fällen die auf Konzentrationen basierende Dissoziationskonstante  $K_{D,c}$  angegeben, als Konzentrationsmaß wird dabei einheitlich die Konzentration  $c$  (mol/l) gewählt:

$$K_{D,c} = \frac{c_{(H_3O^+)} c_{(CH_3COO^-)}}{c_{(CH_3COOH)} c_{(H_2O)}} . \quad \text{Gl. 37}$$

Wird die Dissoziation von schwachen Säuren (z.B. Essigsäure) in Wasser betrachtet, bleibt die Konzentration von Wasser  $c_{H_2O}$  annähernd konstant und wird deshalb mit der Dissoziationskonstante  $K_{D,c}$  zur Säurekonstante  $K_S$  zusammengefasst:

$$K_S = K_{D,c} * c_{H_2O} = \left( \frac{c_{(H_3O^+)} c_{(CH_3COO^-)}}{c_{(CH_3COOH)}} * \frac{1}{\text{mol}} \right) . \quad \text{Gl. 38}$$

Der negative, dekadische Logarithmus der Säurekonstante  $K_S$  ergibt den sogenannten  $pK_S$ -Wert:

$$pK_S = -\log_{10} \left( \frac{c_{(H_3O^+)} c_{(CH_3COO^-)}}{c_{(CH_3COOH)}} * \frac{1}{\text{mol}} \right) . \quad \text{Gl. 39}$$

Für Essigsäure in Wasser bei 25 °C beträgt die Säurekonstante <sup>[100]</sup>  $K_S = 1,75 * 10^{-5}$ , das entspricht einem  $pK_S$ -Wert von  $pK_S = 4,75$ .

### 3.4 Verwendete Modelle

Zur konkreten Berechnung des Phasengleichgewichts, des Reaktionsgleichgewichts oder des Dissoziationsgleichgewichts ist ein thermodynamisches Modell zur Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten notwendig. Prinzipiell können diese aus Zustandsgleichungen oder  $G^E$ -Modellen erhalten werden. Im Rahmen der Modellierung über  $G^E$ -Modell wird die Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten vernachlässigt, dieser ist dann nur eine Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung. Die Bedingung des mechanischen Gleichgewichts (Gl. 17) kann dementsprechend nicht gefordert und gelöst werden, in letzter Konsequenz bedeutet das, dass die Dichten der koexistierenden Phasen, im Gegensatz zur Modellierung über Zustandsgleichungen, nicht berechenbar sind, wenn  $G^E$ -Modelle verwendet werden. In den folgenden Abschnitten wird auf die Zustandsgleichung und das  $G^E$ -Modell eingegangen, die in dieser Arbeit Verwendung finden.

#### 3.4.1 Non-Random-Two-Liquid (NRTL) Modell

Renon und Prausnitz <sup>[101]</sup> entwickelten das NRTL Aktivitätskoeffizientenmodell basierend auf der Theorie der lokalen Konzentration von Wilson <sup>[102]</sup> und dem Zwei-Flüssigkeiten-Modell von Scott <sup>[103]</sup>. Das NRTL-Modell liefert quantitative Beschreibungen und Vorhersagen für stark nicht-ideale VLE und LLE Mehrkomponentensysteme und ist anwendbar auf vollständig mischbare Systeme sowie Systeme die eine Phasentrennung zeigen. Die Beschreibung der spezifischen Freien Exzessenthalpie  $g^E$  für ein Mehrkomponentensystem erfolgt über:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^{NC} x_i \left( \sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} G_{ji} x_j / \sum_{l=1}^{NC} G_{li} x_l \right) \quad \text{Gl. 40}$$

mit

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}) \quad \text{Gl. 41}$$

und

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad \text{Gl. 42}$$

und

$$\alpha_{ji} = \alpha_{ij} . \quad \text{Gl. 43}$$

Die Parameter  $g_{ii}$  und  $g_{jj}$  beschreiben die Wechselwirkungsenergie zwischen gleichartigen i-i Molekülen bzw. j-j Molekülen, wohingegen der Parameter  $g_{ji}$  die Wechselwirkungsenergie zwischen verschiedenartigen i-j Molekülen in der Mischung beschreibt. Die dimensionslose

Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen gleichartigen und verschiedenartigen Molekülen,  $\tau_{ji}$ , wird als temperaturabhängig angesehen:

$$\tau_{ji} = a_{ji} + \frac{b_{ji}}{T}. \quad \text{Gl. 44}$$

Der Parameter  $\alpha_{ji}$  in Gl. 41 beschreibt die nicht-zufällige, wechselwirkungsbedingte lokale Anordnung von  $i$  und  $j$  Molekülen um ein zentrales Molekül in der Mischung, dieser wird als temperaturunabhängig angenommen. Daraus folgt, dass das NRTL-Modell in dieser Formulierung fünf Parameter pro binärem System aufweist. Die Freie Exzessenthalpie  $G^E$  ist mit dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  der Komponente  $i$  verknüpft über:

$$\ln \gamma_i = \left( \frac{\partial (G^E/RT)}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}. \quad \text{Gl. 45}$$

Die Anwendung der Gl. 45 auf Gl. 40 liefert einen analytischen Ausdruck zur Beschreibung des Aktivitätskoeffizienten der Komponente  $i$  eines Mehrkomponentensystems innerhalb des NRTL-Modells:

$$\ln \gamma_i = \left( \sum_{j=1}^{NC} \tau_{ji} G_{ji} X_j / \sum_{l=1}^{NC} G_{li} X_l \right) + \dots \quad \text{Gl. 46}$$

$$\dots \sum_{j=1}^{NC} \left[ \left( G_{ij} X_j / \sum_{l=1}^{NC} G_{lj} X_l \right) \left( \tau_{ij} - \sum_{r=1}^{NC} \tau_{rj} G_{rj} X_r / \sum_{l=1}^{NC} G_{lj} X_l \right) \right].$$

### 3.4.2 Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Zustandsgleichung

Basierend auf Arbeiten von Wertheim et al. der die Störungstheorie auf assoziierende Stoffe anwendete [104], [105], [106], [107], entwickelten Chapman et al. [108], [109], [110], [111] die Statistical Association Fluid Theory (SAFT) Zustandsgleichung für assoziierende Fluide. Die grundlegende Idee dieser Theorie besteht darin, dass sich die Eigenschaften eines realen Fluids von denen eines Harte Kugel Referenzfluids durch angenommene, kovalentartige Bindungen zwischen den Harten Kugeln, dispersive Wechselwirkungen und assoziative Wechselwirkungen unterscheidet. Gross und Sadowski [112], [113] erweiterten die SAFT-Zustandsgleichung zur sogenannten Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Zustandsgleichung. Als Referenzfluid wird in der PC-SAFT Zustandsgleichung nicht mehr das Harte Kugel Fluid verwendet, sondern das Harte Ketten Fluid, ein Fluid aus, von

Harten Kugeln gebildeten, kettenförmigen Molekülen, die jeweils aus mehreren Segmenten  $m$  bestehen. Indem Gross und Sadowski <sup>[112], [113]</sup> die thermodynamische Störungstheorie zweiter Ordnung auf das Harte Ketten Referenzfluid anwendeten, entwickelten sie einen Ausdruck für die dispersive Wechselwirkung der von der Segmentzahl  $m$  abhängig ist und deshalb den Einfluss der Abweichung von der Kugelgestalt des betrachteten Moleküls auf die Anzahl der ausgebildeten, zwischenmolekularen Wechselwirkungen abbilden kann. Die dispersive Wechselwirkung ist dabei als Beitrag zur Freien Energie  $F$  formuliert, die Beiträge zur Freien Energie  $F$  aufgrund der Bildung von Harten Ketten und assoziativen Wechselwirkungen sind identisch zur ursprünglichen SAFT Zustandsgleichung. Die Freie Energie des Systems wird als Summe der Beiträge der verschiedenartigen Wechselwirkungen formuliert:

$$F = F^{\text{Ideal}} + F^{\text{HarteKetten}} + F^{\text{Dispersion}} + F^{\text{Assoziation}} . \quad \text{Gl. 47}$$

Dabei repräsentiert  $F^{\text{Ideal}}$  den Beitrag des idealen Gases und der idealen Mischung zur Freien Energie  $F$ :

$$F^{\text{Ideal}} = RT \ln(\rho RT) + RT \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \ln x_i . \quad \text{Gl. 48}$$

Zur Beschreibung des Beitrags der Harten Ketten zur Freien Energie entwickelten Chapman et al. <sup>[110]</sup> die Harte Ketten Zustandsgleichung, indem sie die thermodynamische Störungstheorie erster Ordnung von Wertheim <sup>[104], [105], [114]</sup> auf Harte Kugeln anwendeten. Die Harten Kugeln besitzen ein konstantes Volumen und zeigen nur abstoßende Wechselwirkungen, die kovalentartige Wechselwirkung die zur irreversiblen Verbindung zu Harten Ketten führt, wird dann als Störung, des auf Abstoßung basierenden Referenzsystems Harte Kugeln, aufgefasst. Die Harten Ketten eines reinen Stoffes  $i$  sind deshalb durch die Segmentzahl  $m_i$  und den Segmentdurchmesser  $\sigma_i$  vollständig charakterisiert. Der Beitrag der Harten Ketten, welche sich aus  $m_i$  sphärischen Segmenten aus Harten Kugeln mit dem Segmentdurchmesser  $\sigma_i$  zusammensetzt, zur Freien Energie  $F$  ist:

$$F^{\text{HarteKetten}} = RT \left( \bar{m} F^{\text{hs}} - \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i (m_i - 1) \ln g_{ij}^{\text{hs}} \right) \quad \text{Gl. 49}$$

mit der mittleren Segmentzahl  $\bar{m}$ , der Freien Energie der Harten Kugeln  $F^{\text{hs}}$ , dem Molenbruch  $x_i$  und der radialen Verteilungsfunktion der harten Kugeln  $g_{ij}^{\text{hs}}$ . Die mittlere Segmentzahl ist definiert als:

$$\bar{m} = \sum_{i=1}^{NC} x_i m_i . \quad \text{Gl. 50}$$

Der Ausdruck des Beitrages der Harten Kugeln zur Freien Energie  $F^{hs}$  wurde von Carnahan und Starling <sup>[115]</sup> entwickelt, Boublik <sup>[116]</sup> und Mansoori et al. <sup>[117]</sup> erweiterten diesen für Mischungen, er ist gegeben durch:

$$F^{hs} = RT \left[ \frac{1}{\zeta_0} \left( \frac{3\zeta_1\zeta_2}{(1-\zeta_3)} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right) \right] \quad \text{Gl. 51}$$

wobei  $\zeta_n$  definiert ist durch

$$\zeta_n = \frac{\pi}{6} \rho \sum_{i=1}^{NC} x_i m_i d_i^n \quad n = \{0,1,2,3\} . \quad \text{Gl. 52}$$

Der Segmentdurchmesser  $\sigma_i$ , der der Nullstelle des Wechselwirkungspotentials entspricht, ist temperaturunabhängig, über eine Korrelation die von Chen et al. <sup>[118]</sup> vorgeschlagen wurde, wird dem Volumen bzw. dem Durchmesser eines Segmentes  $d_i$  eine Temperaturabhängigkeit unterstellt:

$$d_i = \sigma_i \left( 1 - 0.12 \exp\left(\frac{3\varepsilon_i}{k_B T}\right) \right) \quad \text{Gl. 53}$$

mit der Wechselwirkungsenergie  $\varepsilon_i$ , die dem Minimum des Wechselwirkungspotentials entspricht. Die Beschreibung der radialen Verteilungsfunktion eines Fluids, bestehend aus Harten Kugeln, erfolgt über:

$$g_{ij}^{hs} = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left( \frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^3} . \quad \text{Gl. 54}$$

Der Beitrag zur Freien Energie  $F$ , aufgrund der Ausbildung von dispersiven Wechselwirkungen, ist gegeben durch:

$$F^{Disp} = -2RT\pi\rho I_1 \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 - \dots \quad \text{Gl. 55}$$

$$\dots RT\pi\rho \bar{m} C_1 I_2 \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NC} x_i x_j m_i m_j \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 .$$

Dieser Ausdruck wird innerhalb der PC-SAFT Theorie entwickelt, indem die Störungstheorie von Barker und Henderson <sup>[119], [120]</sup> auf das Harte-Ketten Referenzfluid angewendet wird. Die dispersiven Segment-Segment Wechselwirkungen werden also als Störung des Harte-Ketten

Referenzfluid aufgefasst, welches nur abstoßende Wechselwirkungen zeigt. Henderson <sup>[121]</sup> zeigt, dass die Reihenentwicklung der Störung für dispersive Wechselwirkung schnell konvergiert und deshalb nach dem zweiten Glied abgebrochen werden kann. Die Terme  $I_1$  und  $I_2$  in Gl. 55 sind ursprünglich integrale Ausdrücke die das Wechselwirkungspotential und die radiale Verteilungsfunktion enthalten. Wird die Temperaturabhängigkeit der radialen Verteilungsfunktion vernachlässigt, können  $I_1$  und  $I_2$  in Potenzreihen entwickelt werden:

$$I_1 = \sum_{i=0}^6 a_i \zeta_3^i \quad \text{Gl. 56}$$

und

$$I_2 = \sum_{i=0}^6 b_i \zeta_3^i. \quad \text{Gl. 57}$$

Die Koeffizienten der Reihen,  $a_i$  und  $b_i$ , hängen dabei nur von der Kettenlänge, also der mittleren Segmentzahl  $\bar{m}$ , ab und werden nach einem Ansatz von Liu et al. <sup>[122], [123]</sup> beschrieben:

$$a_i = a_{0,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{1,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} a_{2,i} \quad \text{Gl. 58}$$

und

$$b_i = b_{0,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{1,i} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} \frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}} b_{2,i}. \quad \text{Gl. 59}$$

Die Koeffizienten  $a_{k,i}$  und  $b_{k,i}$  werden innerhalb der PC-SAFT Zustandsgleichung an experimentelle Daten von n-Alkanen angepasst und als universelle Konstanten behandelt, diese sind in Gross et al. <sup>[112]</sup> zu finden. Die Abkürzung  $C_1$  in Gl. 55 ist gegeben durch:

$$C_1 = \left( 1 + \bar{m} \frac{8\zeta_3 - 2\zeta_3^2}{(1 - \zeta_3)^4} + (\bar{m} - 1) \frac{20\zeta_3 - 27\zeta_3^2 + 12\zeta_3^3 - 2\zeta_3^4}{[(1 - \zeta_3)(1 - \zeta_3)]^2} \right)^{-1}. \quad \text{Gl. 60}$$

Für nicht-assoziierende Stoffe besitzt die PC-SAFT Zustandsgleichung drei anpassbare Reinstoffparameter: die Segmentzahl  $m_i$ , den Segmentdurchmesser  $\sigma_i$  und die Dispersionswechselwirkungsenergie  $\varepsilon_i$ . Für Mischungen werden die konventionellen Berthelot-Lorentz Mischungsregeln angewendet:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad \text{Gl. 61}$$

und

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj}} (1 - k_{ij}). \quad \text{Gl. 62}$$

Der binäre Wechselwirkungsparameter  $k_{ij}$  korrigiert dabei die geometrische Mischungsregel für die Dispersionswechselwirkungsenergie der Mischung  $\varepsilon_{ij}$ , dieser kann an binäre Gleichgewichtsdaten angepasst werden.

Der Beitrag zur Freien Energie aufgrund von assoziativen Wechselwirkungen ist gegeben durch:

$$F^{\text{Assoziation}} = RT \left( \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \sum_{A_i=1}^{\text{NS}} \left( \ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right) \right) \quad \text{Gl. 63}$$

wobei  $X^{A_i}$  den Molenbruch der Moleküle, die nicht am Assoziationsplatz  $A_i$  gebunden sind, angibt, die innere Summe läuft dabei über alle Assoziationsplätze des betrachteten Moleküls  $i$ . Dieser Ausdruck, welcher die Freie Energie  $F$  mit dem Molenbruch der Moleküle, die nicht an einer Assoziationsstelle  $A_i$  gebunden sind, verbindet, wurde ursprünglich von Wertheim <sup>[104], [105], [106], [107]</sup> entwickelt, Chapman et al. <sup>[110], [111], [124], [125]</sup> erweiterten die Theorie auf Mischungen. Darin werden assoziierenden Molekülen eine oder mehrere Assoziationsstellen zugeordnet, die Assoziationsplätze werden dabei in Elektronenakzeptor- und Elektronendonatorgruppen unterteilt, die starke, kurzreichweitige Wechselwirkungen wie z.B. Wasserstoffbrücken ausbilden. Über die verfügbaren Assoziationsschemata, die die Anzahl der Assoziationsstellen an verschiedenen Molekülklassen beschreibt, geben Huang und Radosz <sup>[126]</sup> einen detaillierten Überblick. Der Molenbruch der Moleküle die nicht an der exemplarischen Assoziationsstelle  $A_i$  gebunden sind, folgt direkt aus der Massenbilanz:

$$X^{A_i} = \left( 1 + \rho \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \sum_{B_i=1}^{\text{NS}} X^{B_i} \Delta^{A_i B_i} \right)^{-1} . \quad \text{Gl. 64}$$

Befinden sich zwei oder mehr Komponenten in der Mischung, die assoziative Wechselwirkungen ausbilden, muss wegen der impliziten Form der Gl. 64 ein zusätzliches, nicht-lineares Gleichungssystem gelöst werden, um den Molenbruch der ungebundenen Moleküle an den Assoziationsstellen  $A_i$ ,  $B_i$ , etc. zu erhalten. Assoziiert nur eine Komponente in der Mischung kann Gl. 64 als quadratische Gleichung in  $X^{A_i}$  geschrieben werden und ist somit analytisch lösbar. Der Term  $\Delta^{A_i B_i}$  in Gl. 64 beschreibt die Assoziationsstärke zwischen den Assoziationsstellen  $A_i$  und  $B_i$ . Wird die radiale Verteilungsfunktion der Harten Kugeln  $g_{ij}^{\text{hs}}$  verwendet und die Richtungsabhängigkeit der Mayer-Funktion vernachlässigt, kann die Assoziationsstärke zwischen Assoziationsstelle  $A_i$  und  $B_i$  berechnet werden über:



$$\Delta^{A_i B_i} = g_{ij}^{hs} \kappa^{A_i B_i} d_{ij}^3 \left( \exp \left( \frac{\varepsilon^{A_i B_i}}{kT} \right) - 1 \right). \quad \text{Gl. 65}$$

$\varepsilon^{A_i B_i}$  beschreibt darin die Wechselwirkungsenergie zwischen den Assoziationsstellen  $A_i$  und  $B_i$ ,  $\kappa^{A_i B_i}$  das Assoziationsvolumen zwischen den Assoziationsstellen  $A_i$  und  $B_i$ , beide Größen werden innerhalb der PC-SAFT Zustandsgleichung als anpassbare Parameter behandelt. Für Mischungen werden die Mischungsregeln nach Wolbach und Sandler <sup>[127]</sup> verwendet:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad \text{Gl. 66}$$

und

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left( \frac{\sqrt{\sigma_{ii} \sigma_{jj}}}{1/2 (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})} \right)^3. \quad \text{Gl. 67}$$

Zur Berechnung von Phasengleichgewichten wird das chemische Potential  $\mu_i$  benötigt, dies kann erhalten werden über:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}. \quad \text{Gl. 68}$$

### 3.5 Dichtegradiententheorie

#### 3.5.1 Reinstoffe

Die Dichtegradiententheorie (DGT) wurde zunächst von van der Waals <sup>[128]</sup> formuliert, er betrachtete die Grenzschicht als endlichen Bereich zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase eines reinen Stoffes, in der die Dichte sich kontinuierlich ändert. Lord Rayleigh <sup>[129]</sup> kam durch die Messung der Reflexion von polarisiertem Licht an Flüssig-Dampf Grenzflächen zu demselben Schluss. Cahn und Hilliard <sup>[130]</sup> reformulierten die DGT und wendeten sie zur Berechnung von Grenzflächeneigenschaften reiner Stoffe an, Poser und Sanchez <sup>[131]</sup> generalisierten die DGT für Mehrkomponentensysteme. Die Dichtegradiententheorie liefert einen Ausdruck für die Freie Energiedichte eines inhomogenen Systems. Das inhomogene System ist hier die Grenzschicht, da dort Gradienten von Zustandsgrößen, im Fall reiner Stoffe der Dichte, auftreten. Im inhomogenen Gebiet hängt somit die Freie Energie von der lokalen Dichte als auch der Dichte der unmittelbaren Umgebung, den Dichtegradienten, ab. Die grundlegende Annahme der Dichtegradiententheorie ist, dass sich die Dichte senkrecht zur Grenzfläche, auf einer Längenskala, die vergleichbar ist mit der Reichweite der zwischenmolekularen Wechselwirkungen, nur unwesentlich ändert, dadurch können die Dichte

und ihre Ableitungen als unabhängig voneinander betrachtet werden. Die Freie Energie im inhomogenen Gebiet kann dann in eine Taylorreihe entwickelt werden, als Entwicklungspunkt  $f_0$  wird die Freie Energie verwendet, die dieses System mit der lokal vorliegenden Dichte hätte, wenn es homogen wäre. Die folgenden Herleitungen der Berechnungsgleichungen für die Oberflächenspannung und die Dichteprofile reiner Stoffe sind sinngemäß von Cahn und Hilliard <sup>[130]</sup> entnommen. Vernachlässigt man in der Taylorreihenentwicklung der Freien Energie im inhomogenen Gebiet Terme dritter und höherer Ordnung ergibt sich für die volumenbezogene Freie Energie  $\bar{f}$  des inhomogenen Gebiets:

$$\begin{aligned} \bar{f}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) = & \bar{f}_0(\rho) + \sum_i \underbrace{\left( \frac{\partial \bar{f}}{\partial \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right)} \right)_0}_{L_i} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right) + \dots \\ & \dots \sum_{i,j} \underbrace{\left( \frac{\partial \bar{f}}{\partial \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \right)} \right)_0}_{\kappa_{i,j}^1} \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j} \right) + \sum_{i,j} \underbrace{\left( \frac{\partial^2 \bar{f}}{\partial \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right) \partial \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_j} \right)} \right)_0}_{\kappa_{i,j}^2} \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial \rho}{\partial x_j} \right). \end{aligned} \quad \text{Gl. 69}$$

Hierbei werden die drei Raumrichtungen des kartesischen Koordinatensystems  $k = x, y, z$  der Variable  $x_k$  durch  $i$  und  $j$  substituiert. Die Summen  $\sum L_i$ ,  $\sum \kappa_{i,j}^1$  und  $\sum \kappa_{i,j}^2$  stellen symmetriebeschreibende Tensoren dar, für isotrope Medien ist die Freie Energie invariant gegenüber Spiegelung ( $x_i \rightarrow -x_i$ ) und Rotation ( $x_i \rightarrow x_j$ ), daraus ergibt sich:

$$L_i = 0 \quad \text{Gl. 70}$$

und für  $i = j$

$$\kappa_{i,j}^1 = \kappa_1 = \left( \frac{\partial \bar{f}}{\partial \nabla^2 \rho} \right)_0 \quad \text{Gl. 71}$$

und

$$\kappa_{i,j}^2 = \kappa_2 = \left( \frac{\partial \bar{f}}{\partial (\nabla \rho)^2} \right)_0 \quad \text{Gl. 72}$$

Für  $i \neq j$  gilt hingegen:

$$\kappa_{i,j}^1 = \kappa_{i,j}^2 = 0. \quad \text{Gl. 73}$$

Die Taylorreihenentwicklung der volumenbezogenen Freien Energie (Gl. 69) wird damit zu:

$$\bar{f}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) = \bar{f}_0(\rho) + \underbrace{\left(\frac{\partial\bar{f}}{\partial\nabla^2\rho}\right)_0}_{\kappa_1} \nabla^2\rho + \underbrace{\left(\frac{\partial^2\bar{f}}{\partial(\nabla\rho)^2}\right)_0}_{\kappa_2} (\nabla\rho)^2. \quad \text{Gl. 74}$$

Die Freie Energie  $F^{\text{inh}}$  des inhomogenen Systems wird erhalten, indem über das Volumen  $V$  integriert wird:

$$F^{\text{inh}} = \int_V (\bar{f}_0(\rho) + \kappa_1 \nabla^2\rho + \kappa_2 (\nabla\rho)^2) dV. \quad \text{Gl. 75}$$

Da die Lösung des Volumenintegrals  $\int \kappa_1 \nabla^2\rho dV$  aufgrund des Laplace-Operators  $\nabla^2 = \Delta$  nicht bekannt ist, wird es über den Gaußschen Integralsatz in ein Volumenintegral mit  $(\nabla\rho)^2$  und ein Oberflächenintegral mit  $(\nabla\rho)$  substituiert:

$$\int_V \kappa_1 \nabla^2\rho dV = - \int_V \left(\frac{d\kappa_1}{d\rho}\right) (\nabla\rho)^2 dV + \int_A \kappa_1 \vec{n} \nabla\rho dA. \quad \text{Gl. 76}$$

Das Produkt  $\vec{n} \nabla\rho$  beschreibt den Dichtegradienten normal zur Oberfläche  $dA$ . Wird als Integrationsgrenze die Grenze zur Bulkphase verwendet, verschwindet der Dichtegradient  $\nabla\rho$  und damit auch das Oberflächenintegral und es ergibt sich:

$$F^{\text{inh}} = \int_V \left( \bar{f}_0(\rho) + \underbrace{\left(-\frac{d\kappa_1}{d\rho} + \kappa_2\right)}_{\kappa} (\nabla\rho)^2 \right) dV. \quad \text{Gl. 77}$$

Die Freie Energie eines inhomogenen Systems  $F^{\text{inh}}$  mit Volumen  $V$  besteht nach Gl. 77 aus zwei Anteilen. Der erste Term im Integranden beschreibt die Freie Energie des Systems, wenn es mit der lokal vorliegenden Dichte homogen wäre, der zweite Term beschreibt den Anteil des lokalen Dichtegradienten zur Freien Energie. Betrachtet man die Grenzschicht eindimensional in  $z$ -Richtung (senkrecht zur Grenzfläche) wird aus Gl. 77:

$$F^{\text{inh}} = A \int_{-\infty}^{\infty} \left( \bar{f}_0(\rho) + \kappa \left(\frac{d\rho}{dz}\right)^2 \right) dz. \quad \text{Gl. 78}$$

Anwendung der Euler-La-Grange Gleichung

$$\left( I - \left(\frac{d\rho}{dz}\right) \left(\frac{\partial I}{\partial \left(\frac{d\rho}{dz}\right)}\right) \right) = 0 \quad \text{Gl. 79}$$

auf den Integranden  $I$  in Gl. 78 ergibt:

$$\bar{f}_0(\rho) + \kappa \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2 - \left( \frac{d\rho}{dz} \right) \left( 2\kappa \left( \frac{d\rho}{dz} \right) \right) = \bar{f}_0(\rho) - \kappa \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2 = 0. \quad \text{Gl. 80}$$

und damit

$$\bar{f}_0(\rho) = \kappa \left( \frac{d\rho}{dz} \right)^2. \quad \text{Gl. 81}$$

Anwendung von Gl. 81 auf Gl. 78 ergibt:

$$F^{\text{inh}} = 2A \int_{-\infty}^{\infty} \bar{f}_0(\rho) dz. \quad \text{Gl. 82}$$

Durch Ausnutzung der Euler-La-Grange Gleichung muss also der Anteil des lokalen Dichtegradienten zur Freien Energie (zweiter Term im Integranden in Gl. 78) nicht explizit ausgerechnet werden, sondern kann durch die volumenbezogene Freie Energie als Funktion der lokalen Dichte  $\bar{f}_0(\rho)$  substituiert werden.

Vom numerischen Standpunkt aus betrachtet, ist die Integration der Gl. 82 unvorteilhaft, da die Freie Energie  $\bar{f}_0$  von der lokalen Dichte  $\rho$  abhängig ist und diese sich in z-Richtung ändert, während über diese Richtung integriert wird, dz. Die Berechnung der Freien Energie des inhomogenen Systems  $F^{\text{inh}}$  ist allerdings ebenfalls im Dichteraum zugänglich, dafür muss Gl. 82 vom Ortsraum in den Dichteraum integraltransformiert werden. Umstellen von Gl. 81 liefert:

$$dz = \sqrt{\frac{\kappa}{\bar{f}_0(\rho)}} d\rho. \quad \text{Gl. 83}$$

Durch Substitution von dz nach Gl. 83 in Gl. 82 folgt eine Berechnungsvorschrift der Freien Energie des inhomogenen Systems im Dichteraum:

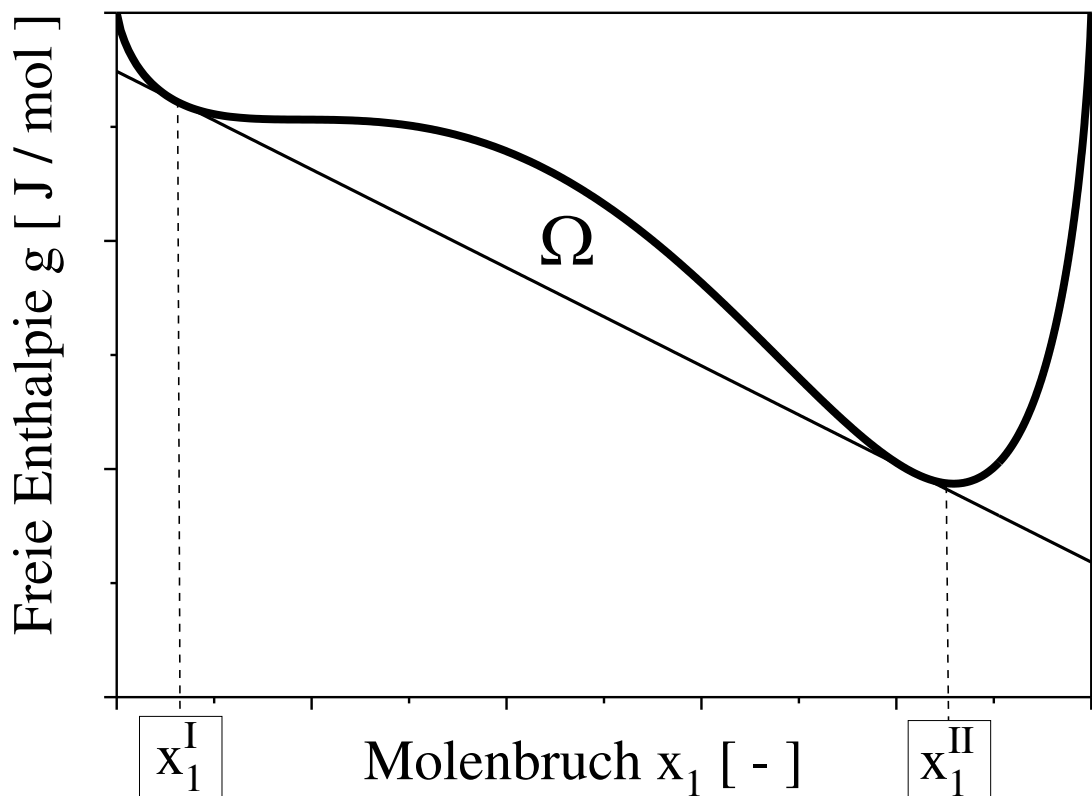
$$F^{\text{inh}} = 2A \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa \bar{f}_0(\rho)} d\rho. \quad \text{Gl. 84}$$

Im Rahmen der Dichtegradiententheorie entspricht die Oberflächenspannung  $\sigma$  dem Integral über das große thermodynamische Potential  $\Delta\Omega$ , dieses ist allgemein definiert über:

$$\Delta\Omega = g - \sum_{i=1}^{\text{NC}} x_i \mu_i^{\text{GGW}}. \quad \text{Gl. 85}$$

Das große thermodynamische Potential beschreibt also im Allgemeinen die Differenz zwischen der Freien Enthalpie  $g$  eines (z.B. inhomogenen) Systems und der Freien Enthalpie dieses Systems, wenn es mit den lokal vorliegenden Zustandsgrößen  $x_i$  im Gleichgewicht vorliegen würde, dies ist für eine binäre Mischung schematisch in Abbildung 2 dargestellt.

Abbildung 2. Schematische Darstellung des großen thermodynamischen Potentials  $\Delta\Omega$  eines binären, zweiphasigen Systems. Die fette, durchgezogene Linie beschreibt die Freie Enthalpie  $g$  des inhomogenen Systems. Die dünne, durchgezogene Linie beschreibt die Freie Enthalpie  $g$  dieses Systems, wenn es sich mit dem lokal vorliegenden Molenbruch  $x_i$  im thermodynamischen Gleichgewicht befände, diese Doppeltangente tangiert weiterhin die im Gleichgewicht vorliegende Bulkphasenkonzentrationen  $x_1^I$  und  $x_1^{II}$ . Die Differenz im Intervall  $x_1^I$ - $x_1^{II}$  zwischen beiden Kurven entspricht dem großen thermodynamischen Potential  $\Delta\Omega$ .



Wird statt der Freien Enthalpie  $g$  die Freie Energie  $f$  verwendet, kann Gl. 85 geschrieben werden:

$$\Delta\Omega = g - \sum_{i=1}^{NC} x_i \mu_i^{GGW} = f + Pv - \sum_{i=1}^{NC} x_i \mu_i^{GGW} \quad \text{Gl. 86}$$

Da die Grenzschicht nur eindimensional betrachtet wird, entspricht  $P$  in Gl. 86 der Normalkomponente des Drucktensors im inhomogenen Gebiet, diese entspricht dem thermodynamischen Gleichgewichtsdruck. Mit dem entwickelten Ausdruck für die Freie

Energie eines inhomogenen Systems (Gl. 84) und der Anwendung von Gl. 86 auf reine Stoffe, lässt sich eine Berechnungsvorschrift für die Oberflächenspannung  $\sigma^{LV}$  reiner Stoffe angeben:

$$\sigma^{LV} = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa (\bar{f}_0(\rho)\rho + P^{LV} - \mu^{GGW}\rho)} d\rho = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa \Delta\Omega} d\rho . \quad \text{Gl. 87}$$

Die formale Integration von  $-\infty$  bis  $\infty$  in Gl. 87 kann durch die Integration über das inhomogene Gebiet (also von  $\rho^V$  bis  $\rho^L$ ) ersetzt werden, da eine Integration über die homogene Bulkphase kein Beitrag zu  $\sigma^{LV}$  nach Gl. 87 liefert:

$$\sigma^{LV} = 2 \int_{\rho^V}^{\rho^L} \sqrt{\kappa \Delta\Omega} d\rho . \quad \text{Gl. 88}$$

Das Dichteprofil innerhalb der Grenzschicht mit eindimensionaler Ortsauflösung kann aus der Integration der Gl. 83 erhalten werden, wenn das große thermodynamische Potential  $\Delta\Omega$  verwendet wird:

$$z - z_0 = \int_{\frac{\rho^V + \rho^L}{2}}^{\rho^*} \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta\Omega}} d\rho \quad \text{Gl. 89}$$

mit der Ortskoordinate  $z$  bei der Dichte  $\rho^*$  mit  $\rho^* \in [\rho^L - \rho^V]$ . Die Ursprungsordinate  $z_0$  wird willkürlich auf den Wert Null festgelegt bei  $\frac{\rho^V + \rho^L}{2}$ .

### 3.5.2 Mischungen

Die folgenden Herleitungen der Berechnungsgleichungen für die Grenzflächenspannung und die Dichte- bzw. Konzentrationsprofile von Mehrkomponentensystemen sind sinngemäß von Poser und Sanchez <sup>[131]</sup> entnommen.

Sei  $\varepsilon_{ij}$  die Wechselwirkungsenergie zwischen Teilchen  $i$  und  $j$  und  $\vec{r}$  der Ortsvektor in einem  $N$ -Teilchen System. Die Innere Energie  $U$  des Volumens  $V$  bei ausschließlich angenommenen Paar-Wechselwirkungen ist:

$$\frac{U(\vec{r})}{V} = \frac{1}{2} \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} \varepsilon_{ij}(\vec{r}) . \quad \text{Gl. 90}$$

Wird ein zwischenmolekulares Wechselwirkungspotential  $u_{ij}$  angenommen, kann die Wechselwirkungsenergie  $\varepsilon_{ij}$  zwischen zwei Teilchen an der Position  $\vec{r}$  und dem zwischenmolekularen Abstand  $\vec{s}$  formuliert werden als:

$$\varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \rho_i(\vec{r}) \int \rho_j(\vec{r} + \vec{s}) u_{ij}(\vec{s}) ds \quad \text{Gl. 91}$$

mit den Partialdichten der Komponenten i und j,  $\rho_i$  und  $\rho_j$ . Wird die Partialdichte der Komponente j für die Umgebung  $\vec{r} + \vec{s}$  in eine Taylorreihe mit Entwicklungspunkt  $\vec{s} = \vec{0}$  unter Vernachlässigung Terme dritter und höherer Ordnung entwickelt, ergibt sich:

$$\rho_j(\vec{r} + \vec{s}) = \rho_j(\vec{r}) + \nabla \rho_j(\vec{s} - \vec{0}) + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho_j(\vec{s} - \vec{0})^2 \quad \text{Gl. 92}$$

und Gl. 91 wird zu:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}) \int u_{ij}(\vec{s}) ds + \rho_i(\vec{r}) \int \vec{s} \nabla \rho_j u_{ij}(\vec{s}) ds + \dots \\ \dots \frac{1}{2} \rho_i(\vec{r}) \int \vec{s}^2 \nabla^2 \rho_j u_{ij}(\vec{s}) ds. \end{aligned} \quad \text{Gl. 93}$$

Da das Wechselwirkungspotential  $u_{ij}$  nur vom Abstand der Teilchen  $\vec{s}$  abhängig ist, verschwindet das Integral  $\int \vec{s} \nabla \rho_j u_{ij}(\vec{s}) ds$  und Gl. 93 wird zu:

$$\varepsilon_{ij}(\vec{r}) = -\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}) \kappa_0^{ij} - \rho_i(\vec{r}) \nabla^2 \rho_j(\vec{r}) \kappa_2^{ij} \quad \text{Gl. 94}$$

mit

$$\kappa_0^{ij} = -4\pi \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} s^2 u_{ij}(s) ds \quad \text{Gl. 95}$$

und

$$\kappa_2^{ij} = -\frac{2}{3} \pi \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} s^4 u_{ij}(s) ds. \quad \text{Gl. 96}$$

Dabei bezeichnet  $\sigma_{ij}$  den Hartkugeldurchmesser, also die Nullstelle des Wechselwirkungspotentials  $u_{ij}$ . Mit der Taylorreihenentwicklung der Wechselwirkungsenergie  $\varepsilon_{ij}$  ergibt sich für die Innere Energie U des Volumens V (Gl. 90):

$$\frac{U(\vec{r})}{V} = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{NC}} \sum_j^{\text{NC}} \varepsilon_{ij}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{NC}} \sum_j^{\text{NC}} (-\rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}) \kappa_0^{ij} - \rho_i(\vec{r}) \nabla^2 \rho_j(\vec{r}) \kappa_2^{ij}). \quad \text{Gl. 97}$$

Wird weitergehend angenommen, dass die Entropie S des inhomogenen Systems nur eine Funktion der lokalen Dichte, aber unabhängig von den Dichtegradienten der lokalen Umgebung ist  $S \neq f(\nabla \rho_i, \nabla^2 \rho_i)$ , folgt mit der integralen Fundamentalgleichung der Freien Energie F

$$F = U - TS \quad \text{Gl. 98}$$

bzw. auf das Volumen bezogen

$$\bar{f} = \frac{F}{V} = \frac{U}{V} - T \frac{S}{V} \quad \text{Gl. 99}$$

und dem entwickelten Ausdruck für die volumenbezogene Innere Energie  $U/V$  (Gl. 97) ein Ausdruck für die Freie Energiedichte  $F/V$  eines inhomogenen Systems:

$$\begin{aligned} \bar{f}(\vec{r}) = \frac{F(\vec{r})}{V} = & \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^{\text{NC}} \sum_j^{\text{NC}} \rho_i(\vec{r}) \rho_j(\vec{r}) \kappa_0^{ij}}_{f_0(\vec{r})} - T \frac{S(\rho_1 \dots \rho_N)}{V} - \dots \\ & \dots \frac{1}{2} \sum_i^{\text{NC}} \sum_j^{\text{NC}} \rho_i(\vec{r}) \nabla^2 \rho_j(\vec{r}) \kappa_2^{ij} \end{aligned} \quad \text{Gl. 100}$$

In Gl. 100 werden dabei alle Terme die keine Abhängigkeit von den Dichtegradienten aufweisen zur Größe  $f_0(\vec{r})$  zusammengefasst. Die Freie Energie des Systems wird erhalten, wenn Gl. 100 über das Volumen  $V$  integriert wird:

$$F^{\text{inh}}(\vec{r}) = \int_V \left( \bar{f}_0(\vec{r}) + \frac{1}{2} \sum_i^{\text{NC}} \sum_j^{\text{NC}} \rho_i(\vec{r}) \nabla^2 \rho_j(\vec{r}) \kappa_2^{ij} \right) dV \quad \text{Gl. 101}$$

bzw. wenn in einer Dimension ( $z$ -Richtung, senkrecht zur Grenzfläche) über den Abstand integriert wird:

$$F^{\text{inh}} = A \int_{-\infty}^{\infty} \left( \bar{f}_0(z) + \frac{1}{2} \sum_i^{\text{NC}} \sum_j^{\text{NC}} \rho_i(z) \frac{d^2 \rho_j(z)}{dz^2} \kappa_2^{ij} \right) dz. \quad \text{Gl. 102}$$

Der Dichtegradient ( $d\rho_i/dz$ ) verschwindet in der Bulkphase ( $z \rightarrow \infty$ ) und Gl. 102 vereinfacht sich zu:

$$F^{\text{inh}} = A \int_{-\infty}^{\infty} \left( \bar{f}_0(z) + \frac{1}{2} \sum_i^{\text{NC}} \sum_j^{\text{NC}} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \kappa_2^{ij} \right) dz. \quad \text{Gl. 103}$$

Die verallgemeinerte Euler-La-Grange Gleichung ist:

$$\frac{\partial L}{\partial q(t)} - \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}(t)} \right) = 0 \quad \text{Gl. 104}$$

mit dem Integral in der Form

$$I = \int L(t, q(t), \dot{q}(t)) dt. \quad \text{Gl. 105}$$

In Gl. 103 ist das Integral gegeben mit:



$$I = \int L\left(z, \rho_i, \frac{d\rho_i}{dz}\right) dz. \quad \text{Gl. 106}$$

Anwendung der allgemeinen Euler-Lagrange Gleichung (Gl. 104) auf den Integranden in Gl. 103 ergibt:

$$\frac{\partial \bar{f}_0(z)}{\partial \rho_i} - \frac{d}{dz} \left[ \frac{1}{2} \sum_j^{NC} \frac{d\rho_j}{dz} \kappa_2^{ij} \right] = 0 \quad \text{Gl. 107}$$

und damit

$$\frac{\partial \bar{f}_0(z)}{\partial \rho_i} - \frac{1}{2} \sum_j^{NC} \frac{d^2 \rho_j}{dz^2} \kappa_2^{ij} = 0. \quad \text{Gl. 108}$$

Diese partiellen Differentialgleichungen werden mit  $d\rho_i/dz$  multipliziert und anschließend wird über alle Komponenten in der Mischung  $i = 1 \dots NC$  summiert:

$$\frac{d}{dz} \left[ \bar{f}_0(z) - \frac{1}{2} \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \kappa_2^{ij} \right] = 0. \quad \text{Gl. 109}$$

Nach anschließender Integration folgt:

$$\bar{f}_0(z) = \frac{1}{2} \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} \frac{d\rho_i}{dz} \frac{d\rho_j}{dz} \kappa_2^{ij}. \quad \text{Gl. 110}$$

Damit kann Gl. 103 geschrieben werden:

$$F^{\text{inh}} = 2A \int_{-\infty}^{\infty} \bar{f}_0(z) dz. \quad \text{Gl. 111}$$

Um die numerische Lösung des Integrals (Gl. 111) zu vereinfachen, wird das Integral vom Ortsraum in den Dichteraum transformiert werden, Gl. 109 liefert dazu:

$$dz = \sqrt{\frac{\sum_i \sum_j \kappa_2^{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_1} \frac{d\rho_j}{d\rho_1}}{2\bar{f}_0(z)}} d\rho_1. \quad \text{Gl. 112}$$

Substitution von  $dz$  nach Gl. 112 in Gl. 111 ergibt:

$$F^{\text{inh}} = \sqrt{2A} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa' \bar{f}_0(\rho)} d\rho_1 \quad \text{Gl. 113}$$

mit der Abkürzung  $\kappa'$

$$\kappa' = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} \kappa_2^{ij} \frac{d\rho_i}{d\rho_1} \frac{d\rho_j}{d\rho_1}. \quad \text{Gl. 114}$$

Mit der Definition des großen thermodynamischen Potentials  $\Delta\Omega$  (Gl. 85) folgt eine Berechnungsvorschrift der Ober- bzw. Grenzflächenspannung eines Mehrkomponentensystems:

$$\sigma = \sqrt{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa' \left( \bar{f}_0(\rho_i)\rho - \sum_i^{NC} \rho_i \mu_i^{GGW} + P^{GGW} \right)} d\rho_1 = \sqrt{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa' \Delta\Omega} d\rho_1. \quad \text{Gl. 115}$$

Gl. 115 stellt eine Verallgemeinerung der Gl. 87 für Mehrkomponentensysteme dar. Die Integrationsgrenzen  $-\infty$  bis  $\infty$  können durch  $\rho_1^I$  bis  $\rho_1^{II}$  ersetzt werden, da eine Integration über die Bulkphasen keinen Beitrag zur Grenzflächenspannung nach Gl. 115 liefert, da dort der Integrand Null wird:

$$\sigma = \sqrt{2} \int_{\rho_1^I}^{\rho_1^{II}} \sqrt{\kappa' \Delta\Omega} d\rho_1. \quad \text{Gl. 116}$$

Die Partialdichteprofile in der inhomogenen Grenzschicht können aus der Integration der Gl. 112 erhalten werden, wenn dort ebenfalls das große thermodynamische Potential  $\Omega$  verwendet wird:

$$z - z_0 = \int_{\frac{\rho_1^I + \rho_1^{II}}{2}}^{\rho_1^*} \sqrt{\frac{\kappa'}{2\Delta\Omega}} d\rho_1 \quad \text{Gl. 117}$$

mit der Ortskoordinate  $z$  an der Partialdichte  $\rho_1^* \in [\rho_1^I \dots \rho_1^{II}]$ . Die Ursprungsordinate  $z_0$  wird willkürlich auf den Wert Null festgelegt bei  $\frac{\rho_1^I + \rho_1^{II}}{2}$ .

Der Einflussparameter des reinen Stoffes  $\kappa_2^{ii}$  in Gl. 114 wird bei der konkreten Berechnung von Grenzflächeneigenschaften als anpassbarer Parameter angesehen und an einen Datenpunkt der Grenzflächenspannung des reinen Stoffes bei einer Temperatur zwischen Tripelpunkt und kritischem Punkt angepasst, während für den Einflussparameter der Mischung  $\kappa_2^{ij}$  die geometrische Mischungsregel verwendet wird:  $\kappa_2^{ij} = \sqrt{\kappa_2^{ii} \kappa_2^{jj}}$ . Die Berechnung der Ober- bzw. Grenzflächenspannung von Mischungen mittels einer Zustandsgleichung und DGT stellt dann eine reine Vorhersage dar, keine Grenzflächeneigenschaften der Mischung müssen im Vorfeld zur Parametrisierung des Modells vorliegen.

Da die Beschreibung des großen thermodynamischen Potentials  $\Delta\Omega$  vom verwendeten Modell abhängt, ist keine allgemeingültige Stammfunktion bekannt. Die Integrale zur Berechnung der Grenzflächenspannung (Gl. 116) und der örtlich aufgelösten Dichte- bzw. Konzentrationsprofile (Gl. 117) im inhomogenen Gebiet müssen deshalb numerisch integriert werden. Zur numerischen Lösung der Integralausdrücke für Mehrkomponentensysteme müssen allerdings die Partialdichten  $\rho_i$  der verschiedenen Komponenten bekannt sein, diese sind in der Grenzschicht nicht unabhängig voneinander, sondern gekoppelt. Wenn für den Einflussparameter  $\kappa_{ij}$  die geometrische Mischungsregel verwendet wird, können die zusammenhängenden Partialdichten im inhomogenen Gebiet ausgerechnet werden, indem das folgende nichtlineare Gleichungssystem gelöst wird:

$$\begin{pmatrix} \sqrt{\kappa_{22}} & \sqrt{\kappa_{11}} & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{\kappa_{33}} & 0 & \sqrt{\kappa_{11}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sqrt{\kappa_{ii}} & 0 & 0 & \dots & \sqrt{\kappa_{11}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_1}\right)_{\rho_{i\neq j}} \\ -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_2}\right)_{\rho_{i\neq j}} \\ -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_3}\right)_{\rho_{i\neq j}} \\ \vdots \\ -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\rho_j}\right)_{\rho_{i\neq j}} \end{pmatrix} = \vec{0}. \quad \text{Gl. 118}$$

### 3.5.3 Inkompressible Mischungen (inkDGT)

Die inkompressible Dichtegradiententheorie (inkDGT) wurde entwickelt <sup>[132]</sup> und auf Mischungen angewendet <sup>[15], [16]</sup> um die Dichtegradiententheorie auch in Kombination mit einem  $G^E$ -Modell benutzen zu können. In der inkDGT wird angenommen, dass die Dichte in den koexistierenden Phasen gleich ist und der Druckeinfluss auf die Dichte vernachlässigt werden kann, die Freie Energie  $F$  wird dann äquivalent zur Freien Enthalpie  $G$ . Wird die Dichte nicht betrachtet, sind die Molenbrüche  $x_i$  der vorliegenden Komponenten  $i = 1 \dots NC$  die einzigen thermodynamischen Zustandsgrößen in einer Mischung, dessen Wert sich im inhomogenen Gebiet, also der Grenzschicht, ändert. Sinnvoller wäre es hier von einer „Konzentrationsgradiententheorie“ zu sprechen, da sich die aufgestellten Funktionale hier ausschließlich auf die Ortsabhängigkeit der Konzentration und nicht der Dichte beziehen. Da sich bei reinen Stoffen ausschließlich die Dichte in der Grenzschicht ändert, sind die Grenzflächeneigenschaften reiner Stoffe nicht mehr über die inkDGT zugänglich. Dies stellt aber genau genommen kein Nachteil dar, da die inkDGT mit einem  $G^E$ -Modell kombiniert wird

und die Phasengleichgewichtseigenschaften reiner Stoffe ebenfalls mittels  $G^E$ -Modell nicht zugänglich sind. Während in der ursprünglichen Formulierung der DGT die Anzahl der Variablen, die sich im inhomogenen Gebiet ändern, gleich der Anzahl der Komponenten ist ( $N = 1 \rightarrow \rho, N = 2 \rightarrow \rho_1, \rho_2$  usw.), reduziert diese sich im Falle der inkDGT um eins ( $N = 2 \rightarrow x_1, N = 3 \rightarrow x_1, x_2$  usw.) und ist deshalb vom numerischen Standpunkt aus betrachtet effizienter. Nachteilhaft ist, dass der Einflussparameter  $\kappa$  in der inkompressiblen Formulierung seine physikalische Bedeutung verliert und an einen Datenpunkt der Grenzflächenspannung der binären Mischung angepasst werden muss, während dieser in der DGT aus der Autokorrelationsfunktion bzw. dem Wechselwirkungspotential prinzipiell aus der Theorie vorhergesagt werden kann bzw. an einen Datenpunkt der Oberflächenspannung zwischen Tripel- und kritischem Punkt des reinen Stoffs angepasst werden kann.

Die Berechnungsgleichungen für die Grenzflächenspannung und die Konzentrationsprofile der inkDGT werden im Folgenden vorgestellt, auf eine Herleitung der Gleichungen wird an dieser Stelle verzichtet, da diese weitgehend analog zu den Gl. 90 - Gl. 118 erfolgen kann, wenn die Partialdichte  $\rho_i$  durch den Molenbruch  $x_i$  ersetzt wird. Die originalen Herleitungen sind in der Literatur zu finden <sup>[132]</sup>. Die Berechnung der Grenzflächenspannung eines Mehrkomponentensystems im Konzentrationsraum erfolgt über:

$$\sigma = \sqrt{2} \int_{x_1^I}^{x_1^{II}} \sqrt{\kappa^* \Omega} dx_1 = \sqrt{2} \int_{x_1^I}^{x_1^{II}} \sqrt{\kappa^* \left( g(x_i) - \sum_i^{NC} x_i \mu_i^{EQ} \right)} dx_1. \quad \text{Gl. 119}$$

mit

$$\kappa^* = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} \kappa_{2*}^{ij} \frac{dx_i}{dx_1} \frac{dx_j}{dx_1}. \quad \text{Gl. 120}$$

Die Konzentrationsprofile im Ortsraum berechnen sich über:

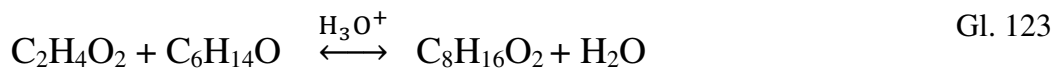
$$z - z_0 = \int_{\frac{x_1^I + x_1^{II}}{2}}^{x_1^*} \sqrt{\frac{\kappa^*}{2\Delta\Omega}} dx_1 \quad \text{Gl. 121}$$

mit der Ortskoordinate  $z$  beim Molenbruch  $x_1^* \in [x_1^I \dots x_1^{II}]$ . Die Ursprungskoordinate  $z_0$  wird willkürlich auf den Wert Null festgelegt bei  $\frac{x_1^I + x_1^{II}}{2}$ . Die zusammenhängenden Molenbrüche im inhomogenen Gebiet können ausgerechnet werden, indem das folgende nichtlineare Gleichungssystem gelöst wird:

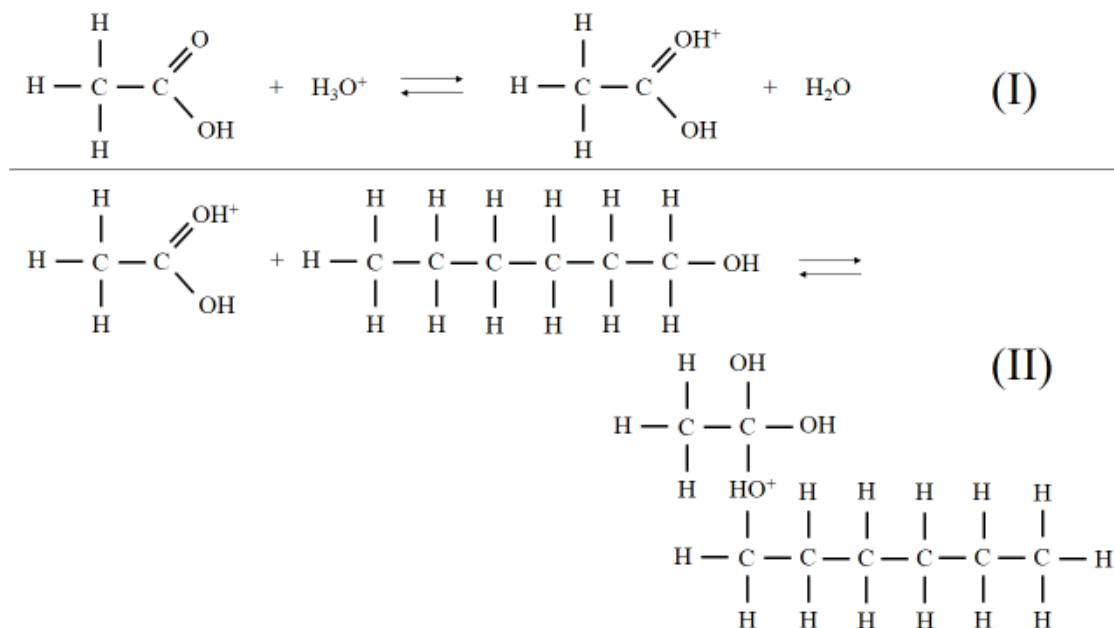
$$\begin{pmatrix} \sqrt{\kappa_{12}} & \sqrt{\kappa_{23}} & 0 & \dots & 0 \\ \sqrt{\kappa_{13}} & 0 & \sqrt{\kappa_{23}} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sqrt{\kappa_{ij}} & 0 & 0 & \dots & \sqrt{\kappa_{23}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial x_1}\right)_{x_i \neq j} \\ -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial x_2}\right)_{x_i \neq j} \\ -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial x_3}\right)_{x_i \neq j} \\ \vdots \\ -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial x_j}\right)_{x_i \neq j} \end{pmatrix} = \vec{0}. \quad \text{Gl. 122}$$

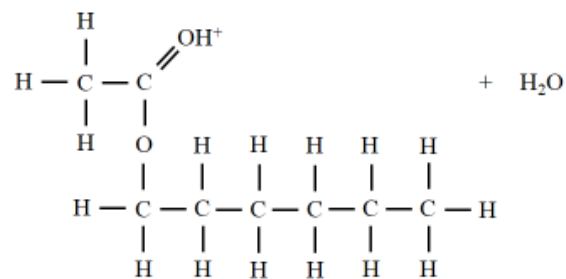
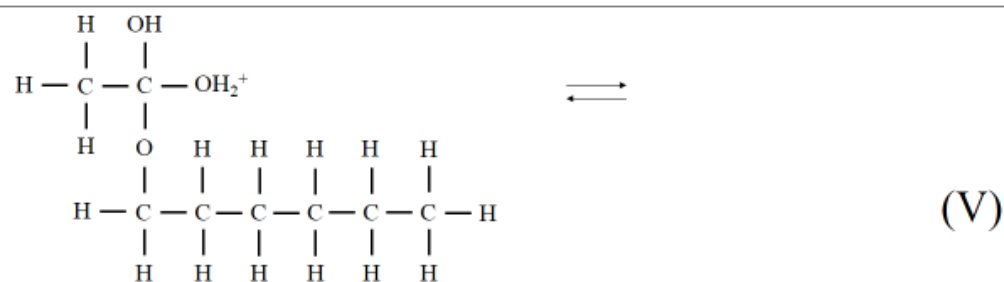
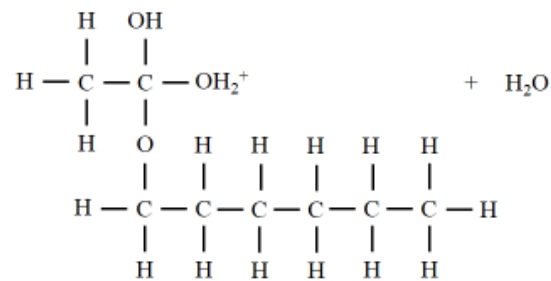
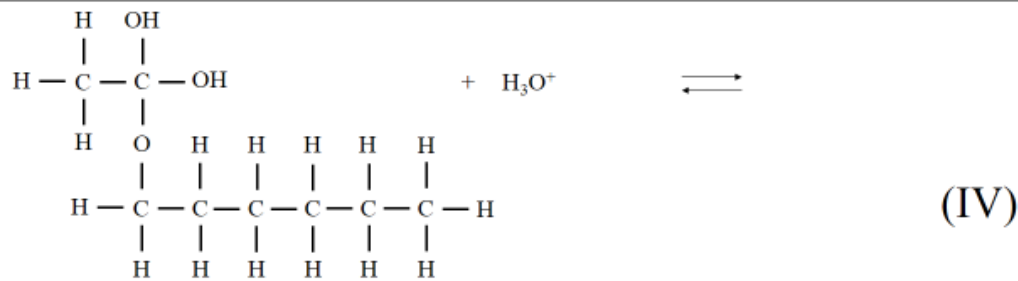
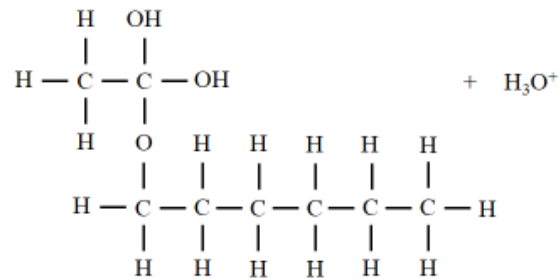
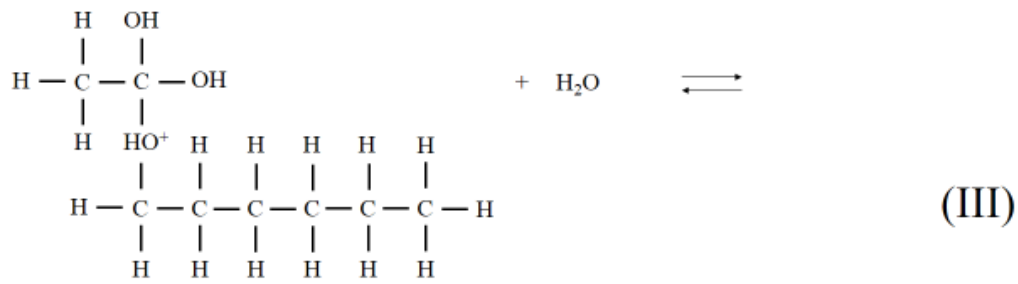
### 3.6 Das Reaktivsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure

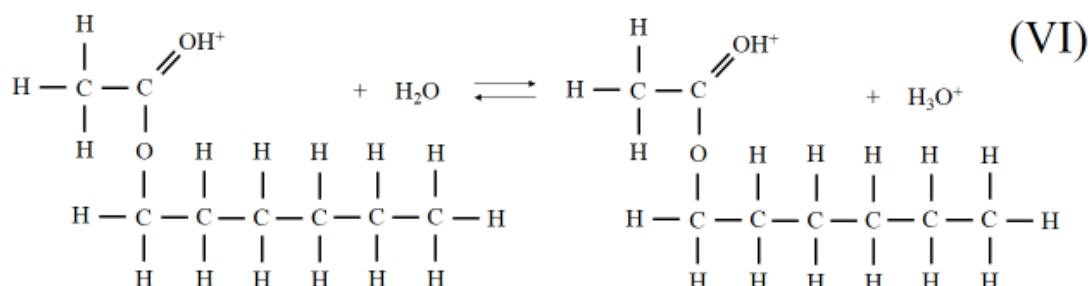
Die Veresterung von Essigsäure ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ) mit 1-Hexanol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ ) zu Hexylacetat ( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ ) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ist eine chemische Gleichgewichtsreaktion, die über Oxonium-Ionen ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), gebildet aus der Dissoziation der Essigsäure mit Wasser, autokatalysiert wird. Die Netto-Reaktionsgleichung lautet:



Für die Veresterung von Carbonsäuren mit Alkoholen wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen <sup>[133]</sup>, der sich in sechs Zwischenschritte unterteilen lässt, im Fall der Veresterung von Essigsäure mit 1-Hexanol ergibt sich:







Es wird angenommen <sup>[133]</sup>, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die nukleophile Addition von 1-Hexanol an die ionisierte Essigsäure (II) ist, die zuvor durch das  $\text{H}_3\text{O}^+$  Kation protoniert wurde (I). Der Addition-Elimination Mechanismus ist vollständig reversibel, die Anlagerung des Alkohols an das protonierte Essigsäuremolekül bildet dabei den Additionsmechanismus (II), die Abspaltung von Wasser bildet den Eliminationsschritt (V). Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hin- und Rückreaktion nach der Netto-Reaktionsgleichung (Gl. 123) bei 25°C im Fall der Autokatalyse ist, aufgrund des sehr kleinen Dissoziationsgrad der Essigsäure bei 25°C, ebenfalls sehr gering <sup>[134]</sup>. Die Gleichgewichtskonstanten von Veresterungen der Essigsäure mit Alkoholen liegen bei 25°C typischerweise zwischen 1-10 <sup>[135]</sup>. Im industriellen Maßstab wird die Hexylacetatsynthese entweder homogen mit starken Mineralsäuren oder heterogen mit stark sauren Ionenaustauscherharzen katalysiert <sup>[136]</sup>.

### 3.7 Modellierung und numerische Verfahren

Der folgende Abschnitt setzt sich mit der Modellierung der zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften chemisch reagierender, quaternärer, flüssig-flüssig Systeme bei Raumtemperatur  $T = 298,15 \text{ K}$  auseinander. Dabei wird im Detail auf das zu lösende Gleichungssystem, sowie auf die innerhalb der Modellierung getätigten Annahmen eingegangen. Exemplarisch wird dies anhand der Modellbildung mittels  $G^E$ -Modell erläutert. Die Verwendung eines  $G^E$ -Modells stellt so gesehen die erste Vereinfachung dar, weil innerhalb der Modellierung mittels  $G^E$ -Modell der Aktivitätskoeffizient nur von der Temperatur und der Zusammensetzung, nicht aber vom Druck abhängig ist. In letzter Konsequenz bedeutet das,

dass das Phasengleichgewicht, das Reaktionsgleichgewicht oder auch das Dissoziationsgleichgewicht vom Druck unabhängig betrachtet werden, die Lösung der Gleichgewichtsbedingung des mechanischen Gleichgewichts (Gl. 17) entfällt. Die Dichten der beiden koexistierenden Phasen sind deshalb nicht zugänglich.

Annahme 1: Das thermodynamische Verhalten des Reaktivsystems wird vom Druck unabhängig betrachtet.

Die Annahme 1 ist insofern gerechtfertigt, als dass hier ein Flüssig-Flüssig System betrachtet wird, diese zeigen in der Regel nur eine sehr schwach ausgeprägte Druckabhängigkeit.

Im ersten Schritt wird das Phasengleichgewicht des quaternären Systems Wasser (W), Hexanol (H), Hexylacetat (HA) und Essigsäure (E) berechnet, dazu werden zunächst die Temperatur  $T$  und die Feed-Stoffmengen der vorliegenden Komponenten  $n_W^F$ ,  $n_H^F$ ,  $n_{HA}^F$  und  $n_E^F$  (also auch  $n_{ges}^F$ ) zum Zeitpunkt  $t = 0$  vorgegeben. Zunächst unbekannt sind die Stoffmengen der einzelnen Komponenten in Phase I und Phase II:  $n_{ges}^I$ ,  $n_W^I$ ,  $n_H^I$ ,  $n_{HA}^I$ ,  $n_E^I$ ,  $n_{ges}^{II}$ ,  $n_W^{II}$ ,  $n_H^{II}$ ,  $n_{HA}^{II}$ ,  $n_E^{II}$ . Die Berechnung von beispielsweise  $n_{ges}^I$ ,  $n_W^I$ ,  $n_{ges}^{II}$ ,  $n_H^{II}$  und  $n_E^I$  kann über numerisches Lösen der thermischen und stofflichen Gleichgewichtsbedingung (Gl. 16 und Gl. 18) mit Kopplung der Massenbilanz erfolgen. Da die Ergebnisse der theoretischen Modellbildung experimentell validiert werden, wird hier die extensive Formulierung der stofflichen Gleichgewichtsbedingung gewählt, somit können die experimentellen Einwaagen, nach Umrechnung mit der Molmasse  $\bar{M}_i$ , direkt als Feed-Stoffmengen zum Zeitpunkt  $t = 0$  verwendet werden. Die thermische Gleichgewichtsbedingung wird indirekt mit  $T = T^I = T^{II}$  erfüllt. Folgende Gleichungen müssen simultan gelöst werden:

$$\left(\frac{n_W^I}{n_{ges}^I}\right) \gamma_W^I \left(T^I, \frac{n_W^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_H^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_{HA}^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_E^I}{n_{ges}^I}\right) - \left(\frac{n_W^{II}}{n_{ges}^{II}}\right) \gamma_W^{II} \left(T^{II}, \frac{n_W^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_H^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_{HA}^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_E^{II}}{n_{ges}^{II}}\right) = 0 \quad \text{Gl. 124}$$

$$\left(\frac{n_H^I}{n_{ges}^I}\right) \gamma_H^I \left(T^I, \frac{n_W^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_H^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_{HA}^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_E^I}{n_{ges}^I}\right) - \left(\frac{n_H^{II}}{n_{ges}^{II}}\right) \gamma_H^{II} \left(T^{II}, \frac{n_W^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_H^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_{HA}^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_E^{II}}{n_{ges}^{II}}\right) = 0 \quad \text{Gl. 125}$$

$$\left(\frac{n_{HA}^I}{n_{ges}^I}\right) \gamma_{HA}^I \left(T^I, \frac{n_W^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_H^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_{HA}^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_E^I}{n_{ges}^I}\right) - \left(\frac{n_{HA}^{II}}{n_{ges}^{II}}\right) \gamma_{HA}^{II} \left(T^{II}, \frac{n_W^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_H^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_{HA}^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_E^{II}}{n_{ges}^{II}}\right) = 0 \quad \text{Gl. 126}$$

$$\left(\frac{n_E^I}{n_{ges}^I}\right) \gamma_E^I \left(T^I, \frac{n_W^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_H^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_{HA}^I}{n_{ges}^I}, \frac{n_E^I}{n_{ges}^I}\right) - \left(\frac{n_E^{II}}{n_{ges}^{II}}\right) \gamma_E^{II} \left(T^{II}, \frac{n_W^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_H^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_{HA}^{II}}{n_{ges}^{II}}, \frac{n_E^{II}}{n_{ges}^{II}}\right) = 0 \quad \text{Gl. 127}$$



$$n_{\text{ges}}^{\text{I}} - n_{\text{ges}}^{\text{F}} \frac{\left(\frac{n_{\text{W}}^{\text{F}}}{n_{\text{ges}}^{\text{F}}}\right) - \left(\frac{n_{\text{W}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right)}{\left(\frac{n_{\text{W}}^{\text{I}}}{n_{\text{ges}}^{\text{I}}}\right) - \left(\frac{n_{\text{W}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right)} = 0 \quad \text{Gl. 128}$$

$$n_{\text{ges}}^{\text{I}} - n_{\text{ges}}^{\text{F}} \frac{\left(\frac{n_{\text{H}}^{\text{F}}}{n_{\text{ges}}^{\text{F}}}\right) - \left(\frac{n_{\text{H}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right)}{\left(\frac{n_{\text{H}}^{\text{I}}}{n_{\text{ges}}^{\text{I}}}\right) - \left(\frac{n_{\text{H}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right)} = 0 \quad \text{Gl. 129}$$

Die Größen  $n_{\text{ges}}^{\text{I}}$ ,  $n_{\text{W}}^{\text{I}}$ ,  $n_{\text{W}}^{\text{II}}$ ,  $n_{\text{H}}^{\text{I}}$ ,  $n_{\text{H}}^{\text{II}}$  und  $n_{\text{E}}^{\text{I}}$  in den Gl. 124 - Gl. 129 werden in dieser Arbeit numerisch über das Powell-Verfahren iteriert, die restlichen unbekanntenen Größen können über die Massenbilanz ersetzt werden:

$$n_{\text{ges}}^{\text{II}} = n_{\text{ges}}^{\text{F}} - n_{\text{ges}}^{\text{I}} \quad \text{Gl. 130}$$

$$n_{\text{HA}}^{\text{I}} = n_{\text{ges}}^{\text{I}} - n_{\text{W}}^{\text{I}} - n_{\text{H}}^{\text{I}} - n_{\text{E}}^{\text{I}} \quad \text{Gl. 131}$$

$$n_{\text{HA}}^{\text{II}} = n_{\text{HA}}^{\text{F}} - n_{\text{HA}}^{\text{I}} \quad \text{Gl. 132}$$

$$n_{\text{E}}^{\text{II}} = n_{\text{E}}^{\text{F}} - n_{\text{E}}^{\text{I}} \quad \text{Gl. 133}$$

Für den benötigten Ausdruck des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  in Phase I und Phase II in den Gl. 124 - Gl. 127 wird der analytische Ausdruck des NRTL-Modells (Gl. 46) verwendet.

Das quaternäre Flüssig-Flüssig Phasengleichgewicht wird durch das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure (Gl. 35) überlagert, deshalb müsste eigentlich das zu lösende Gleichungssystem (Gl. 124 - Gl. 129) um die Erfüllung der Dissoziationskonstanten in den jeweiligen Phasen

$$K_{\text{D}}^{\text{I}} - \frac{\left(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{I}}\right)\left(a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{I}}\right)}{\left(a_{\text{W}}^{\text{I}}\right)\left(a_{\text{E}}^{\text{I}}\right)} = 0 \quad \text{Gl. 134}$$

und

$$K_{\text{D}}^{\text{II}} - \frac{\left(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{II}}\right)\left(a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{II}}\right)}{\left(a_{\text{W}}^{\text{II}}\right)\left(a_{\text{E}}^{\text{II}}\right)} = 0 \quad \text{Gl. 135}$$

erweitert werden. Allerdings müssten dann die ionischen Komponenten  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  als eigene Komponenten behandelt werden, für die auch die Gleichheit des chemischen

Potentials in beiden Phasen (Gl. 124 - Gl. 127) gefordert werden müsste. Da der Dissoziationsgrad von Essigsäure allerdings sehr gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentration  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$  und  $x_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  ebenfalls sehr niedrig ist. Innerhalb dieser Arbeit spiegeln sich die ionischen Komponenten in der Massenbilanz deshalb nur „undissoziiert“ in der Stoffmenge von Wasser bzw. Essigsäure wieder. Zudem werden Gl. 134 und Gl. 135 nicht zusammen mit den Gl. 124 - Gl. 129 gelöst, das Dissoziationsgleichgewicht also entkoppelt vom Phasengleichgewicht betrachtet. Weiterhin werden die Aktivitätskoeffizienten der ionischen Spezies  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+}$  und  $\gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  vereinfachend als Eins angenommen.

Annahme 2: Die ionischen Komponenten werden in der Massenbilanz vernachlässigt.

Annahme 3: Die Aktivitätskoeffizienten der ionischen Komponenten werden als Eins angenommen:  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1$ .

Annahme 4: Das Dissoziationsgleichgewicht wird entkoppelt vom Phasengleichgewicht betrachtet.

Mit  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = \gamma_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 1$  und unter Ausnutzung der Elektroneutralitätsbedingung  $x_{\text{H}_3\text{O}^+} = x_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$  kann die Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$  Kationen berechnet werden, wenn die Dissoziationskonstanten  $K_{\text{D}}^{\text{I}}$  und  $K_{\text{D}}^{\text{II}}$  bekannt sind:

$$x_{\text{H}_3\text{O}^+} = \sqrt{K_{\text{D}}^{\text{I}} a_{\text{W}} a_{\text{E}}} \quad \text{Gl. 136}$$

Innerhalb dieser Arbeit wird für beide Phasen die Dissoziationskonstante von Essigsäure in reinem Wasser verwendet. Da die wasserreiche Phase fast ausschließlich Wasser und Essigsäure enthält, bildet die Annahme die Realität hier gut ab. Für die wasserarme Phase ist eine niedrigere Dissoziationskonstante zu erwarten d.h. hier wird die berechnete Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$  Kationen vermutlich leicht überschätzt.

Annahme 5: Für beide Phasen wird die Dissoziationskonstante von Essigsäure in reinem Wasser verwendet.

Ist die Berechnung des Phasen- und Dissoziationsgleichgewicht erfolgt, wird die dazugehörige Phasengrenzschicht örtlich eindimensional aufgelöst. Dazu wird die Grenzschicht zunächst in  $N$  Stützstellen diskretisiert und über eine Referenzkomponente (z.B. Wasser) mit der Schrittweite  $\Delta$

$$\Delta = \frac{x_{\text{W}}^{\text{I}} + x_{\text{W}}^{\text{II}}}{N} \quad \text{Gl. 137}$$

im Intervall  $x_W^I - x_W^{II}$  abgetastet. An jedem Diskretisierungspunkt im inhomogenen Konzentrationsraum wird dann die Konzentration der anderen Komponenten berechnet, indem Gl. 122 für jede Stützstelle N gelöst wird. Anwendung der Gl. 122 auf das vorliegende Problem ergibt:

$$\kappa_{W/H} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial x_W} \right)_{T, x_H, x_{HA}} - \kappa_{H/HA} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial x_H} \right)_{T, x_W, x_{HA}} = 0 \quad \text{Gl. 138}$$

$$\kappa_{W/HA} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial x_W} \right)_{T, x_H, x_E} - \kappa_{H/HA} \left( \frac{\partial \Omega}{\partial x_{HA}} \right)_{T, x_W, x_H} = 0. \quad \text{Gl. 139}$$

Im quaternären System zeigen nur die beiden binären Randsysteme Wasser + Hexanol (W/H) und Wasser + Hexylacetat (W/HA) eine Flüssig-Flüssig Entmischung, daher gilt  $\kappa_{W/E} = \kappa_{H/HA} = \kappa_{H/E} = \kappa_{HA/E} = 0$  und es ergibt sich mit Gl. 85:

$$\mu_W(T, x_W, x_H, x_{HA}, x_E) - \mu_W^{GGW} - \mu_E(T, x_W, x_H, x_{HA}, x_E) + \mu_E^{GGW} = 0 \quad \text{Gl. 140}$$

$$\mu_W(T, x_W, x_H, x_{HA}, x_E) - \mu_W^{GGW} - \mu_{HA}(T, x_W, x_H, x_{HA}, x_E) + \mu_{HA}^{GGW} = 0 \quad \text{Gl. 141}$$

Interessant an Gl. 140 und Gl. 141 ist, dass diese von den Einflussparametern  $\kappa_{W/H}$  und  $\kappa_{W/HA}$ , die zuvor an einen Datenpunkt der Grenzflächenspannung des binären System Wasser + Hexanol bzw. Wasser + Hexylacetat angepasst werden müssen, unabhängig sind. Dies ist ein Hinweis auf die Tatsache, dass bei ausgerechnetem Phasengleichgewichtszustand die Konzentrationsverläufe in der Grenzschicht bereits durch das verwendete Modell festliegen. Die Grenzflächenspannung nach Gl. 113 stellt gewissermaßen das Integral über diese Konzentrationsverläufe dar, die experimentelle Information der Grenzflächenspannung die in  $\kappa_{i,j}$  enthalten ist, skaliert somit lediglich den aufsummierten Wert, der über die Integration der Konzentrationsprofile erhalten wird. Die simultane, numerische Lösung der Gl. 140 und Gl. 141 erfolgt in dieser Arbeit mit dem mehrdimensionalen Sekantenverfahren, anschließend sind die zusammenhängenden Konzentrationen  $x_i$  im inhomogenen Konzentrationsraum an jeder Stützstelle N bekannt, die Grenzflächenspannung kann dann über numerische Integration der Gl. 119 berechnet werden. Dazu wird in dieser Arbeit das Romberg-Verfahren verwendet. Um die Grenzschicht in einer Dimension örtlich aufzulösen, muss jede Stützstelle N vom Konzentrationsraum in den Ortsraum integraltransformiert werden, dazu muss für jede Stützstelle N die Gl. 119 ebenfalls numerisch integriert werden, anschließend sind die Konzentrationsprofile  $x_i = f(z)$  bekannt. Die im Konzentrationsraum gewählte, äquidistante Schrittweite  $\Delta$  nach Gl. 137 entspricht im Ortsraum nicht äquidistanten Abständen. Die Integraltransformation nach Gl. 119 für jede Stützstelle N löst gewissermaßen die äquidistanten

Abstände zwischen den Stützstellen im Konzentrationsraum in nicht zwingend äquidistante Abstände der Einheit [m] im Ortsraum auf, dieser Effekt ergibt sich aus dem nicht-linearen Charakter der Funktion ( $\Delta\Omega$ , Gl. 85) die integraltransformiert wird.

Das gesamte Zustandsgebiet, bestehend aus beiden homogenen Bulkphasen und inhomogener Grenzschicht, ist nach Lösen der Gl. 124 - Gl. 133 und Gl. 140 - Gl. 141 zum aktuellen Zeitpunkt  $t$  bekannt. Im nächsten Schritt muss die Dynamik des Systems, bedingt durch die ablaufende Veresterungsreaktion (Gl. 123) in beiden Phasen, beschrieben werden. Dazu müssen zunächst die Reaktionszeitgesetze (Gl. 31) für das folgende Problem formuliert werden, es ergibt sich:

$$\frac{dx_H^I}{dt} = -k_1 [a_H^I a_E^I a_{H_3O^+}^I] + k_2 [a_H^I a_E^I a_{H_3O^+}^I] \quad \text{Gl. 142}$$

$$\frac{dx_E^I}{dt} = -k_1 [a_H^I a_E^I a_{H_3O^+}^I] + k_2 [a_H^I a_E^I a_{H_3O^+}^I] \quad \text{Gl. 143}$$

$$\frac{dx_W^I}{dt} = k_1 [a_H^I a_E^I a_{H_3O^+}^I] - k_2 [a_H^I a_E^I a_{H_3O^+}^I] \quad \text{Gl. 144}$$

$$\frac{dx_{HA}^I}{dt} = k_1 [a_H^I a_E^I a_{H_3O^+}^I] - k_2 [a_H^I a_E^I a_{H_3O^+}^I] \quad \text{Gl. 145}$$

$$\frac{dx_H^{II}}{dt} = -k_1 [a_H^{II} a_E^{II} a_{H_3O^+}^{II}] + k_2 [a_H^{II} a_E^{II} a_{H_3O^+}^{II}] \quad \text{Gl. 146}$$

$$\frac{dx_E^{II}}{dt} = -k_1 [a_H^{II} a_E^{II} a_{H_3O^+}^{II}] + k_2 [a_H^{II} a_E^{II} a_{H_3O^+}^{II}] \quad \text{Gl. 147}$$

$$\frac{dx_W^{II}}{dt} = k_1 [a_H^{II} a_E^{II} a_{H_3O^+}^{II}] - k_2 [a_H^{II} a_E^{II} a_{H_3O^+}^{II}] \quad \text{Gl. 148}$$

$$\frac{dx_{HA}^{II}}{dt} = k_1 [a_H^{II} a_E^{II} a_{H_3O^+}^{II}] - k_2 [a_H^{II} a_E^{II} a_{H_3O^+}^{II}]. \quad \text{Gl. 149}$$

Zur Beschreibung der Aktivitäten  $a_i$  in den Gl. 142 - Gl. 149 wird ebenfalls der analytische Ausdruck des NRTL-Modells (Gl. 46) verwendet. Wie anhand den Gl. 142 - Gl. 149 zu erkennen ist, wird für die Modellierung formal eine trimolekulare Reaktion unterstellt. Streng genommen gibt es dafür keine Rechtfertigung, Pöpkén et al. <sup>[137]</sup> zeigen allerdings anhand der Methylacetatsynthese, dass die Modellierung der Kinetik von Veresterungsreaktionen, die autokatalytisch ablaufen, quantitativ am besten mit experimentellen Daten übereinstimmt, wenn formal eine trimolekulare Reaktion unterstellt wird.

Durch die ablaufende chemische Reaktion in beiden Phasen wird das System vom bestehenden Gleichgewichtszustand zum Zeitpunkt  $t = 0$  in einen neuen Gleichgewichtszustand  $t + \Delta t$  überführt. Da die Reaktionskinetik im Fall der Autokatalyse sehr gering ist, wird davon

ausgegangen, dass sich das System zu jedem Zeitpunkt  $t$  in einem Phasengleichgewichtszustand befindet (quasi-stationärer Vorgang), der Superpositionszustand (Phasen- und Reaktionsgleichgewicht) wird allerdings erst nach endlich vielen Zeitschritten erreicht. Um den Zustand des Systems zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  zu erhalten, werden die Reaktionszeitgesetze (Gl. 142 - Gl. 149) simultan integriert, gleichzeitig werden die Phasengleichgewichtsbedingungen und die Massenbilanz (Gl. 124 - Gl. 133) gelöst. Im Gegensatz zum Zeitpunkt  $t = 0$  werden in den Gl. 124 - Gl. 133 allerdings die Feed-Stoffmengen nicht mehr vorgegeben, sondern ergeben sich aus der simultanen Integration der Reaktionszeitgesetze. Dazu werden die Änderungen  $\Delta x_i$  in Änderungen  $\Delta n_i$  umgerechnet werden, für die Komponenten  $i$  in den Phasen I und II ergibt sich dann:

$$n_i^I(t + \Delta t) = n_i^I(t) + \Delta n_i^I \quad \text{Gl. 150}$$

und

$$n_i^{II}(t + \Delta t) = n_i^{II}(t) + \Delta n_i^{II} . \quad \text{Gl. 151}$$

Die Stoffmengen  $n_i^\alpha(t + \Delta t)$  für  $\alpha = I, II$  können anschließend als Feed-Stoffmengen zum Zeitpunkt  $t + \Delta t$  angesehen werden, die Gesamtstoffmenge  $n_{\text{ges}}^F(t = 0)$  bleibt aber erhalten, da Gl. 123 eine stoffmengenerhaltene Reaktion beschreibt  $\sum_i v_i = 0$ :

$$n_i^F(t + \Delta t) = (n_i^I(t) + \Delta n_i^I) + (n_i^{II}(t) + \Delta n_i^{II}). \quad \text{Gl. 152}$$

Die Reaktionszeitgesetze werden in dieser Arbeit mit einem Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung integriert.

Da die Reaktionszeitgesetze (Gl. 142 - Gl. 149) thermodynamisch konsistent über die Aktivitäten formuliert werden, wird nach einer endlichen Anzahl an Integrationszeitschritten, zusätzlich zum Phasen- und Dissoziationsgleichgewicht, das Reaktionsgleichgewicht erreicht, neben den Gl. 124 - Gl. 129 ist dann zusätzlich die Bedingung des Reaktionsgleichgewichts (Gl. 29) in beiden Phasen erfüllt:

$$K^I - \frac{\left(\frac{n_E^I}{n_{\text{ges}}^I}\right) \gamma_E^I \left(T^I, \frac{n_W^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_H^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_{HA}^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_E^I}{n_{\text{ges}}^I}\right) \left(\frac{n_H^I}{n_{\text{ges}}^I}\right) \gamma_H^I \left(T^I, \frac{n_W^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_H^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_{HA}^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_E^I}{n_{\text{ges}}^I}\right)}{\left(\frac{n_W^I}{n_{\text{ges}}^I}\right) \gamma_W^I \left(T^I, \frac{n_W^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_H^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_{HA}^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_E^I}{n_{\text{ges}}^I}\right) \left(\frac{n_{HA}^I}{n_{\text{ges}}^I}\right) \gamma_{HA}^I \left(T^I, \frac{n_W^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_H^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_{HA}^I}{n_{\text{ges}}^I}, \frac{n_E^I}{n_{\text{ges}}^I}\right)} = 0 \quad \text{Gl. 153}$$

und

$$K^{\text{II}} - \frac{\left(\frac{n_{\text{E}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right) \gamma_{\text{E}}^{\text{II}} \left(T^{\text{II}}, \frac{n_{\text{W}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{H}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{HA}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{E}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right) \left(\frac{n_{\text{H}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right) \gamma_{\text{H}}^{\text{II}} \left(T^{\text{II}}, \frac{n_{\text{W}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{H}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{HA}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{E}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right)}{\left(\frac{n_{\text{W}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right) \gamma_{\text{W}}^{\text{II}} \left(T^{\text{II}}, \frac{n_{\text{W}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{H}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{HA}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{E}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right) \left(\frac{n_{\text{HA}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right) \gamma_{\text{HA}}^{\text{II}} \left(T^{\text{II}}, \frac{n_{\text{W}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{H}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{HA}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}, \frac{n_{\text{E}}^{\text{II}}}{n_{\text{ges}}^{\text{II}}}\right)} = 0. \quad \text{Gl. 154}$$

Durch die Annahme eines quasi-stationären Vorgangs wird das Reaktionsgleichgewicht erreicht, indem zeitlich verschiedene Phasengleichgewichtszustände durchlaufen werden. Mit jedem Reaktionszeitschritt und dem darauf folgenden neuen Phasengleichgewichtszustand verringert sich die Freie Enthalpie  $G$  des Systems, bis sie im Superpositionszustand (Überlagerung Phasen-, Dissoziations- und Reaktionsgleichgewicht) im globalen Minimum ist. Da die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterungsreaktion im Fall der Autokatalyse bei Raumtemperatur sehr gering ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Stofftransportgeschwindigkeit, die zum Erreichen der neuen Phasengleichgewichtszustände nach den jeweiligen Reaktionszeitschritten führt, um Größenordnungen höher ist, was die Annahme eines quasi-stationären Vorgangs rechtfertigt.

Annahme 6: Die Stofftransportgeschwindigkeit ist wesentlich höher als die Reaktionsgeschwindigkeit, das Erreichen des Reaktionsgleichgewichts wird deshalb als quasi-stationärer Vorgang behandelt d.h. es werden nur Gleichgewichtszustände durchlaufen.

Weiterhin werden isotherme Zustandsänderungen unterstellt d.h. die Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}h^+$  wird vernachlässigt, es tritt keine Wärmetönung auf. Die Temperatur  $T$  des Systems beträgt  $T = 298,15 \text{ K} = \text{konstant}$ .

Annahme 7: Die Reaktionsenthalpie  $\Delta_{\text{R}}h^+$  wird zu Null angenommen, die Temperatur des Systems ändert sich dadurch zeitlich nicht, sie beträgt  $T = 298,15 \text{ K} = \text{konstant}$ .

### 3.8 Spinodale und kritischer Punkt

Da die Ergebnisse der theoretischen Modellbildung experimentell validiert werden, ist es vorteilhaft die Grenze zwischen instabilen und metastabilen Gebiet zu kennen. Werden Mischungen im instabilen oder metastabilen Bereich angesetzt, bewegt sich das System mit unbekanntem Zeitkonstanten auf den zugehörigen Gleichgewichtszustand zu, diese Zeitkonstanten können sich allerdings im metastabilen und instabilen Bereich um Größenordnungen unterscheiden. Die Grenze zwischen instabilem und metastabilen Gebiet ist durch die Spinodale gegeben. Wird die Freie Enthalpie  $G$  eines binären Systems über dem Molenbruch aufgetragen, entspricht der Wendepunkt der Grenze von metastabilen Gebiet zu

instabilen Gebiet, mathematisch ist der Wendepunkt durch das Verschwinden der zweiten Ableitung gegeben:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = 0. \quad \text{Gl. 155}$$

Die Spinodalbedingung (Gl. 155) unterliegt nicht der Massenbilanz und muss deshalb separat für die, im binären Fall, „linke“ und „rechte“ Grenze des instabilen Gebiets zum metastabilen Gebiet gelöst werden. Der kritische Punkt ist für monodisperse, binäre Systeme gleichzeitig der Extrempunkt der Spinodalkurve d.h. dort verschwindet sowohl die zweite Ableitung als auch die dritte Ableitung der Freien Enthalpie G nach der Konzentration:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x_1^3}\right)_{T,P} = 0. \quad \text{Gl. 156}$$

Die Spinodalbedingung auf quaternäre Systeme angewendet, fordert, dass die Determinante, die die zweiten Ableitungen der Freien Enthalpie G nach den Molenbrüchen  $x_1, x_2, x_3$  enthält, verschwindet:

$$\det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_3}\right)_{T,P} \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3}\right)_{T,P} \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_1}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_2}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2}\right)_{T,P} \end{pmatrix} = 0. \quad \text{Gl. 157}$$

Im Gegensatz zu binären und ternären Systemen, können in quaternären Systemen unendlich viele kritische Punkte existieren, diese bilden die kritische Linie, die die kritischen Punkte der ternären Randsysteme verbindet. Die kritische Linie kann ausgerechnet werden, indem zusätzlich zu Gl. 157 folgende Determinante verschwindet:

$$\det \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial D_1}{\partial x_1}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial D_1}{\partial x_2}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial D_1}{\partial x_3}\right)_{T,P} \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3}\right)_{T,P} \\ \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_1}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_2}\right)_{T,P} & \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2}\right)_{T,P} \end{pmatrix} = 0. \quad \text{Gl. 158}$$

mit

$$\begin{aligned}
D_1 &= \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} \right)_{T,P} \det \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3} \right)_{T,P} \\ \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_2} \right)_{T,P} & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} \right)_{T,P} \end{pmatrix} - \dots \\
&\dots \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_2} \right)_{T,P} \det \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} \right)_{T,P} & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3} \right)_{T,P} \\ \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_1} \right)_{T,P} & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} \right)_{T,P} \end{pmatrix} + \dots \\
&\dots \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_1 \partial x_3} \right)_{T,P} \det \begin{pmatrix} \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_1} \right)_{T,P} & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \\ \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_1} \right)_{T,P} & \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_2} \right)_{T,P} \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{Gl. 159}$$

Die Lösung der Gl. 157 - Gl. 158 erfolgt in dieser Arbeit mit dem mehrdimensionalen Newton-Verfahren, die dort benötigte Inverse der Jacobi-Matrix erfolgt mit dem Gauß-Jordan Algorithmus.



## 4. Experimente

*„Ideen, wie absolute Gewissheit, absolute Genauigkeit, endgültige Wahrheit und so fort, sind Erfindungen der Einbildungskraft und haben in der Wissenschaft nichts zu suchen.“*

Max Born

Der folgende Abschnitt befasst sich mit den experimentellen Methoden die in dieser Arbeit Verwendung finden. Neben der experimentellen Validierung der dynamischen Modellierung, wurden zunächst Flüssig-Flüssig Phasengleichgewichte und die Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Konzentration bei  $T = 298,15$  K der Systeme vermessen, zu denen keine experimentellen Daten in der Literatur verfügbar sind. Im Fall von Phasengleichgewichtsdaten betrifft das das Ternärsystem Wasser + Hexanol + Hexylacetat, im Fall von Grenzflächenspannungen das Binärsystem Wasser + Hexylacetat, die Ternärsysteme Wasser + Hexanol + Essigsäure, Wasser + Hexylacetat + Essigsäure, Wasser + Hexanol + Hexylacetat, sowie das Quaternärsystem Wasser + Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure. Messungen des Flüssig-Flüssig Phasengleichgewichts erfolgten mittels Gaschromatographie, zur Messung der Grenzflächenspannung kam Spinning-Drop Tensiometrie zum Einsatz. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  wurde weiterhin die Temperaturabhängigkeit der isobaren Wärmekapazität von Hexylacetat mittels dynamischer Differenzkalorimetrie vermessen.

### 4.1 Chemikalien

1-Hexanol (CAS: 111-27-3) mit einer Reinheit min. 98 % (g/g, GC) zur Synthese und Essigsäure (CAS: 64-19-7) mit einer Reinheit von 100 % (Ph. Eur., reinst.) wurden von Carl Roth erworben, Hexylacetat (CAS: 142-92-7) mit einer Reinheit von 99 % (g/g, GC) wurde von Sigma Aldrich erworben. Die erhaltenen Stoffe wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Weiterhin wurde bidestilliertes Wasser verwendet. Bevor die zu vermessenden binären, ternären und quaternären Proben angesetzt wurden, wurden die Einwaagen der gekauften Reinstoffe mittels Ultraschallbad Badelin Sonorex RK150 entgast. Um sicherzustellen, dass sich die angesetzten Mischungen im Flüssig-Flüssig Gleichgewicht befinden, wurden die Proben für zwölf Stunden in ein temperiertes Wasserbad gestellt.

### 4.2 Biegeschwinger

Die Dichtemessungen dieser Arbeit werden mit einem Biegeschwinger Anton Paar DMA 38 durchgeführt. Der Biegeschwinger ist als U-Rohr ausgeführt, dessen offene Enden fest

eingespannt sind. Dieser U-Rohr Schwinger wird zu einer ungedämpften Schwingung angeregt, die Entdämpfung wird auf elektromagnetischem Wege realisiert. Grundlegendes Messprinzip dabei ist, dass die Eigenfrequenz des Biegeschwingers von der schwingenden Masse abhängig ist. Die Messzelle des Anton Paar DMA 38 Biegeschwingers hat ein konstantes Volumen von 0,7 Milliliter, die Eigenfrequenz ist dadurch in letzter Konsequenz von der Dichte abhängig,  $m = \rho V$ . Durch die elektromagnetische Entdämpfung kann die mechanische Schwingung in eine Wechselspannung gleicher Frequenz umgewandelt werden, die Periodendauer der Schwingung ist dann mit hoher Auflösung messbar. Die Periodendauer  $T$  steht mit der Dichte des im U-Rohr befindlichen Mediums in folgendem Zusammenhang:

$$\rho = \frac{T^2 - A}{B} \quad \text{Gl. 160}$$

mit den Gerätekonstanten  $A$  und  $B$  des jeweiligen Biegeschwingers. Ihre Werte sind mittels Kalibriermessungen an zwei Substanzen bekannter Dichte  $\rho_1$  und  $\rho_2$  bestimmbar.

### 4.3 Spinning-Drop Tensiometrie

Die Messungen der Grenzflächenspannung zwischen zwei flüssigen Phasen werden in dieser Arbeit mit einem Spinning-Drop Tensiometer SVT 20N von Dataphysics durchgeführt. Die rotierende Kapillare, Außendurchmesser 6.22 Millimeter und Innendurchmesser 4.0 Millimeter, ist während einer Messung vollständig mit der Phase mit der höheren Dichte und einem Tropfen (ca. 1 Mikroliter) der Phase mit der niedrigeren Dichte gefüllt. Wird die Gravitationskraft auf den Tropfen, der mit hoher Geschwindigkeit um seine Längsachse rotiert, vernachlässigt, gibt es zwei maßgebliche Kräfte die auf den Tropfen wirken: die Trägheitskraft und die Grenzflächenkraft. Da die Kapillare mit hoher Geschwindigkeit rotiert, entspricht die Trägheitskraft der Zentrifugalkraft. Durch die Rotation wird der in der Kapillare befindliche Tropfen in Richtung seiner Rotationsachse gestreckt, während die Grenzflächenkraft den Tropfen zu einer Kugel formt, um die Oberfläche zu minimieren. Im Kräftegleichgewicht sind beide Kräfte betragsmäßig gleich groß und die Tropfenform ändert sich nicht mehr. Die Gesamtenergie  $E$  des, um seine Längsachse rotierenden Tropfens, setzt sich aus der Inneren Energie  $U$ , der kinetischen Energie der Rotation  $E_R$  und der Grenzflächenenergie  $E_\sigma$  zusammen:

$$E = U + E_R + E_\sigma . \quad \text{Gl. 161}$$

Die kinetische Energie der Rotation  $E_R$  ist gegeben durch:

$$E_R = \frac{1}{2} I \omega^2 \quad \text{Gl. 162}$$

mit dem Trägheitsmoment  $I$  und der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$ . Da die Form des Tropfens im Gleichgewicht als zylinderförmig angenommen wird, ist das Trägheitsmoment gegeben durch:

$$I = \frac{1}{2} m r^2 \quad \text{Gl. 163}$$

mit der Masse  $m$  und dem Radius des Zylinders  $r$ . Daraus folgt für die Energie der Rotation:

$$E_R = \frac{1}{4} m r^2 \omega^2 = \frac{1}{4} \Delta \rho V r^2 \omega^2. \quad \text{Gl. 164}$$

Die Grenzflächenenergie  $E_\sigma$  ist das Produkt aus Grenzflächenspannung  $\sigma$  und Grenzfläche  $A$ , für einen Zylinder also:

$$E_\sigma = 2\pi r L \sigma = \frac{2V}{r} \sigma. \quad \text{Gl. 165}$$

Die Gesamtenergie des Tropfens ist damit gegeben durch:

$$E = U + \frac{1}{4} \Delta \rho V r^2 \omega^2 + \frac{2V}{r} \sigma. \quad \text{Gl. 166}$$

Im Gleichgewicht ist die Gesamtenergie  $E$  minimiert und ändert sich nicht mehr mit dem Tropfenradius, es ergibt sich:

$$0 = \left( \frac{\partial E}{\partial r} \right)_{\omega, \Delta \rho} = \frac{1}{2} \Delta \rho V r \omega^2 - \frac{2V}{r^2} \sigma \quad \text{Gl. 167}$$

da die Innere Energie  $U$  nicht vom Radius abhängig ist. Umstellen nach der Grenzflächenspannung ergibt die sogenannte Vonnegut-Gleichung<sup>[138]</sup>:

$$\sigma = \frac{1}{4} \Delta \rho r^3 \omega^2. \quad \text{Gl. 168}$$

In Gl. 168 ist die Grenzflächenspannung abhängig von der Dichtedifferenz der beiden flüssigen Phasen  $\Delta \rho$ , dem Tropfenradius  $r$  und der Rotationsgeschwindigkeit  $\omega$ . Die Tropfenform wird computerunterstützt von der Kamera des Spinning-Drop Tensiometers aufgenommen und über die Anzahl der registrierten Pixel in den Tropfenradius umgerechnet, die Rotationsgeschwindigkeit ist über die Drehzahl des Motors einstellbar und die Dichtedifferenz muss im Vorfeld vermessen worden sein. Da in der Energiebilanz (Gl. 161 - Gl. 168) eine zylindrische Tropfenform angenommen wird, muss die Winkelgeschwindigkeit bzw. Rotationsgeschwindigkeit immer so eingestellt werden, dass das Verhältnis von Tropfenlänge  $L$  zu Tropfenradius  $r$  mindestens vier beträgt:  $L/r \geq 4$ . Ist dieses Verhältnis für bestimmte Systeme nicht realisierbar, muss die Krümmung der Grenzfläche an den Zylinderenden über

die Young-La-Place Gleichung berücksichtigt werden. Der Ausdruck von Vonnegut wird dann über einen Reduktionsfaktor  $n$  korrigiert, der berücksichtigt, dass der Zylinderradius immer kleiner als der ursprüngliche Radius der Kugel ist, wenn die externe Zentrifugalkraft abwesend ist. Der generalisierte Young-La-Place Ausdruck <sup>[139]</sup> ist:

$$\sigma = \frac{n}{2-n} (n-1)^2 \Delta \rho r^3 \omega^2. \quad \text{Gl. 169}$$

Für einen Reduktionsfaktor  $n \approx 1,3478$  wird der generalisierte Young-La-Place Ausdruck zur Vonnegut Gleichung.

#### 4.4 Gaschromatographie

Messungen der Flüssigphasenkonzentrationen, genauer gesagt des Massenbruches  $w_i$ , werden in dieser Arbeit mittels des Gaschromatographen Agilent 6890 Autosampler durchgeführt. Dabei wird eine Kapillarsäule Hewlett Packard INNOWax® zusammen mit einem Split-Injektor, einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor und einem Flammenionisationsdetektor eingesetzt. Der Front-Injektor hat ein Injektionsvolumen von 1 Mikroliter. Der Split-Injektor arbeitet bei einer Temperatur von 493 K, einem Druck von 0,365 bar und einem Split-Verhältnis von 20:1 mit dem Trägergas Helium, der Gesamtvolumenstrom beträgt 30,8 ml/min. Die Kapillarsäule hat eine Länge von 30 Meter, einen Innendurchmesser von 0,35 Millimeter, eine Filmdicke von 0,5 Mikrometer und arbeitet bei einem konstanten Druck von 0,365 bar, einer konstanten Temperatur im Inneren des Ofens von 403 K und einem Volumenstrom von 0,7 ml/min. Die Laufzeit beträgt 16 Minuten.

Der Flammenionisationsdetektor (FI-Detektor) arbeitet bei einer Temperatur von 513 K mit einem Heliumvolumenstrom von 40 ml/min, einem Luftvolumenstrom von 450 ml/min und einem Helium Spülgasvolumenstrom von 20 ml/min. Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (TC-Detektor) arbeitet ebenfalls bei einer Temperatur von 513 K, einem Referenzvolumenstrom von 20 ml/min und einem Helium Spülgasvolumenstrom von 6,3 ml/min. Die rechnergestützte Aufnahme und Auswertung der Analysedaten erfolgt mit der HP-GC-ChemStation <sup>[140]</sup> Software. Alle vermessenen Proben werden mit dem FI-Detektor und dem TC-Detektor untersucht, allerdings ist der FI-Detektor dem TC-Detektor im Bereich Sensitivität, Auflösung und Linearität überlegen. Analyten die keine Kohlenwasserstoffverbindungen aufweisen (z.B. Wasser) sind allerdings nicht mit einem FI-Detektor detektierbar, während der TC-Detektor universelle Detektion ermöglicht. Da die Gaschromatographie keine absolute Messmethode ist, muss eine Kalibrierung vorgenommen werden, die die integrierte Peak-Fläche  $IPA_i$  (Integrated Peak Area) der aufgenommenen Chromatogramme mit dem Massenbruch  $w_i$  des Analyten verbindet. Zu diesem Zweck werden zunächst vier Proben mit bekannter Konzentration doppelt

(identische Einwaagekonzentrationen) vermessen, für weitere Rechnungen wird dann der Mittelwert der integrierten Peak-Fläche verwendet. Die Ergebnisse der Kalibrierung für Hexylacetat, 1-Hexanol und Wasser sind in Anhang A1 gegeben.

#### 4.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Messungen der spezifischen, isobaren Wärmekapazität  $c_p$  werden in dieser Arbeit mittels dem dynamischen Differenzkalorimeter MicroDSC7 Evo durchgeführt. Während der Messung wird der Probe und einer Referenzsubstanz ein Wärmestrom  $\dot{Q}$  zugeführt und die Temperatur über der Zeit gemessen. Da die Probe und die Referenzsubstanz verschiedene spezifische, isobare Wärmekapazitäten besitzen, unterscheidet sich ebenso der benötigte Wärmestrom um die Temperatur beider Substanzen um 1 Kelvin zu erhöhen. Allerdings versucht die Regeleinheit des DSC die Temperatur der Probe und der Referenzsubstanz identisch zu halten, indem die zugeführte Wärme variiert wird. Aus dieser Information, die Differenz der zugeführten Wärmeströme um beide Proben auf gleicher Temperatur zu halten, kann die spezifische, isobare Wärmekapazität ermittelt werden, wenn die spezifische Wärme der Referenzsubstanz bekannt ist. Während der Messungen im Temperaturbereich 20 °C - 100 °C, wird die Temperatur der Probe (1 ml) und der Referenzsubstanz mit einer Heiz-/Kühlrate von  $\pm 0.1$  K/min verändert. Für ganzzahlige Werte der Temperatur (21°C, 22°C, etc.) wird die Temperatur für 600 s konstant gehalten und die spezifische, isobare Wärmekapazität aufgenommen. Für weitere Rechnungen wird dann der Mittelwert aus Aufheizvorgang und Abkühlvorgang verwendet.

## 5. Ergebnisse und Diskussion

*„Die Wahrheit triumphiert nie, ihre Gegner sterben nur aus.“*

Max Planck

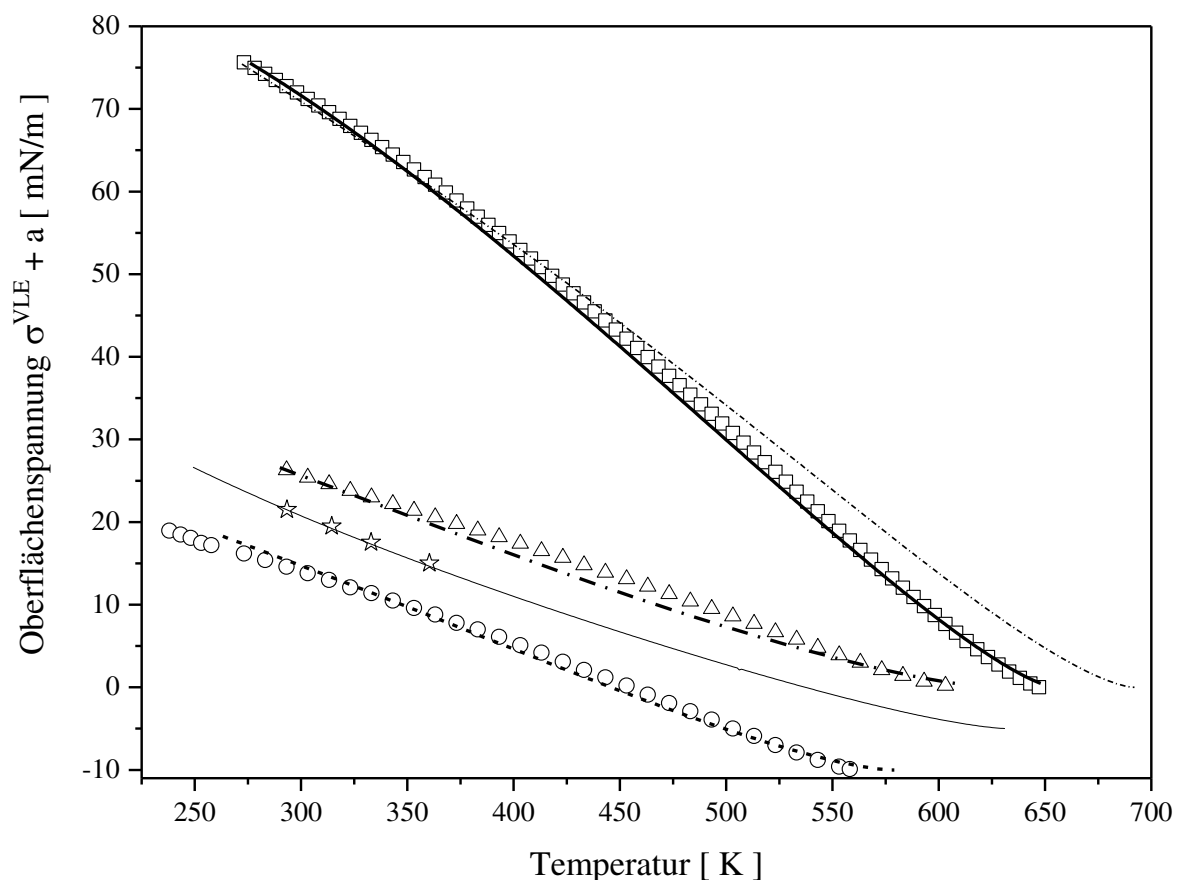
### 5.1 Phasengleichgewicht und Grenzflächeneigenschaften

#### 5.1.1 Reine Stoffe

Die in Kapitel 3.5 vorgestellte Dichtegradiententheorie liefert einen Ausdruck für die Freie Energie bzw. Freie Enthalpie inhomogener Systeme, das inhomogene System ist hier die Grenzschicht. Zusätzlich muss die Freie Energie bzw. Freie Enthalpie des homogenen Systems, also der Bulk Phasen, beschrieben werden, deshalb muss zur konkreten Berechnung von Grenzflächeneigenschaften die Dichtegradiententheorie mit einer Zustandsgleichung oder einem  $G^E$ -Modell kombiniert werden. Betrachtet man die Grenzflächeneigenschaften von reinen Stoffen, ändert sich innerhalb der, eindimensional angenommenen, Grenzschicht als einzige Variable die Dichte, deshalb ist in diesem Fall nur die Kombination mit einer Zustandsgleichung möglich, in dieser Arbeit wird dafür die PC-SAFT Zustandsgleichung verwendet. Der in der Dichtegradiententheorie auftauchende Einflussparameter  $\kappa_i$  wird dabei an einen experimentellen Wert der Oberflächenspannung angepasst, alternativ kann er über eine Ortsintegration des zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentials (Gl. 96) erhalten werden. Beide Herangehensweisen werden in dieser Arbeit verfolgt. In Abbildung 3 ist die berechnete Oberflächenspannung von Essigsäure, 1-Hexanol, Hexylacetat und Wasser vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur (Wasser <sup>[141]</sup>, 1-Hexanol <sup>[142]</sup>, Hexylacetat <sup>[143]</sup>, Essigsäure <sup>[144]</sup>) dargestellt. Die verwendeten Reinstoffparameter der PC-SAFT Zustandsgleichung sind der Literatur (Wasser 2B <sup>[113]</sup>, Essigsäure <sup>[113]</sup>, 1-Hexanol <sup>[113]</sup>, Wasser 4C <sup>[145]</sup>, Hexylacetat <sup>[146]</sup>) entnommen und in Anhang A2, Tabelle 1 gegeben. Der Einflussparameter  $\kappa_i$  wurde für 1-Hexanol, Hexylacetat und Essigsäure im Rahmen dieser Arbeit selber angepasst, für Wasser 2B und Wasser 4C dagegen der Literatur <sup>[145]</sup> entnommen. Die Werte der Einflussparameter  $\kappa_i$  sind im Anhang A2, Tabelle 2 gegeben. Die assoziative Wechselwirkung innerhalb der PC-SAFT Theorie wird für 1-Hexanol und Essigsäure mit dem Assoziationsschema 2B beschrieben, für Wasser wird das Schema 2B sowie 4C verwendet, im Fall von Hexylacetat wird, wegen seines unpolaren Charakters, auf einen Beitrag zur Freien Energie aufgrund von Assoziation verzichtet. In Abbildung 3 ist zu erkennen, dass der sigmoidale Verlauf der Oberflächenspannung von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur mit dem Assoziationsschema 4C zufriedenstellend

wiedergegeben werden kann, das Assoziationsschema 2B zeigt deutliche Abweichungen im Vergleich zu den experimentellen Daten.

Abbildung 3. Vergleich der mit der PC-SAFT Zustandsgleichung berechneten Oberflächenspannung (Wasser Assoziationsschema 2B: kurz gestrichelte-gepunktete Linie, Wasser Assoziationsschema 4C: dicke, durchgezogene Linie, 1-Hexanol: lang gestrichelte-gepunktete Linie, Hexylacetat: dünne, durchgezogene Linie, Essigsäure: gestrichelte Linie) des VLE's der Reinstoffe mit experimentellen Daten aus der Literatur (Vierecke: Wasser <sup>[141]</sup>, Dreiecke: Hexanol <sup>[142]</sup>, Sterne: Hexylacetat <sup>[143]</sup>, Kreise: Essigsäure <sup>[144]</sup>). Zur besseren Unterscheidbarkeit der betrachteten Stoffe sind berechnete und experimentelle Werte um den Faktor  $a$  verschoben, Wasser:  $a = 0$  mN/m, 1-Hexanol:  $a = 0$  mN/m, Hexylacetate:  $a = -5$  mN/m, Essigsäure:  $a = -10$  mN/m.



Clark et al. <sup>[147]</sup> zeigen ebenfalls exemplarisch anhand der SAFT-VR Zustandsgleichung, dass das Phasenverhalten, kalorische Eigenschaften, sowie die Oberflächenspannung von Wasser quantitativ am besten beschrieben wird, wenn dem Wassermolekül vier Assoziationsstellen zugeordnet werden. Sie kommen weiterhin zu dem Schluss <sup>[147]</sup>, dass Parametersätze, die wesentlich höhere Werte der Assoziationswechselwirkungsenergie  $\epsilon^{AB}$  im Vergleich zur Dispersionswechselwirkungsenergie  $\epsilon$  aufweisen, eine physikalisch fundierte Beschreibung der Assoziation von Wasser liefert. Mit Parametersätzen die diesem Kriterium unterliegen, welches im Fall von Wasser zutreffend sein muss, stimmt der Assoziationsgrad (Anteil der Donor- und Akzeptorgruppen die nicht an der Assoziation teilnehmen) am besten mit experimentellen

Messungen <sup>[148]</sup>, die über IR-Spektroskopie erhalten werden, überein. In dieser Arbeit wird Wasser, neben dem Assoziationsschema 4C, zusätzlich mit dem Assoziationsschema 2B beschrieben, da die „richtige“ Wahl des Assoziationsschemas für den reinen Stoff, keine generelle Aussage über die „richtige Wahl“ in einer Mischung, mit weiteren assoziierenden Komponenten, treffen kann. Zu diesem Schluss kommen auch Liang et al. <sup>[149]</sup>.

Weiterhin sieht man Abbildung 3, dass im Falle von 1-Hexanol, Hexylacetat und Essigsäure die berechnete Oberflächenspannung über den gesamten Temperaturbereich sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmt. Der Einflussparameter  $\kappa_i$  wurde jeweils an den Messwert der Oberflächenspannung bei  $T = 298,15$  K angepasst. Alternativ kann der Wert des Einflussparameters  $\kappa_i$  über die Ortsintegration des zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentials nach Gl. 96 erfolgen. Wird für das zugrundeliegende Wechselwirkungspotential  $u_{ij}$  in Gl. 96 das Lennard-Jones Potential angenommen, folgt aus der Integration der Gl. 96 für den Einflussparameter  $\kappa_i$ :

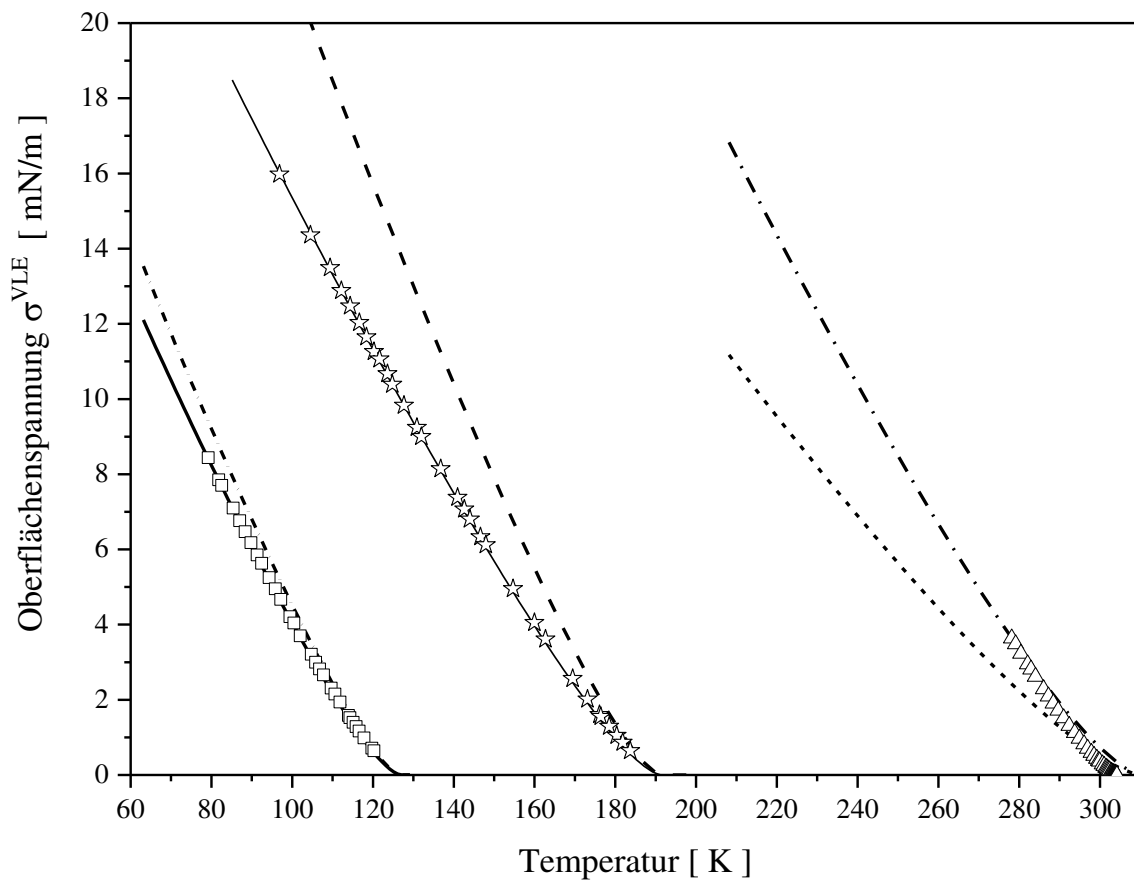
$$\kappa_i^{\text{LJ}} = \frac{48}{21} \pi \varepsilon_i \sigma_i^5. \quad \text{Gl. 170}$$

Hier hängt  $\kappa_i$  nur von den beiden Parametern ab, die das Lennard-Jones Wechselwirkungspotential beschreiben, dem Hartkugelradius  $\sigma_i$  und der Wechselwirkungsenergie  $\varepsilon_i$  beim Gleichgewichtsabstand. Da der anziehende Teil des Lennard-Jones Potential streng genommen nur die Dispersionswechselwirkung beschreibt, wird diese Vorgehensweise zunächst an Molekülen mit unpolaren Charakter, Stickstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid, getestet. Für die benötigten Werte von  $\sigma_i$  und  $\varepsilon_i$  werden vereinfachend die Reinstoffparameter der PC-SAFT Zustandsgleichung verwendet, diese werden der Literatur entnommen (Stickstoff <sup>[112]</sup>, Methan <sup>[112]</sup>, Kohlenstoffdioxid <sup>[112]</sup>) und sind im Anhang A2, Tabelle 1 gegeben. Streng genommen ist diese Vereinfachung im Allgemeinen nicht zulässig, da das angenommene Wechselwirkungspotential der Dispersion innerhalb der PC-SAFT Theorie ein modifiziertes Square-Well Potential ist <sup>[112]</sup>. Die nach Gl. 170 vorhergesagten Werte des Einflussparameters  $\kappa_i$  sind im Anhang A2, Tabelle 3 gegeben; dort gegenübergestellt sind die Werte des Einflussparameters  $\kappa_i$  die erhalten werden, wenn  $\kappa_i$  an einen experimentellen Wert der Oberflächenspannung angepasst wird, diese sind für Stickstoff und Methan im Rahmen dieser Arbeit angepasst worden, im Fall von Kohlenstoffdioxid der Literatur <sup>[150]</sup> entnommen. In Abbildung 4 sind die, mit der PC-SAFT Zustandsgleichung in Kombination mit der DGT, berechneten Oberflächenspannungen für Stickstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid, einmal mit vorausgesagtem Wert des Einflussparameter  $\kappa_i$ , einmal mit angepasstem Wert des



Einflussparameter  $\kappa_i$  im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur (Stickstoff <sup>[151]</sup>, Methan <sup>[151]</sup>, Kohlenstoffdioxid <sup>[151]</sup>) zu sehen.

Abbildung 4. Vergleich der berechneten Oberflächenspannungen mit der PC-SAFT Zustandsgleichung für Stickstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid mit vorhergesagtem Einflussparameter  $\kappa_i$  (Stickstoff: kurz gestrichelte-gepunktete Linie, Methan: lang gestrichelte Linie, Kohlenstoffdioxid: kurz, gestrichelte Linie) und angepasstem Einflussparameter  $\kappa_i$  (Stickstoff: fette, durchgezogene Linie, Methan: dünne, durchgezogene Linie, Kohlenstoffdioxid: lang gestrichelte, gepunktete Linie) im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur (Vierecke: Stickstoff <sup>[151]</sup>, Sterne: Methan <sup>[151]</sup>, Dreiecke: Kohlenstoffdioxid <sup>[151]</sup>).



Mit angepasstem Einflussparameter  $\kappa_i$  werden die Oberflächenspannungen als Funktion der Temperatur für Stickstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid in hervorragender Übereinstimmung mit den experimentellen Daten wiedergegeben, wird der Einflussparameter  $\kappa_i$  über das zwischenmolekulare Wechselwirkungspotential vorhergesagt liegt nur noch, besonders in der Nähe des Tripelpunktes, qualitative Übereinstimmung vor. Für Kohlenstoffdioxid sind die Abweichungen zum Experiment über den gesamten Temperaturbereich deutlich zu erkennen (Abbildung 4).

Graham et al. <sup>[152]</sup> haben für Kohlenstoffdioxid ein Quadrupolmoment von  $13,4 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2$  gemessen, woraus ersichtlich wird, dass Kohlenstoffdioxidmoleküle nicht nur dispersive

Wechselwirkungen ausbilden und deshalb die Beschreibung der Wechselwirkung durch das Lennard-Jones Potential unzureichend ist. Für Stickstoff berichten Graham et al. <sup>[152]</sup> dagegen einen experimentellen Wert des Quadrupolmoments von nur  $4,72 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2$ , der vorausgesagte Wert des Einflussparameters  $\kappa_i$  liegt deshalb auch deutlich näher am Wert, der durch Anpassung erhalten wird (Anhang A2, Tabelle 3). Durch die Vorhersage des Einflussparameters  $\kappa_i$  wird die Größenordnung des angepassten Wertes in allen drei Fällen getroffen, allerdings steigt die Abweichung, der im nächsten Schritt berechneten Oberflächenspannung im Vergleich mit experimentellen Daten, mit steigender Polarität der Stoffe. Daher ist für stark assoziierende Stoffe (z.B. Wasser) mit noch größeren Abweichungen zu rechnen. Angesichts der Tatsache, dass experimentelle Oberflächenspannungen für die meisten Reinstoffe verfügbar sind und der Einflussparameter  $\kappa_i$  deshalb mit vertretbarem Aufwand angepasst werden kann, stellt die reine Vorhersage der Oberflächenspannung ein nützliches theoretisches Mittel dar, soll hier aber nicht weiter verfolgt werden.

### 5.1.2 Binäre Mischungen

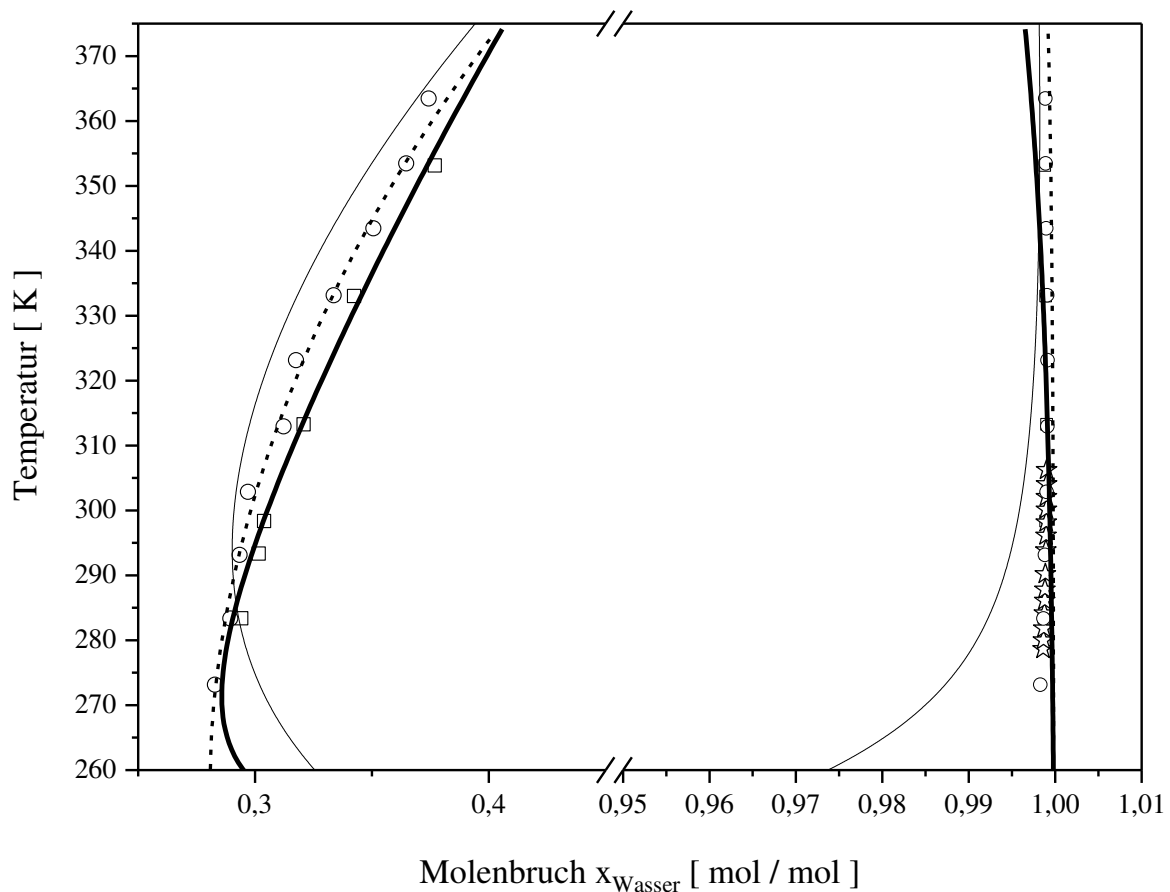
Im nächsten Schritt werden die Grenzflächeneigenschaften der binären Randsysteme im quaternären Reaktivgemisch (1-Hexanol, Essigsäure, Hexylacetate und Wasser) untersucht, die bei  $T = 298,15 \text{ K}$  eine Flüssig-Flüssig Entmischung zeigen. Wasser + 1-Hexanol und Wasser + Hexylacetat bilden bei Raumtemperatur ein LLE, während die restlichen, binären Randsysteme bei Raumtemperatur ein VLE bilden. Das VLE ist nicht Gegenstand dieser Arbeit und wird an dieser Stelle nicht weiter untersucht.

Im binären Fall treten in der Grenzschicht, im Gegensatz zu den Reinstoffen, nicht nur Gradienten der Dichte auf, sondern ebenfalls Gradienten der Konzentration der beiden Komponenten. Die Konzentration ist, im Gegensatz zur Dichte, mit einem  $G^E$ -Modell zugänglich, sodass in den binären Mischungen die Grenzflächeneigenschaften mit einer Zustandsgleichung (PC-SAFT), sowie einem  $G^E$ -Modell (NRTL) in Kombination mit der DGT bzw. inkDGT berechnet werden. Die Parameter des NRTL-Modells der sechs binären Randsysteme im System Wasser, Hexanol, Hexylacetat und Essigsäure sind von Schmitt et al. <sup>[153], [154]</sup> übernommen. Schmitt et al. <sup>[153], [154]</sup> passen die Parameter der binären Randsysteme Wasser + 1-Hexanol und Wasser + Hexylacetat an Flüssig-Flüssig Gleichgewichtsdaten, für die restlichen, binären Randsysteme an Flüssig-Dampf Gleichgewichtsdaten an, bei der Parameteranpassung werden experimentelle Daten aus der Literatur sowie eigene Messdaten verwendet. Für detailliertere Informationen zu den zur Anpassung verwendeten Daten und zur mathematischen Anpassungsprozedur siehe Schmitt <sup>[155]</sup>. Die verwendeten Parameter der sechs binären Randsysteme sind im Anhang A3, Tabelle 4 und Tabelle 5 gegeben.

### 5.1.2.1 Wasser + 1-Hexanol

In Abbildung 5 ist das berechnete LLE des binären System Wasser + 1-Hexanol im Temperatur-Molenbruch Diagramm bei einem Druck von  $P = 1,013$  bar im Vergleich zu drei experimentellen Datensätzen aus der Literatur<sup>[154], [156], [157]</sup> dargestellt. Zur Berechnung werden das NRTL  $G^E$ -Modell sowie die PC-SAFT Zustandsgleichung benutzt, die verwendeten Reinstoffparameter der PC-SAFT Zustandsgleichung sind im Anhang A2, Tabelle 1, die verwendeten Binärparameter des NRTL-Modells im Anhang A3, Tabelle 4 gegeben.

Abbildung 5. Berechnetes Temperatur-Molenbruch Diagramm des binären System Wasser + 1-Hexanol bei  $P = 1,013$  bar (dicke, durchgezogene Linie: NRTL, gestrichelte Linie: PC-SAFT EOS (2B-2B), dünne, durchgezogene Linie: PC-SAFT EOS 4C-2B) im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur (Vierecke<sup>[154]</sup>, Kreise<sup>[156]</sup>, Sterne<sup>[157]</sup>).



Weiterhin wird eine quadratische Temperaturabhängigkeit des binären Wechselwirkungsparameters  $k_{ij}$  in Gl. 62 angenommen, für das Binärsystem Wasser + 1-Hexanol mit den Assoziationsschemata 2B-2B lautet dieser:

$$k_{ij} = 2,536 \cdot 10^{-6} T^2 + 1,946 \cdot 10^{-3} T - 0,3361 \quad \text{Gl. 171}$$

und bei Wahl der Assoziationsschemata 4C-2B:

$$k_{ij} = -2,366 * 10^{-6} T^2 + 2,193 * 10^{-3} T - 0,5471 . \quad \text{Gl. 172}$$

Um die quadratische Temperaturabhängigkeit zu beschreiben, wurde  $k_{ij}$  an drei Datenpunkte der wasserarmen Phase ( $T = 273,15 \text{ K}$ ,  $T = 293,15 \text{ K}$  und  $T = 333,15 \text{ K}$ ) des Datensatzes von Stephenson et al. <sup>[156]</sup> angepasst, dies ist im System Wasser + 1-Hexanol notwendig um die Krümmung der Binodalen der wasserarmen Phase quantitativ beschreiben zu können.

In Abbildung 5 ist zu erkennen, dass das NRTL-Modell und die PC-SAFT EOS (2B-2B) die experimentellen Daten mit hoher Genauigkeit wiedergeben, wohingegen die PC-SAFT EOS (4C-2B) stärkere Abweichungen zu den experimentellen Daten, sowohl in der wasserreichen als auch in der alkoholreichen Phase, zeigt. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass Wasser in Mischungen, mit anderen, assoziierenden Komponenten wie Alkoholen, besser mit zwei als mit vier Assoziationsplätzen pro Molekül beschrieben werden kann. Assoziiert beispielsweise ein freies Elektronenpaar des Sauerstoffatoms von Wasser mit dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe des Alkohols, ist es denkbar, dass sterische Effekte verhindern, dass das andere, freie Elektronenpaar des Sauerstoffatoms noch an assoziativen Bindungen teilnehmen kann. Der lange Kohlenwasserstoffrest des 1-Hexanol Moleküls könnte diese Assoziationsstelle „abschirmen“, wodurch die Anzahl an Assoziationsplätzen in der Mischung stark abnimmt und deshalb die Beschreibung über das Schema 2B bessere Ergebnisse liefert als das Schema 4C. Die Wahl der verschiedenen Assoziationsschemata zur Beschreibung der Assoziation von Wasser als Reinstoff und in Mischungen ist Gegenstand aktueller Diskussion <sup>[158], [159], [160], [161], [162], [163], [164]</sup>. Zur Beschreibung der Löslichkeiten in binären Mischungen, bestehend aus Wasser und Kohlenwasserstoffen, kommt Kleiner <sup>[158]</sup> zum dem Schluss, dass nur das Assoziationsschema 4C eine fundierte Beschreibung ermöglicht. Zu diesem Schluss kommen auch Haarmann et al. <sup>[159]</sup>. Solms et al. <sup>[160]</sup> berichten, dass spektroskopische Daten, beispielsweise der Anteil der Donor- und Akzeptorgruppen die nicht an einer Assoziation teilnehmen, ebenfalls am besten mit dem Assoziationsschema 4C für Wasser beschrieben werden können. Ob spektroskopische Daten im Rahmen der Parameteranpassung Verwendung finden sollten, ist ebenfalls Gegenstand aktueller Diskussion <sup>[161], [162]</sup>. Für wässrige Lösungen die Kohlenstoffdioxid oder Stickstoff enthalten, kommen Aparicio-Martinez et al. <sup>[163]</sup> hingegen zu dem Schluss, dass das Assoziationsschema 3B am besten geeignet ist. Fouad et al. <sup>[164]</sup> schlagen für binäre Wasser-Alkohol Mischungen vor, dass zwischen verschiedenen Assoziationsschemata, in Abhängigkeit der Wasserkonzentration, gewechselt werden sollte. Eine abschließende Beantwortung zur richtigen Wahl des Assoziationsschemas für Wasser ist

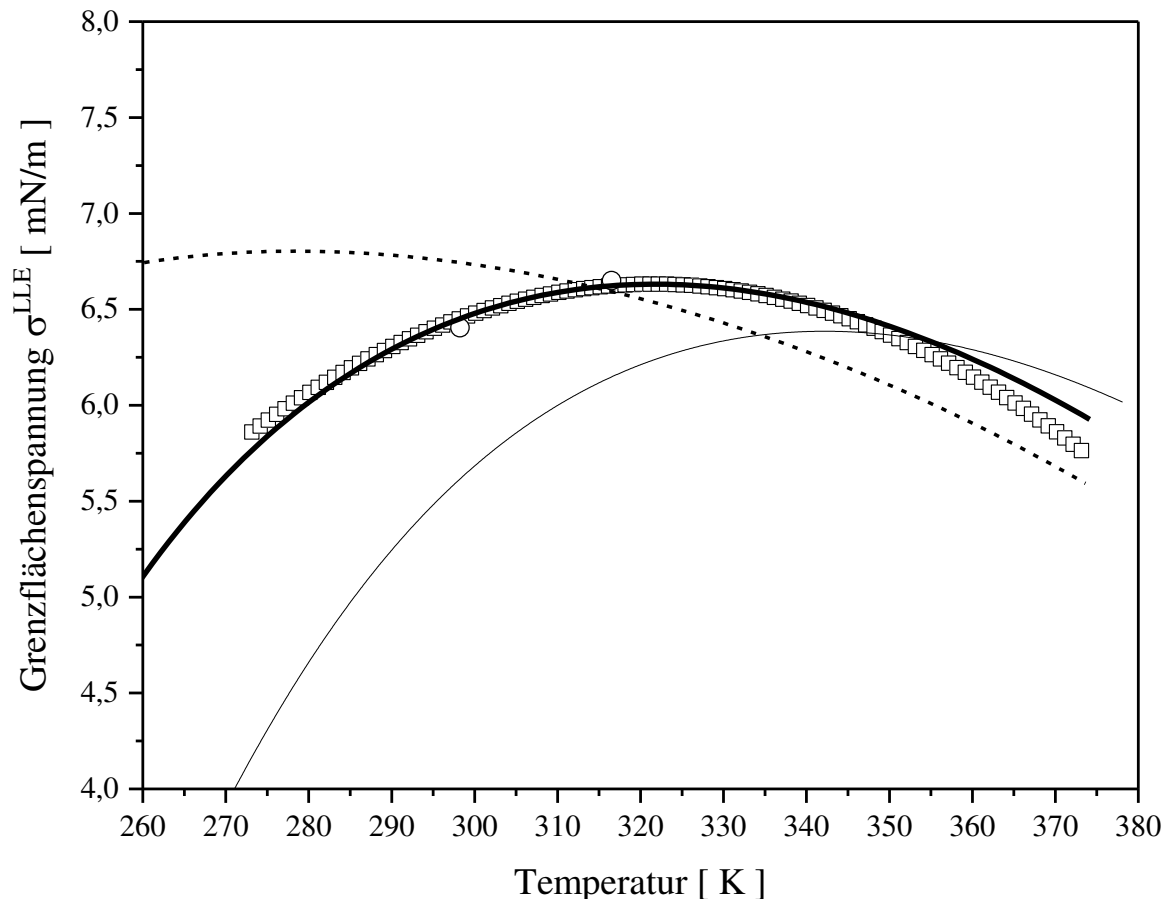
gegenwärtig nicht möglich.

Weiterhin ist in Abbildung 5 zu erkennen, dass die Löslichkeit des Alkohols in der wasserreichen Phase sehr gering ist und kaum von der Temperatur abhängt, wohingegen die Löslichkeit von Wasser in der alkoholreichen Phase mit der Temperatur deutlich zunimmt. Die geringe Löslichkeit des Alkohols in der wasserreichen Phase resultiert aus dem stark unpolaren Charakter des Kohlenstoffrests von 1-Hexanol, allerdings kann die Hydroxylgruppe des Alkohols Wasserstoffbrücken mit Wasser ausbilden, was zum stark nicht-idealen Verhalten im binären System Wasser + 1-Hexanol beiträgt. Das stark nicht-ideale Verhalten zeigt sich ebenfalls, wenn das System Wasser + 1-Hexanol mittels der Gruppenbeitragsmethode UNIFAC vorhergesagt wird: Magnussen et al. <sup>[165]</sup> berichten, dass die Konzentration des Alkohols in der wasserarmen Phase vom UNIFAC-Modell deutlich überschätzt wird, die Löslichkeit des Alkohols in der wasserreichen Phase wird dagegen um knapp eine Zehnerpotenz unterschätzt.

Ausgehend vom berechneten Phasengleichgewicht wird im nächsten Schritt die Grenzflächenspannung im binären LLE Wasser + 1-Hexanol untersucht, dazu müssen die Einflussparameter  $\kappa_i$  bekannt sein. Wird die PC-SAFT EOS mit der DGT kombiniert, könnten prinzipiell die, an die Oberflächenspannung der Reinstoffe angepassten, Einflussparameter  $\kappa_i$  für Wasser und 1-Hexanol verwendet werden (Anhang A2, Tabelle 2). Um eine verbesserte Beschreibung der Grenzflächenspannung zu erhalten, wird der Einflussparameter  $\kappa_i$  für Wasser in der Mischung Wasser + 1-Hexanol neu festgelegt, im Fall des Assoziationsschemas 2B auf  $\kappa_{\text{Wasser}}^{2B} = 1,473 * 10^{-20} \text{ Jm}^5 \text{ mol}^{-2}$  und im Fall des Assoziationsschemas 4C auf  $\kappa_{\text{Wasser}}^{4C} = 1,356 * 10^{-20} \text{ Jm}^5 \text{ mol}^{-2}$ . Erfolgt die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften durch die Kombination des NRTL-Modells mit der inkDGT muss der Einflussparameter  $\kappa_{i,j}$  an einen experimentellen Wert der Grenzflächenspannung des binären Systems angepasst werden, da die Eigenschaften der Reinstoffe nicht zugänglich sind. In Abbildung 6 ist die mit beiden Modellen (NRTL + inkDGT und PC-SAFT EOS + DGT) berechnete Grenzflächenspannung im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur <sup>[166]</sup>, sowie eigenen Messungen, dargestellt. Villers et al. <sup>[166]</sup> geben allerdings nicht die ursprünglichen Messdaten an, sondern die Koeffizienten eines an die Messwerte angepassten Polynoms 2. Grades. Die Grenzflächenspannungen bei  $T = 298,15 \text{ K}$  und  $T = 318,15 \text{ K}$  <sup>[166]</sup> werden durch eigene Messungen validiert, dazu wurden pro Temperatur vier Proben mittels Spinning-Drop Tensiometers vermessen, der Mittelwert der Messungen ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Messdaten befinden sich im Anhang A4, Tabelle 6 und Tabelle 7. Die vierfache Wiederholung

der Messung dient in erster Linie zur Bestimmung der Standardabweichung des Spinning-Drop Tensiometers, diese beträgt  $\pm 0.05 \text{ mNm}^{-1}$ .

Abbildung 6. Berechnete Grenzflächenspannung im binären System Wasser + 1-Hexanol bei  $P = 1,013 \text{ bar}$  (dicke durchgezogene Linie: NRTL + inkDGT, gestrichelte Linie: PC-SAFT EOS 2B-2B + DGT, dünne, durchgezogene Linie: PC-SAFT EOS 4C-2B + DGT) im Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur (Vierecke <sup>[166]</sup>) und eigene Messungen (Kreise).



Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, stimmen die eigenen Messungen für beide Temperaturen sehr genau mit den Literaturdaten <sup>[166]</sup> überein, im nächsten Schritt werden die Messpunkte für beide Temperaturen,  $T = 298,15 \text{ K}$  und  $T = 318,15 \text{ K}$ , dazu verwendet den Einflussparameter  $\kappa_{i,j}$  für die Modellierung NRTL + inkDGT anzupassen, anschließend wird eine lineare Temperaturabhängigkeit von  $\kappa_{i,j}$  angenommen und es ergibt sich:

$$\kappa_{i,j} [\text{Jmolm}^{-4}] = [1,058 * 10^{-3} T + 0,066] * 10^{-7}. \quad \text{Gl. 173}$$

Wie in Abbildung 6 zu erkennen ist, gibt die Kombination von NRTL + inkDGT die Grenzflächenspannung im binären System Wasser + 1-Hexanol über den gesamten Temperaturbereich ausgezeichnet wieder, das temperaturabhängige Maximum der Grenzflächenspannung wird ebenfalls hervorragend getroffen. Die Vorhersage mittels der PC-

SAFT EOS 2B-2B + DGT stimmt für hohe Temperaturen, in der Nähe des kritischen Punktes, gut mit den experimentellen Daten überein, für tiefere Temperaturen fällt allerdings die Grenzflächenspannung nur unwesentlich ab, was im Widerspruch zum Experiment steht. Das temperaturabhängige Maximum in der Grenzflächenspannung ist im Vergleich zu den experimentellen Daten deutlich zu tieferen Temperaturen verschoben. Wird die PC-SAFT EOS + DGT mit den Assoziationsschemata 4C+2B verwendet, liegt nur noch qualitative Übereinstimmung vor, die Abweichungen zum Experiment sind über den gesamten Temperaturbereich deutlich zu erkennen (Abbildung 6), das temperaturabhängige Maximum wird bei zu hohen Temperaturen vorhergesagt. Da die Wahl der Assoziationsschemata 4C-2B bei der Beschreibung des LLE's schon deutlichere Abweichungen im Vergleich zur Wahl der Assoziationsschemata 2B-2B gezeigt hat (Abbildung 5), fällt die im nächsten Schritt berechnete Modellierung der Grenzflächenspannung ebenfalls schlechter aus. Die viel zu niedrig berechnete Grenzflächenspannung bei tiefen Temperaturen im Fall der Schemata 4C-2B resultiert beispielsweise direkt aus der Unterschätzung der Konodenlänge bei tiefen Temperaturen (Abbildung 5).

### 5.1.2.2 Wasser + Hexylacetat

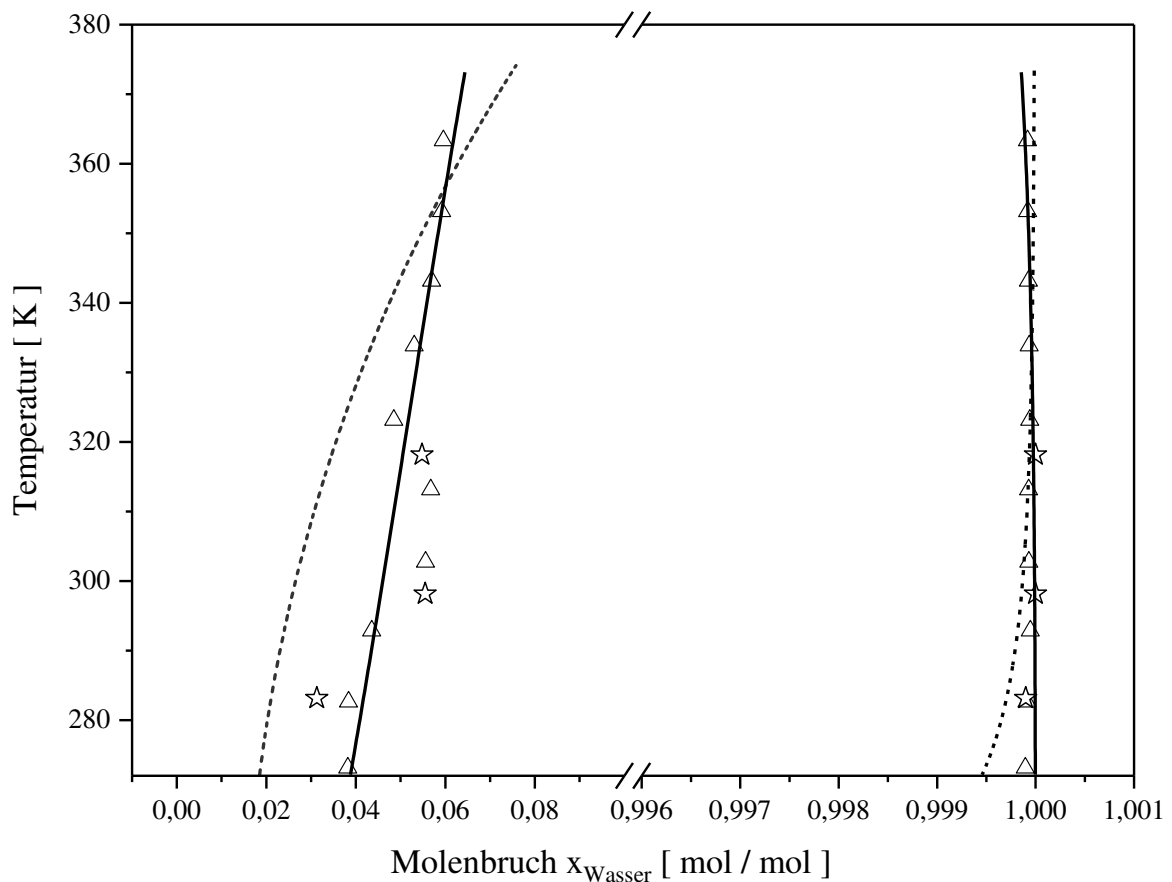
In Abbildung 7 ist das berechnete LLE des binären System Wasser + Hexylacetat im Temperatur-Molenbruch Diagramm bei einem Druck von  $P = 1,013$  bar im Vergleich zu zwei experimentellen Datensätzen aus der Literatur <sup>[154], [167]</sup> dargestellt. Die Modellierung erfolgt mit dem NRTL Modell, sowie der PC-SAFT Zustandsgleichung. Die verwendeten Reinstoffparameter der PC-SAFT EOS sind im Anhang A2, Tabelle 1, die verwendeten Binärparameter des NRTL-Modells im Anhang A3, Tabelle 5 gegeben. Zur Beschreibung der binären Mischung Wasser + Hexylacetat mittels PC-SAFT EOS wird Wasser mit dem Assoziationsschema 2B beschrieben, Hexylacetat wird als nicht assoziierend betrachtet. Um eine quantitative Beschreibung des LLE's mit der PC-SAFT EOS zu gewährleisten, wird im binären System Wasser + Hexylacetat eine lineare Temperaturabhängigkeit des binären Wechselwirkungsparameters  $k_{ij}$  angenommen. Dazu werden zwei Datenpunkte ( $T = 298,15$  K und  $T = 318,15$  K) der wasserreichen Phase aus dem Datensatz von Schmitt et al. <sup>[154]</sup> verwendet und man erhält:

$$k_{ij} = 9,493 * 10^{-4} T - 0,339 . \quad \text{Gl. 174}$$

In Abbildung 7 ist zu erkennen, dass die experimentellen Messwerte der wasserarmen Phase beider Datensätze <sup>[154], [167]</sup> im Temperaturbereich  $T = 300$  K -  $320$  K eine leichte Streuung aufweisen. Schmitt et al. <sup>[154]</sup> messen die Konzentration von Hexylacetat mittels

Gaschromatographie und Wärmeleitfähigkeitsdetektor, die Wasserkonzentration wird mittels Karl-Fischer Titration bestimmt. Anschließend wird die Massenbilanz mithilfe der Feedkonzentrationen und den gemessenen Konzentrationen in den koexistierenden Phasen überprüft und eine mittlere relative Abweichung von 2,8 % festgestellt. Die Kalibrierung erfolgt mittels der Methode des internen Standards.

Abbildung 7. Berechnetes Temperatur-Molenbruch Diagramm des binären System Wasser + Hexylacetat bei  $P = 1,013$  bar (durchgezogene Linie: NRTL, gestrichelte Linie: PC-SAFT EOS 2B-ohne) im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur (Sterne <sup>[154]</sup>, Dreiecke <sup>[167]</sup>).

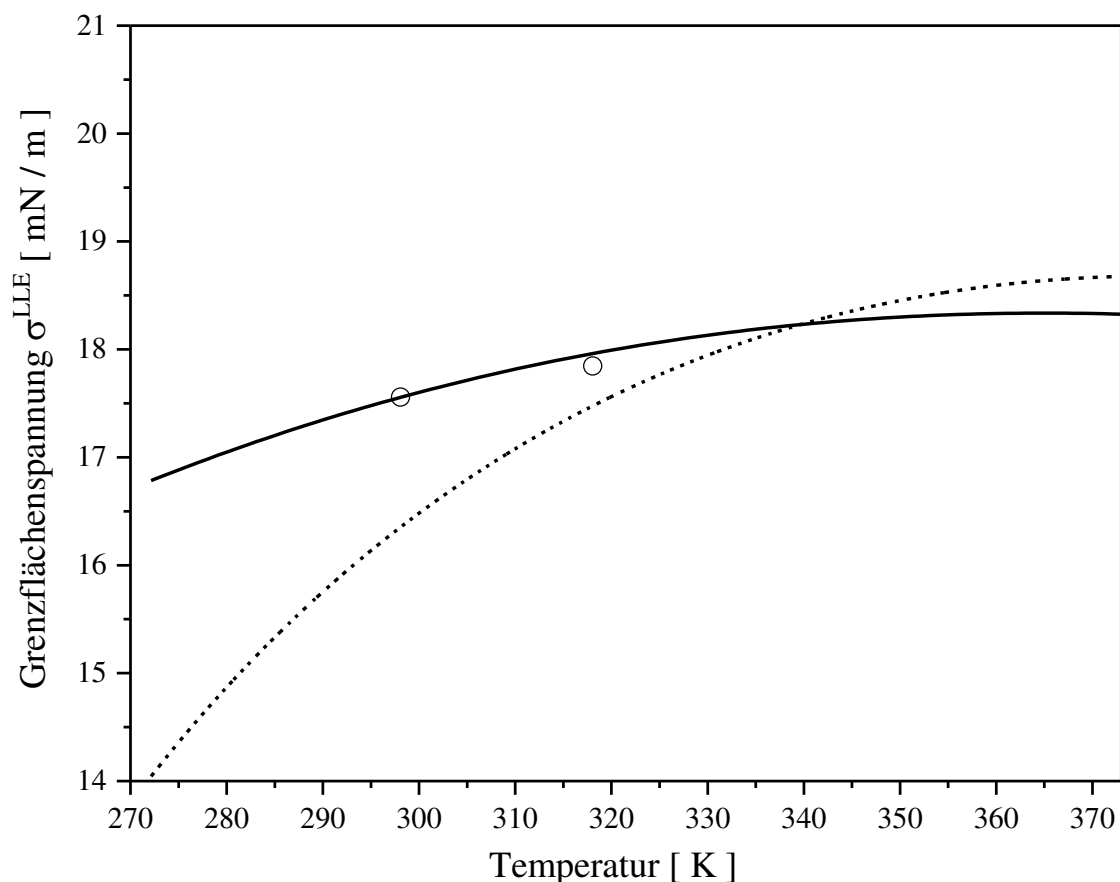


Stephenson et al. <sup>[167]</sup> messen beide Konzentrationen, Wasser und Hexylacetat, mittels Gaschromatographie und Wärmeleitfähigkeitsdetektor, zur Kalibrierung dient das Standard-Additionsverfahren. Beide Autorengruppen <sup>[154], [167]</sup> geben allerdings nicht an, wie viel Zeit zum Erreichen des Phasengleichgewichtes abgewartet wird. Die Messdaten aus der Literatur <sup>[154], [167]</sup> werden vom NRTL-Modell über den gesamten Temperaturbereich sehr genau wiedergegeben, die PC-SAFT EOS beschreibt das LLE zufriedenstellend, größere Abweichungen treten bei Verwendung der PC-SAFT EOS bei der Beschreibung der wasserarmen Phase bei tieferen Temperaturen auf. Die Löslichkeit von Hexylacetat in der wasserreichen Phase bzw. die Löslichkeit von Wasser in der esterreichen Phase ist noch



geringer als im binären System Wasser + 1-Hexanol, da Hexylacetat im Gegensatz zu 1-Hexanol keine Hydroxylgruppe mehr besitzt, was zum unpolaren Charakter des Esters, und damit zur schlechten Lösbarkeit in Wasser, beiträgt. Wird die Löslichkeit des zugehörigen Alkans, Hexan, betrachtet, sinkt die Löslichkeit noch weiter, die quantitative Beschreibung des LLE's mithilfe der PC-SAFT EOS muss dann über eine quadratische Temperaturabhängigkeit des binären Wechselwirkungsparameters  $k_{ij}$  erfolgen <sup>[159]</sup>. Vega et al. <sup>[168]</sup> modellieren die Löslichkeit der homologen Reihe der Alkane in Wasser mit der Soft-SAFT EOS, die quantitative Beschreibung des LLE gelingt dabei mit einem konstanten Wert des binären Wechselwirkungsparameters  $k_{ij}$ . Die im nächsten Schritt berechnete Grenzflächenspannung ist in Abbildung 8 im Vergleich zu eigenen Messungen, die mittels Spinning-Drop Tensiometer durchgeführt werden, dargestellt. Dazu werden für zwei Temperaturen,  $T = 298,15$  K und  $T = 318,15$  K, jeweils zwei Proben vermessen, der Mittelwert der Messungen ist in Abbildung 8 dargestellt. Die Messdaten befinden sich im Anhang A4, Tabelle 8 und Tabelle 9.

Abbildung 8. Berechnete Grenzflächenspannung im binären System Wasser + Hexylacetat bei  $P = 1,013$  bar (durchgezogene Linie: NRTL + inkDGT, gestrichelte Linie: PC-SAFT EOS 2B-ohne + DGT) im Vergleich mit eigenen Messungen (Kreise) mittels Spinning-Drop Tensiometers.

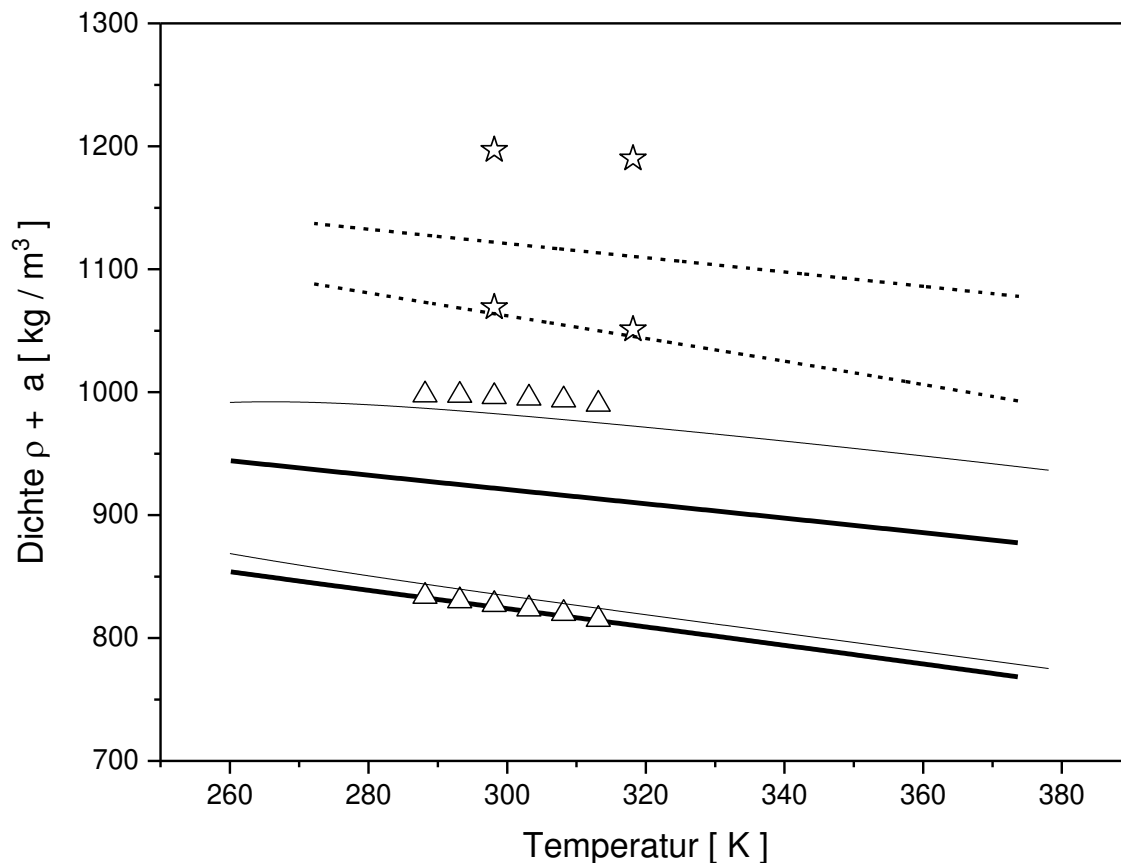


Zur Berechnung der Grenzflächenspannung mittels der Kombination PC-SAFT EOS + DGT könnten die, an die Oberflächenspannung der Reinstoffe angepassten, Einflussparameter  $\kappa_i$  für Wasser und Hexylacetat verwendet werden (Anhang A2, Tabelle 2). Um eine quantitativ bessere Beschreibung der Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Temperatur zu gewährleisten, wird der Einflussparameter  $\kappa_i$  für Wasser in der Mischung Wasser + Hexylacetat neu festgelegt:  $\kappa_{\text{Wasser}}^{2B} = 3,015 * 10^{-20} \text{ Jm}^5 \text{ mol}^{-2}$ . Für die Kombination NRTL + DGT muss der Einflussparameter  $\kappa_{i,j}$  ebenfalls an einen Datenpunkt der binären Mischung angepasst werden, dazu wird der, in dieser Arbeit vermessene, Datenpunkt bei  $T = 298,15 \text{ K}$  verwendet und es ergibt sich der Einflussparameter  $\kappa_{i,j} [\text{Jmolm}^{-4}] = 2,965 * 10^{-7}$ . Betrachtet man die berechneten Verläufe der Grenzflächenspannung in Abbildung 8 fällt auf, dass die Kombination NRTL + inkDGT die experimentellen Daten mit hoher Genauigkeit wiedergibt, wohin gegen die Kombination PC-SAFT EOS + DGT nur für hohe Temperaturen zufriedenstellende Ergebnisse liefert. Eine Begründung dafür liefert das dazugehörige, berechnete Phasengleichgewicht (Abbildung 7): für hohe Temperaturen werden die gemessenen Konzentrationen auf der Binodalen von der PC-SAFT EOS deutlich besser wiedergegeben, aufgrund der Gl. 115 sind die Modellierungsergebnisse der Grenzflächenspannung innerhalb der DGT sehr vom vorher berechneten Phasengleichgewicht abhängig. Die Abweichungen zwischen der mit dem NRTL Modell berechneten Binodalen und den experimentell, gemessenen Werten (Abbildung 7) ist über den gesamten Temperaturbereich gering, als Resultat fällt auch die Modellierung der Grenzflächenspannung über den gesamten Temperaturbereich deutlich besser aus (Abbildung 8).

Die Beschreibung der Phasengleichgewichte und Grenzflächeneigenschaften für Mehrkomponentensysteme ( $N \geq 3$ ) im folgenden Kapitel erfolgt ausschließlich mittels der Kombination NRTL + inkDGT, die Modellierung mittels der PC-SAFT EOS + DGT wird aus folgendem Grund nicht weiter verfolgt: für eine quantitative Beschreibung des LLE's Wasser + 1-Hexanol sind mindestens drei binäre Datenpunkte,  $k_{ij} = f(T^2)$ , zur Beschreibung des LLE's Wasser + Hexylacetat mindestens zwei binäre Datenpunkte,  $k_{ij} = f(T)$ , erforderlich. Der prädiktive Charakter einer Zustandsgleichung, Mischungseigenschaften aus den Eigenschaften der Reinstoffe vorherzusagen, ist hier nicht mehr vorhanden, die Parametrisierung ähnelt, in Bezug auf die Anzahl der verwendeten binären Datenpunkte, der Parametrisierung eines  $G^E$ -Modells. Bei der Berechnung der Grenzflächeneigenschaften im System Wasser + 1-Hexanol und Wasser + Hexylacetat mittels PC-SAFT EOS + DGT muss zudem der Einflussparameter  $\kappa_i$  von Wasser ebenfalls an Binärdaten angepasst werden, eine quantitative Beschreibung ist trotzdem nur bedingt möglich (Abbildung 6 und Abbildung 8). Als Vorteil, der

Herangehensweise mittels Zustandsgleichungen im Vergleich zu  $G^E$ -Modellen, kann angesehen werden, dass die Dichten der koexistierenden Phasen prinzipiell ausgerechnet werden können. Für die binären Systeme Wasser + 1-Hexanol und Wasser + Hexylacetat sind die berechneten Dichten der wasserreichen und wasserarmen Phase im Vergleich zu eigenen Messungen (Anhang A4, Tabelle 8 und Tabelle 9 (Wasser + Hexylacetat), Anhang A4 Tabelle 10 (Wasser + Hexanol)) in Abbildung 9 dargestellt.

Abbildung 9. Vergleich der mittels PC-SAFT EOS berechneten Dichten bei  $P = 1,013$  bar in den binären LLE's Wasser + 1-Hexanol (dicke, durchgezogene Linie: PC-SAFT EOS 2B-2B, dünne, durchgezogene Linie: PC-SAFT EOS 4C-2B) und Wasser + Hexylacetat (gestrichelte Linie) im Vergleich zu eigenen Messungen die mittels Biegeschwinger durchgeführt wurden (Wasser + 1-Hexanol: Dreiecke, Wasser + Hexylacetat: Sterne). Zur besseren Unterscheidbarkeit der betrachteten Stoffe sind berechnete und experimentelle Werte um den Faktor  $a$  verschoben, Wasser + 1-Hexanol:  $a = 0 \text{ kg/m}^3$ , Wasser + Hexylacetat:  $a = 200 \text{ kg/m}^3$ .



Die verwendeten Reinstoffparameter der PC-SAFT EOS sind im Anhang A2, Tabelle 1 gegeben, die Berechnung des temperaturabhängigen, binären Wechselwirkungsparameters erfolgt für Wasser + Hexanol 2B-2B nach Gl. 171, für Wasser + Hexanol 4C-2B nach Gl. 172 und für Wasser + Hexylacetat nach Gl. 174. Die Dichte der wasserarmen Phase wird in beiden Fällen, Wasser + 1-Hexanol und Wasser + Hexylacetat, sehr genau von der PC-SAFT EOS

wiedergegeben, auch die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Dichte gelingt zufriedenstellend. Die Dichte der wasserreichen Phase zeigt im Binärsystem Wasser + Hexylacetat und im Binärsystem Wasser + 1-Hexanol, wenn die Assoziationsschemata 2B-2B verwendet werden, deutliche Abweichung zu den experimentellen Daten. Werden für das System Wasser + 1-Hexanol hingegen die Assoziationsschemata 4C-2B verwendet, gelingt eine quantitative Beschreibung der Dichte der wasserreichen Phase, allerdings haben die Modellierungsergebnisse im Kapitel 5.1.2. gezeigt, dass, bei Verwendung der Assoziationsschemata 4C-2B, die Beschreibung der Löslichkeit deutliche Abweichungen zum Experiment zeigt. Der vermeintliche Vorteil, dass die Dichten der koexistierenden Phasen bei der Vorgehensweise mittels Zustandsgleichung bekannt sind, kann bei derartigen Abweichungen nicht mehr gegeben sein, weswegen für die Mehrkomponentensysteme ( $N \geq 3$ ) auf eine Modellierung mittels Zustandsgleichung verzichtet wird.

### 5.1.3 Ternäre Mischungen

Im quaternären Reaktivgemisch (1-Hexanol, Essigsäure, Hexylacetat und Wasser) werden nun die ternären Randsysteme untersucht, die bei  $T = 298,15$  K eine Flüssig-Flüssig Entmischung zeigen: Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure, Wasser + Hexylacetat + Essigsäure und Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat. Die Modellierung der Phasengleichgewichte und Grenzflächeneigenschaften erfolgt mittels der Kombination NRTL + inkDGT, die benötigten Parameter des NRTL-Modells für die binären Randsysteme sind im Anhang A3, Tabelle 4 und Tabelle 5 gegeben. Die Berechnung der Phasengleichgewichte und Grenzflächeneigenschaften der ternären Randsysteme stellen eine reine Vorhersage dar.

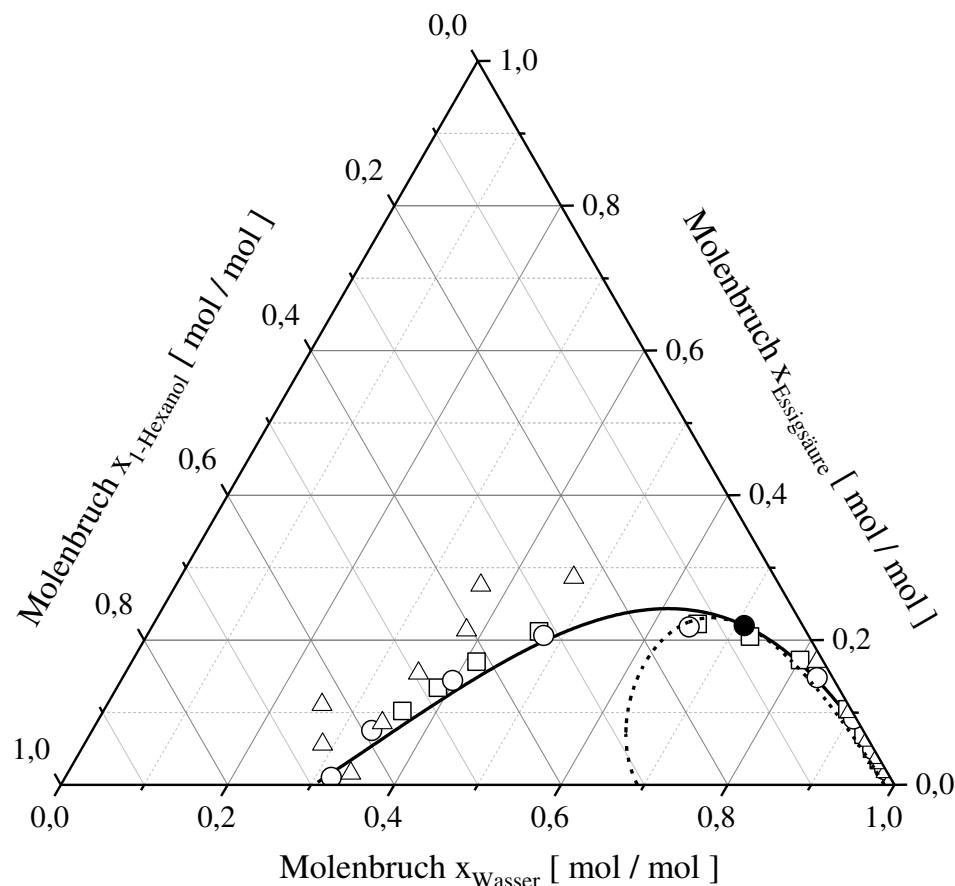
#### 5.1.3.1 Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure

In Abbildung 10 ist das mit dem NRTL Modell berechnete Phasendiagramm des ternären LLE's Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure bei  $T = 298,15$  K im Vergleich zu experimentellen Datensätzen aus der Literatur <sup>[154], [169], [170]</sup> dargestellt.

Die Messungen zweier Autorengruppen <sup>[154], [169]</sup> legen einen sehr ähnlichen Verlauf der Binodalen nahe. Die experimentellen Daten der dritten Autorengruppe <sup>[170]</sup> weisen eine starke Streuung auf, Fahim et al. <sup>[170]</sup> messen die Konzentrationen von 1-Hexanol und Essigsäure mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektor. Da Wassermoleküle vom Flammenionisationsdetektor nicht detektiert werden, wird die Wasserkonzentration über die Massenbilanz bestimmt <sup>[170]</sup>, allerdings mit der Annahme, dass die Dichte der wasserreichen Phase der von reinem Wasser entspricht. Der experimentelle Fehler bei der Bestimmung der Konzentration von 1-Hexanol und Essigsäure wirkt sich somit direkt auf die

Wasserkonzentration aus, des Weiteren ist die angenommene reine Wasserphase eine Vereinfachung. Die experimentellen Werte der ersten beiden Autorenguppen <sup>[154], [169]</sup> werden vom NRTL Modell in sehr guter Übereinstimmung vorhergesagt, allerdings überschätzt das Modell geringfügig die Konzentration an Wasser in der wasserarmen Phase, eine quantitative Beschreibung der Binodalen ist aber über den gesamten Konzentrationsbereich gewährleistet.

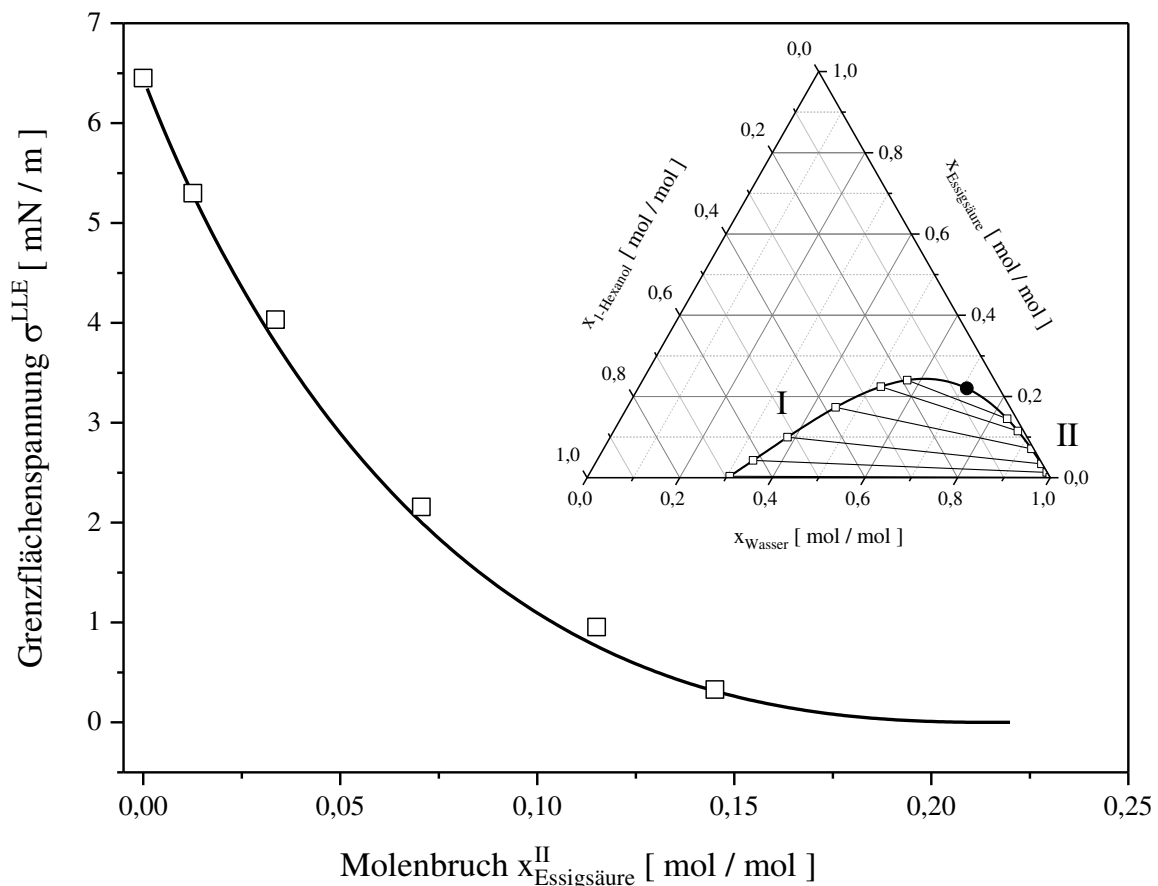
Abbildung 10. Berechnetes Phasendiagramm bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären LLE Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure (durchgezogene Linie: Binodale NRTL, gestrichelte Linie: Spinodale NRTL, schwarzer Kreis: kritischer Punkt NRTL) im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur (Kreise <sup>[154]</sup>, Vierecke <sup>[169]</sup>, Dreiecke <sup>[170]</sup>).



Nach der Berechnung des ternären Phasengleichgewichts erfolgt im nächsten Schritt die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften mittels der Kombination NRTL + inkDGT. Im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure zeigt nur das binäre Randsystem Wasser + 1-Hexanol bei  $T = 298,15 \text{ K}$  eine Flüssig-Flüssig Entmischung. Grunert et al. <sup>[15Fehler! Textmarke nicht definiert.]</sup> zeigen, dass der Einflussparameter  $\kappa_{ij}$  zur Berechnung der ternären Mischung, dann dem Einflussparameter  $\kappa_{ij}$  der binären Mischung entspricht, allerdings ist im Einflussparameter der Mischung  $\kappa^*$  (Gl. 120) noch die Information der lokal vorliegenden Konzentrationsgradienten enthalten. Der Einflussparameter  $\kappa_{ij}$  des Binärsystems Wasser + 1-

Hexanol wird über die Gl. 173 mit  $T = 298,15 \text{ K}$  erhalten:  $\kappa_{i,j} [\text{J mol m}^{-4}] = 3,82 \cdot 10^{-7}$ . Da in der Literatur keinerlei experimentelle Daten der Grenzflächenspannung für dieses Ternärsystem verfügbar sind, werden eigene Messungen mittels Spinning-Drop Tensiometer durchgeführt, die gemessenen Grenzflächenspannungen, Dichten und Einwaagekonzentrationen sind in Anhang A5, Tabelle 11 gegeben. In Abbildung 11 ist die berechnete Grenzflächenspannung als Funktion der Essigsäurekonzentration in Phase II (wasserreiche Phase) im Vergleich zu den eigenen, experimentellen Messungen dargestellt.

Abbildung 11. Berechnete Grenzflächenspannung als Funktion der Konzentration an Essigsäure in Phase II im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  (durchgezogene Linie: NRTL + inkDGT) im Vergleich mit eigenen Messungen (Vierecke) mittels Spinning-Drop Tensiometer. Rechts oben im Gibbs Diagramm des ternären LLE's sind zusätzlich die Konoden eingezeichnet, für die die Grenzflächenspannung gemessen wird.



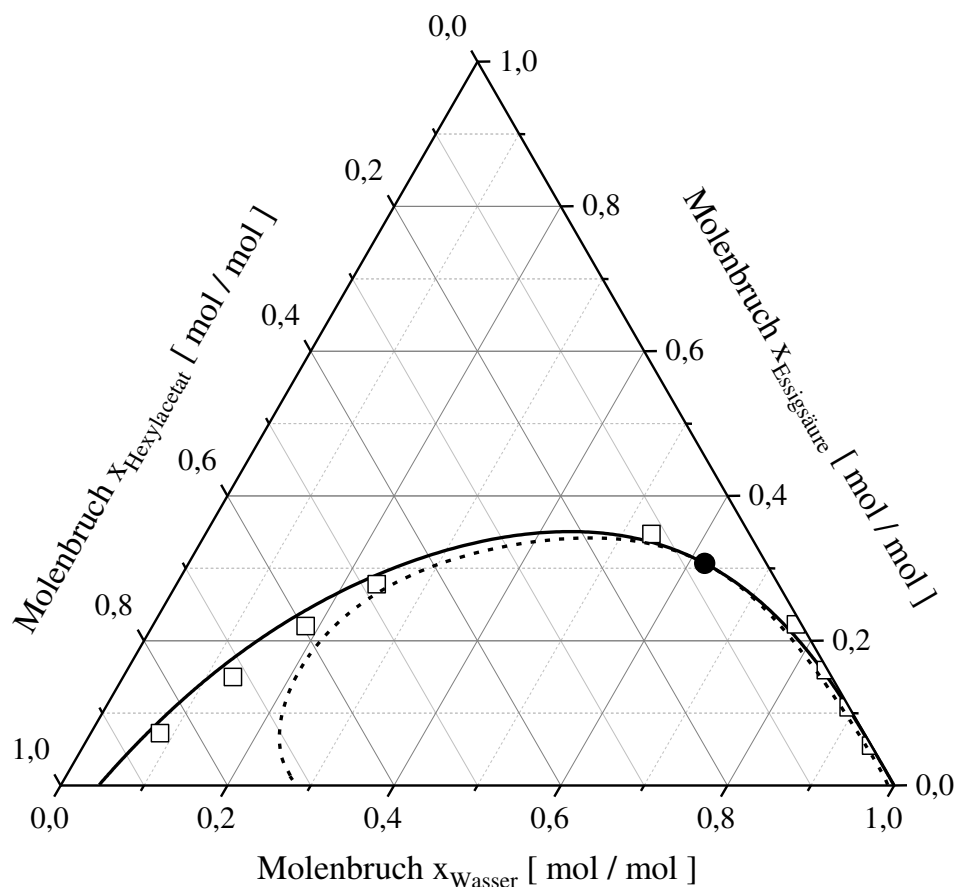
Mittels der Kombination NRTL + inkDGT gelingt dabei eine hervorragende Übereinstimmung über den gesamten Konzentrationsbereich im Vergleich zum Experiment. Das ist dahingehend bemerkenswert, da die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften in der ternären Mischung allein aus den Bulkeigenschaften des Ternärsystems, sowie dem Einflussparameter  $\kappa_{i,j}$ , der an einen Datenpunkt der Grenzflächenspannung des binären, entmischendem Randsystems

angepasst wird, erfolgen kann. Grunert et al. <sup>[15]</sup> untersuchen das von der EFCE für Flüssig-Flüssig Extraktion vorgeschlagene <sup>[171], [172]</sup> ternäre Testsystem Wasser + Aceton + Toluol, die Berechnung des Phasengleichgewichts erfolgt mit dem  $G^E$ -Modell nach Koningsveld-Kleintjes, die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften durch die Kombination  $G^E$ -Modell + inkDGT. Die berechneten Grenzflächenspannungen <sup>[15]</sup> stimmen hier ebenfalls über den gesamten Konzentrationsbereichen sehr genau mit dem Experiment überein, auch die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung kann quantitativ in der ternären Mischung beschrieben werden <sup>[15]</sup>.

### 5.1.3.2 Wasser + Hexylacetat + Essigsäure

Das nächste ternäre Randsystem welches bei  $T = 298,15$  K eine Flüssig-Flüssig Entmischung zeigt, ist das System Wasser + Hexylacetat + Essigsäure. In Abbildung 12 ist das mit dem NRTL Modell berechnete Phasendiagramm bei  $T = 298,15$  K im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur <sup>[154]</sup> dargestellt.

Abbildung 12. Berechnetes Phasendiagramm bei  $T = 298,15$  K im ternären LLE Wasser + Hexylacetat + Essigsäure (durchgezogene Linie: Binodale NRTL, gestrichelte Linie: Spinodale NRTL, schwarzer Kreis: kritischer Punkt NRTL) im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur (Vierecke <sup>[154]</sup>).



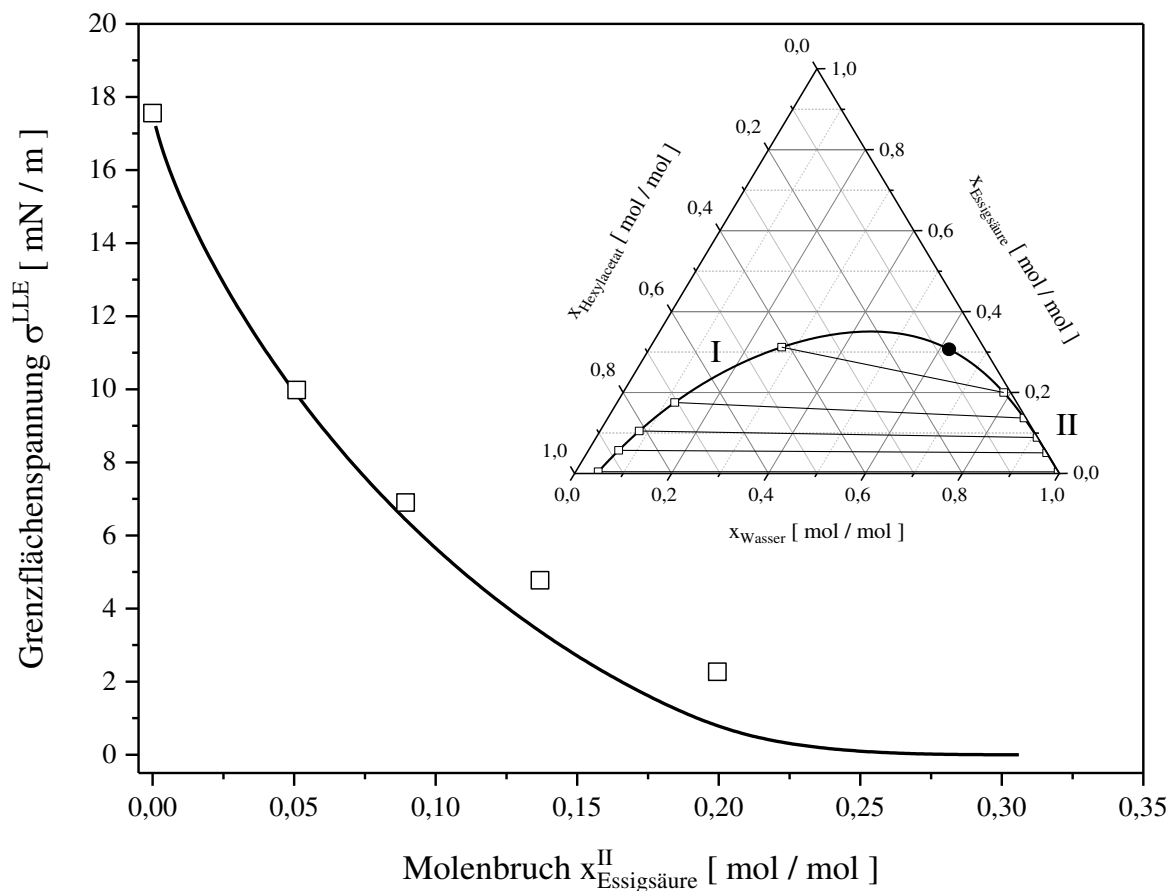
In Abbildung 12 sind neun experimentelle Datenpunkte <sup>[154]</sup> zu sehen, Schmitt et al. <sup>[154]</sup> vermessen vier Konoden (8 Datenpunkte), beim letzten Datenpunkt, in der Nähe des kritischen Punktes, kann keine Flüssig-Flüssig Entmischung mehr festgestellt werden. Wie in Abbildung 12 zu erkennen ist, sagt das NRTL Modell das Flüssig-Flüssig Phasengleichgewicht über den gesamten Konzentrationsbereich sehr genau vorher, die Wasserkonzentration in der wasserarmen Phase wird vom Modell leicht überschätzt. Die Mischungslücke ist im Vergleich zum ternären System Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure deutlich größer, da die Polarität von Hexylacetat geringer als von 1-Hexanol ist, die Löslichkeit in Wasser nimmt dementsprechend ebenfalls ab, die Länge der Konoden zu. In beiden untersuchten Ternärsystemen fungiert die Essigsäure als Lösungsvermittler, es entstehen dadurch geschlossene Mischungslücken. Der Polaritätsunterschied Wasser - Hexanol ist durch das Vorhandensein der Hydroxylgruppe am Alkohol deutlich geringer als der Polaritätsunterschied Wasser - Hexylacetat, die kritische Konzentration an Essigsäure ist deshalb im Ternärsystem Wasser + Hexylacetat + Essigsäure deutlich höher ( $x_{\text{Essigsäure}}^{\text{K}} = 0,31$ ) als im Ternärsystem Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure ( $x_{\text{Essigsäure}}^{\text{K}} = 0,22$ ).

In Abbildung 13 ist die berechnete Grenzflächenspannung (NRTL + inkDGT) in Abhängigkeit der Konzentration von Essigsäure in Phase II (wasserreiche Phase) im Vergleich zu eigenen, experimentellen Messungen dargestellt. Die Messdaten befinden sich im Anhang A5, Tabelle 12. Da von den binären Randsystemen nur das System Wasser + Hexylacetat bei Raumtemperatur ein LLE bildet, entspricht der Einflussparameter  $\kappa_{i,j}$  zur Berechnung der Grenzflächeneigenschaften der ternären Mischung dem Einflussparameter  $\kappa_{i,j}$  des Binärsystems Wasser + Hexylacetat  $\kappa_{i,j}[\text{Jmolm}^{-4}] = 2,96 * 10^{-7}$ . Wie in Abbildung 13 zu erkennen ist, beschreibt die Kombination NRTL + inkDGT die Grenzflächenspannung in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten, die Abweichungen zwischen Modellierung und Experiment nehmen allerdings zu, je näher man dem kritischen Punkt kommt. Dabei legt der Verlauf der experimentell gemessenen Grenzflächenspannung in Abhängigkeit der Konzentration die Vermutung nahe, dass der kritische Punkt *selbst* vom Modell richtig vorausgesagt wird, dies wird auch durch den Messpunkt <sup>[154]</sup> im einphasigen Gebiet belegt (Abbildung 12). Die Abweichungen zwischen modellierter und gemessener Grenzflächenspannung in der Nähe des kritischen Punktes (Abbildung 13) resultieren deshalb eher aus der fehlerhaften Berechnung der Steigung der Konoden nahe des kritischen Punktes. Schmitt et al. <sup>[154]</sup> vermessen nur Konoden weit weg vom kritischen Punkt, verweisen aber auf die Messungen von Blanco et al. <sup>[173]</sup> des ternären LLE's Wasser + Hexylacetat + Essigsäure. Blanco et al. <sup>[173]</sup> vermessen Konoden sehr nahe des kritischen Punktes, Schmitt et al. <sup>[154]</sup>



vergleichen diese experimentelle Daten mit der Modellierung mittels NRTL-Modell. Die Abweichungen zwischen vorhergesagter Binodalen und experimentellen Daten nimmt deutlich zu, je näher man dem kritischen Punkt kommt <sup>[154]</sup>.

Abbildung 13. Berechnete Grenzflächenspannung als Funktion der Konzentration an Essigsäure in Phase II im ternären System Wasser + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  (durchgezogene Linie: NRTL + inkDGT) im Vergleich mit eigenen Messungen (Vierecke) mittels Spinning-Drop Tensiometer. Rechts oben im Phasendiagramm des ternären LLE's sind zusätzlich die Konoden eingezeichnet, für die die Grenzflächenspannung gemessen wird.



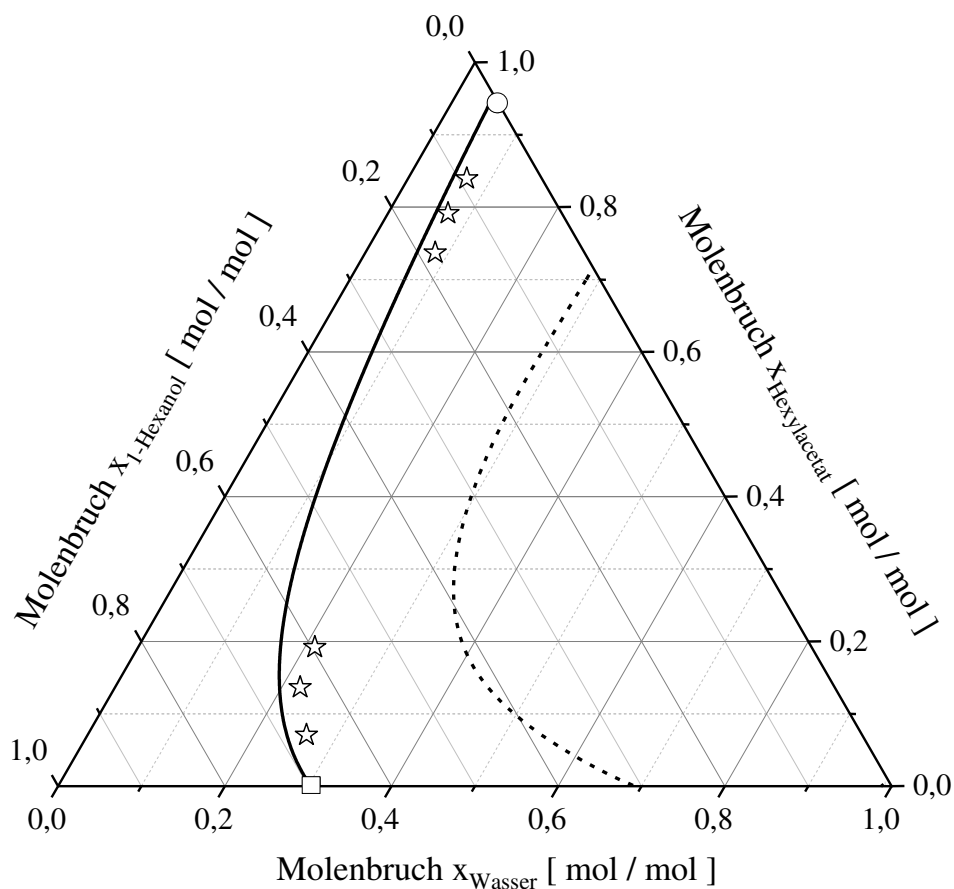
### 5.1.3.3 Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat

Das ternäre System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat zeigt bei  $T = 298,15 \text{ K}$  eine Flüssig-Flüssig Entmischung, durch die Abwesenheit des Lösungsvermittlers Essigsäure entsteht, im Gegensatz zu den ternären Systemen Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure und Wasser + Hexylacetat + Essigsäure, eine offene Mischungslücke.

In Abbildung 14 ist das mit dem NRTL Modell berechnete Phasendiagramm bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur <sup>[156]</sup>, <sup>[167]</sup> sowie eigenen Messungen, die mittels Gaschromatographie durchgeführt wurden, dargestellt. Da in der Literatur nur das Phasengleichgewicht der binären Systeme Wasser + 1-Hexanol <sup>[156]</sup> und Wasser + Hexylacetat

<sup>[167]</sup> experimentell vermessen wurde, werden eigene Konzentrationsmessungen im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat mittels Gaschromatographie durchgeführt. Dazu werden sechs Proben unterschiedlicher Feedzusammensetzung hergestellt und die Konzentration aller drei Komponenten in der wasserarmen Phase untersucht, die Bestimmung der Konzentration von 1-Hexanol und Hexylacetat erfolgt über einen Flammenionisationsdetektor, die Bestimmung der Wasserkonzentration über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Die Feedzusammensetzungen der sechs vermessenen Proben, sowie die Konzentrationsmessungen in der wasserarmen Phase sind im Anhang A5, Tabelle 13 gegeben und in Abbildung 14 dargestellt. Die aufgenommenen Chromatogramme des Flammenionisationsdetektors und des Wärmeleitfähigkeitsdetektor sind im Anhang A6, Abbildung 4 - Abbildung 15 gegeben.

Abbildung 14. Berechnetes Phasendiagramm bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären LLE Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat (durchgezogene Linie: Binodale NRTL, gestrichelte Linie: Spinodale NRTL) im Vergleich zu experimentellen Daten aus der Literatur (Viereck <sup>[156]</sup>, Kreis <sup>[167]</sup>) und eigenen Messungen (Sterne).

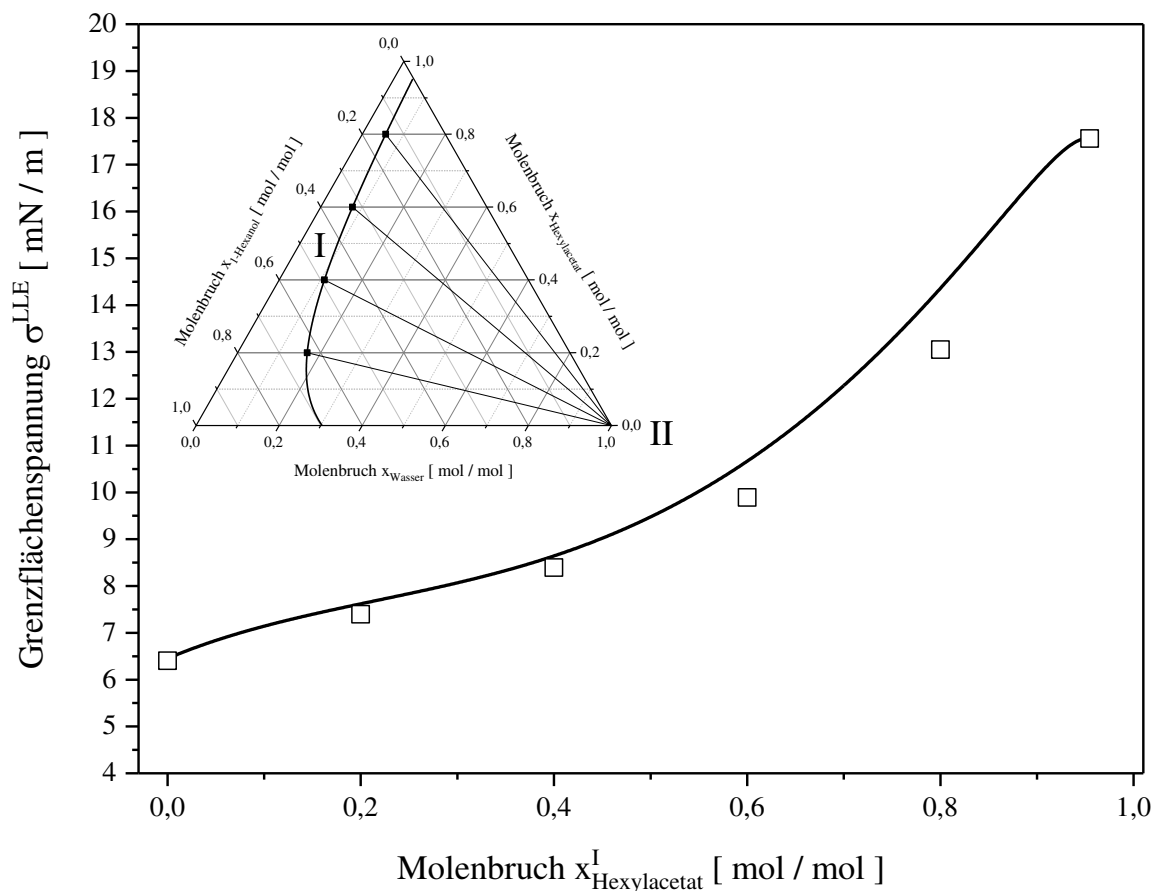


Das vom NRTL-Modell vorausgesagte Phasendiagramm im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat (Abbildung 14) zeigt sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Messungen, die über Gaschromatographie erhalten werden. Allerdings wird

die Wasserkonzentration in der wasserarmen Phase vom Modell leicht überschätzt, dieser Trend ist auch im ternären System Wasser + Hexylacetat + Essigsäure erkennbar. Die Binodale, die die Konzentrationen der wasserreichen Phase beschreibt, ist in Abbildung 14 optisch nicht erkennbar, da die Löslichkeit von 1-Hexanol und Hexylacetat in der wasserreichen Phase extrem gering ist, für den Alkohol liegt diese im Bereich  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  Molprozent, für den Ester zwischen  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  Molprozent. Da eine der beiden koexistierenden Phasen somit nahezu aus reinem Wasser besteht, hat Wasser in diesem Ternärsystem ein sehr hohes chemisches Potential, was zum stark nicht-idealen Verhalten des Systems beiträgt.

In Abbildung 15 ist die im nächsten Schritt mittels NRTL + inkDGT berechnete Grenzflächenspannung als Funktion der Hexylacetatkonzentration in Phase I im Vergleich zu eigenen Messungen, die über das Spinning-Drop Tensiometer erhalten werden, dargestellt.

Abbildung 15. Berechnete Grenzflächenspannung als Funktion der Konzentration an Hexylacetat in Phase I im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat bei  $T = 298,15$  K (durchgezogene Linie: NRTL + inkDGT) im Vergleich mit eigenen Messungen (Vierecke) mittels Spinning-Drop Tensiometer. Links oben im Phasendiagramm des ternären LLE's sind zusätzlich die Konoden eingezeichnet, für die die Grenzflächenspannung im ternären System gemessen wurde.



Die Messwerte der Grenzflächenspannung in Abbildung 15 befinden sich im Anhang A5,

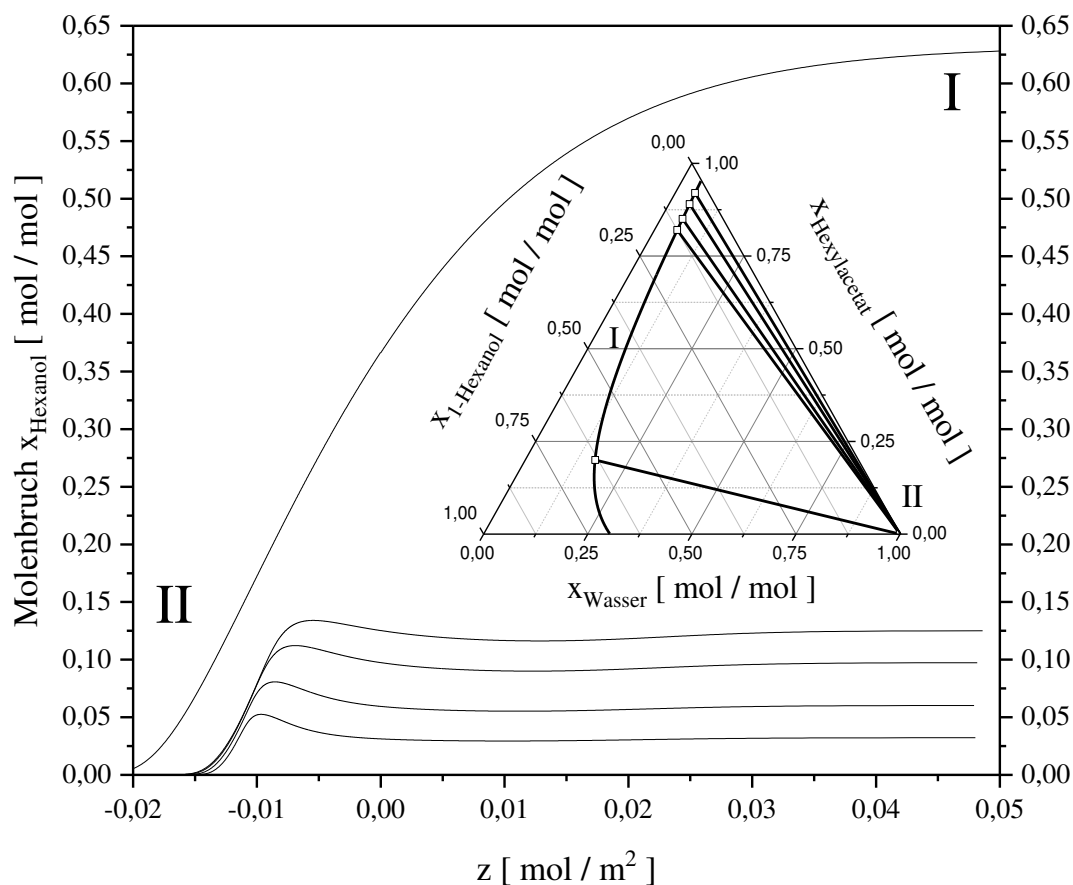
Tabelle 14. Da im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat zwei entmischende, binäre Randsysteme existieren (Wasser + 1-Hexanol und Wasser + Hexylacetat), gehen die Einflussparameter  $\kappa_{i,j}$  beider Systeme in die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften ein. Diese sind bereits aus den vorherigen Kapiteln bekannt und betragen  $\kappa_{i,j}[\text{Jmolm}^{-4}] = 3,82 * 10^{-7}$  (i: Wasser, j: 1-Hexanol) und  $\kappa_{i,j}[\text{Jmolm}^{-4}] = 2,96 * 10^{-7}$  (i: Wasser, j: Hexylacetat). Da dieses System eine offene Mischungslücke bildet, existiert kein kritischer Punkt, dementsprechend fällt die Grenzflächenspannung auch im gesamten Konzentrationsbereich nicht auf den Wert Null, sondern ändert sich kontinuierlich vom Wert des entmischenden Binärsystem Wasser + 1-Hexanol zu dem Wert des entmischendem Binärsystem Wasser + Hexylacetat. Die Kombination NRTL + inkDGT sagt die gemessene Grenzflächenspannung über den gesamten Konzentrationsbereich sehr genau vorher, allerdings nimmt die Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten mit der Konzentration von Hexylacetat zu, nichtsdestotrotz ist die DGT in der Lage, die stark nicht-lineare Abhängigkeit der Grenzflächenspannung von der Konzentration quantitativ wiederzugeben.

Grunert et al. <sup>[16]</sup> sagen die Grenzflächenspannung mittels der Kombination Koningsveld-Kleintjens + inkDGT im ternären LLE Wasser + 1-Butanol + Benzol vorher, welches ebenfalls eine geschlossene Mischungslücke bildet. Die Vorhersage der Grenzflächenspannung als Funktion der Konzentration gelingt ebenfalls quantitativ <sup>[16]</sup>. Allerdings fällt auf, dass die nach dem  $G^E$ -Modell nach Koningsveld-Kleintjes berechnete Binodale umso größere Abweichungen zum Experiment zeigt, je höher die Wasserkonzentration in der organischen Phase ist. Die Modellierung der Grenzflächenspannung mittels der Kombination Koningsveld-Kleintjens + inkDGT stimmt hingegen für hohe Wasserkonzentrationen in der organischen Phase am besten mit experimentellen Messungen überein. Da die Modellierungsergebnisse der inkDGT nach Gl. 119 sehr stark von den Modellierungsergebnissen des Phasengleichgewichts abhängen, verwundert dies.

Die Dichtegradiententheorie ermöglicht weiterhin die örtliche Auflösung der Grenzschicht, dadurch können beispielsweise die Konzentrationsverläufe der verschiedenen Komponenten im inhomogenen Gebiet als Funktion der Grenzschichtkoordinate  $z$ , die senkrecht zur planar angenommenen Grenzfläche verläuft, in Mehrphasensystemen berechnet werden. In Abbildung 16 sind die Konzentrationsverläufe von 1-Hexanol im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat über der Grenzschichtkoordinate  $z$  für fünf verschiedene Konoden abgebildet, vier Konoden befinden sich in der Nähe des binären Randsystems Wasser + Hexylacetat. Die Grenzschichtkoordinate  $z$  ist hier als Produkt  $z\Delta p$  formuliert, dieser Umstand ergibt sich durch die Verwendung der inkompressiblen Formulierung der DGT. Wird die Koordinate in der

Einheit [m] benötigt, muss entsprechend mit der Differenz der spezifischen Volumina multipliziert werden. Werden die vier Konoden in der Nähe des binären Randsystems Wasser + Hexylacetat betrachtet, weist der örtliche Verlauf der Konzentration von 1-Hexanol in der eindimensional angenommenen Grenzschicht sowohl ein Maximum als auch ein Minimum auf, wobei das Maximum deutlich stärker ausgeprägt ist. Das Minimum kann als direkte Folge der Massenbilanz interpretiert werden: da eine fast reine Wasserphase mit einer fast reinen Esterphase im Gleichgewicht steht, muss sich die hohe Bulkkonzentration von Wasser bzw. Hexylacetat im inhomogenen Gebiet, innerhalb kürzester Längenskalen, drastisch verringern, am Schnittpunkt der Konzentrationsverläufe von Wasser und Hexylacetat entsteht als Folge für 1-Hexanol ein Verdrängungseffekt.

Abbildung 16. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe von 1-Hexanol im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat als Funktion der Grenzschichtkoordinate  $z$  für fünf verschiedene Konoden, vier Konoden liegen sehr nahe des binären Randsystems Wasser + Hexylacetat. Weiterhin ist mittig im Bild das zugrundeliegende Phasengleichgewicht abgebildet, hier sind zusätzlich die fünf Konoden eingezeichnet, für die der Konzentrationsverlauf von 1-Hexanol als Funktion der Grenzschichtkoordinate  $z$  dargestellt ist.



Das Maximum im Konzentrationsverlauf von 1-Hexanol legt nahe, dass sich diese Komponente in der Grenzschicht anreichert, angesichts der sehr geringen Löslichkeit in der polaren,

wasserreichen Phase und in der unpolaren esterreichen Phase, ist der Aufenthalt von 1-Hexanol in der Grenzschicht, bei geringen Feedkonzentration des Alkohols, begünstigt. Durch die, im Gegensatz zur Bulkphase, erhöhte Konzentration von 1-Hexanol in der Grenzschicht, treten im inhomogenen Gebiet hohe örtliche Konzentrationsgradienten auf, da die Konzentration von 1-Hexanol kontinuierlich, vom hohen Wert an der Stelle der Anreicherung, auf den niedrigen Wert in der wasserreichen Bulkphase, abfallen muss. Wird die Konode betrachtet, die weit vom binären Randsystem Wasser + Hexylacetat entfernt liegt (Abbildung 16), verschwindet die Anreicherung des Alkohols in der Grenzschicht. 1-Hexanol besitzt durch die Hydroxylgruppe einen polaren Teil, der Kohlenwasserstoffrest ist allerdings stark unpolar, die esterreiche Bulkphase I hat ebenfalls unpolaren Charakter, die wasserreiche Bulkphase II ist dagegen stark polar. Ist die Feedkonzentration von 1-Hexanol sehr gering, ist der Aufenthalt in der Grenzschicht begünstigt, da dort die Hydroxylgruppe zur wasserreichen Phase und der Kohlenwasserstoffrest zur esterreichen Phase ausgerichtet werden kann. Entfernt man sich allerdings vom binären Randsystem Wasser + Hexylacetat, steigt also die Feedkonzentration von 1-Hexanol, bietet die Grenzschicht nicht mehr genügend Raum, sodass die Bulkphasenkonzentration von 1-Hexanol, besonders in der esterreichen Phase, ansteigt. Mit steigender Bulkphasenkonzentration von 1-Hexanol finden die Alkoholmoleküle dort eine für sie günstigere Umgebung vor, die Anreicherung in der Grenzschicht verschwindet, der Konzentrationsverlauf im inhomogenen Gebiet weist entsprechend kein Maximum mehr auf (Abbildung 16). Grunert et al. <sup>[16]</sup> berichten im ternären System Wasser + 1-Butanol + Benzol ebenfalls von einer Anreicherung des Alkohols in der Grenzschicht, diese fällt aber deutlich geringer aus, da 1-Butanol schon bei geringeren Feedkonzentrationen beginnt, die benzolreiche Phase zu bevorzugen. Generell kann in Flüssig-Flüssig Gleichgewichten der Schluss gezogen werden, dass Anreicherungseffekte einer Komponente in der Grenzschicht zunehmen, je mehr sich die Polarität der phasenbildenden Stoffe unterscheidet und je näher der Verteilungskoeffizient  $K_{V,i}$  (Gl. 2) des Lösungsvermittlers  $i$  am Wert Eins liegt. Der Lösungsvermittler ist dabei die Komponente die sowohl polare, als auch unpolare, funktionelle Gruppen besitzt. Anreicherungseffekte werden rechnerisch ebenfalls erhalten, wenn die DGT mit einer Zustandsgleichung kombiniert wird. Schäfer et al. <sup>[14]</sup> untersuchen beispielsweise das ternäre System DMF + n-Decan + n-Dodecan mittels der Kombination PCP-SAFT EOS + DGT, der Lösungsvermittler n-Decan reichert sich für geringe Feedkonzentrationen ebenfalls in der Grenzschicht an, für höhere Feedkonzentrationen verschwindet die Anreicherung.

## 5.1.4 Quaternäre Mischung

### 5.1.4.1 Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure

In diesem Kapitel werden das LLE und  $\sigma^{\text{LLE}}$  im quaternären Flüssig-Flüssig Gleichgewicht Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  diskutiert. Die Modellierung des Phasengleichgewichts erfolgt mittels des NRTL-Modells, die verwendeten Parameter der sechs binären Randsysteme sind im Anhang A3, Tabelle 4 und Tabelle 5 gegeben. Zur Berechnung der Grenzflächeneigenschaften werden weiterhin die Einflussparameter der entmischenden Binärsysteme benötigt, diese sind aus den vorherigen Kapiteln bekannt und betragen  $\kappa_{i,j}[\text{Jmolm}^{-4}] = 3,82 \cdot 10^{-7}$  (i: Wasser, j: 1-Hexanol) und  $\kappa_{i,j}[\text{Jmolm}^{-4}] = 2,96 \cdot 10^{-7}$  (i: Wasser, j: Hexylacetat). Bei der Berechnung des Phasengleichgewichts und der Grenzflächeneigenschaften der quaternären Mischung handelt es sich um reine Vorhersagen. Die Darstellung quaternärer Phasengleichgewichte erfolgt in einem Tetraeder, dessen vier Dreiecksflächen die ternären Randsysteme darstellen. Zur Berechnung des Phasengleichgewichts im gesamten Phasentetraeder, kann das von den Binodalen der ternären Randsysteme eingeschlossene Volumen, in einzelne, quaternäre Schnitte zerlegt werden. Zur Berechnung eines quaternären Schnitts wird das Verhältnis zweier Molenbrüche  $x_i^I/x_j^I$  vorgegeben und konstant gehalten (nur das Verhältnis  $x_i^I/x_j^I$  bleibt konstant,  $x_i^I$  und  $x_j^I$  ändern sich ebenfalls innerhalb eines Schnittes), die Molenbrüche aller anderen Komponenten kann dann über Lösung der Isoaktivitätsbedingung und der Massenbilanz erfolgen. Wird beispielsweise die Temperatur  $T = T^I = T^{II}$ ,  $x_W^I$  und  $x_H^I$  vorgegeben, können die übrigen Molenbrüche  $x_{HA}^I, x_E^I, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}$  über die Lösung der stofflichen Gleichgewichtsbedingung und der Massenbilanz erfolgen, in der intensiven Formulierung lauten diese:

$$x_W^I \gamma_W^I (T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) - x_W^{II} \gamma_W^{II} (T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) = 0 \quad \text{Gl. 175}$$

$$x_H^I \gamma_H^I (T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) - x_H^{II} \gamma_H^{II} (T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) = 0 \quad \text{Gl. 176}$$

$$x_{HA}^I \gamma_{HA}^I (T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) - x_{HA}^{II} \gamma_{HA}^{II} (T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) = 0 \quad \text{Gl. 177}$$

$$x_E^I \gamma_E^I (T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) - x_E^{II} \gamma_E^{II} (T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) = 0 \quad \text{Gl. 178}$$

$$1 - x_W^I - x_H^I - x_{HA}^I - x_E^I = 0 \quad \text{Gl. 179}$$

$$1 - x_W^{II} - x_H^{II} - x_{HA}^{II} - x_E^{II} = 0 \quad \text{Gl. 180}$$

Nach Lösung der Gl. 175 - Gl. 180 für verschiedene Verhältnisse  $x_i^I/x_j^I = \text{konstant}$  sind die quaternären Binodalschnitte bekannt, diese bilden in Summe die quaternäre Binodalfläche.

Abbildung 17. Berechnetes Phasengleichgewicht bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im quaternären LLE Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure (dunkelblaue Fläche: Binodalfäche NRTL, hellblaue Fläche: Spinodalfäche NRTL, dicke, schwarze Linie: kritische Linie NRTL) mit Frontalsicht auf das ternäre Randsystem Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure.

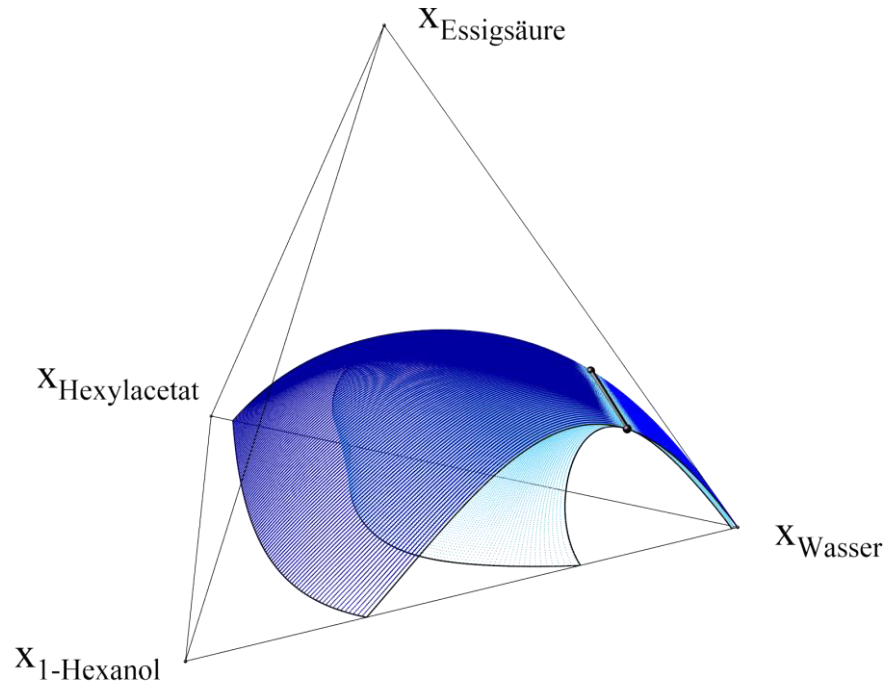
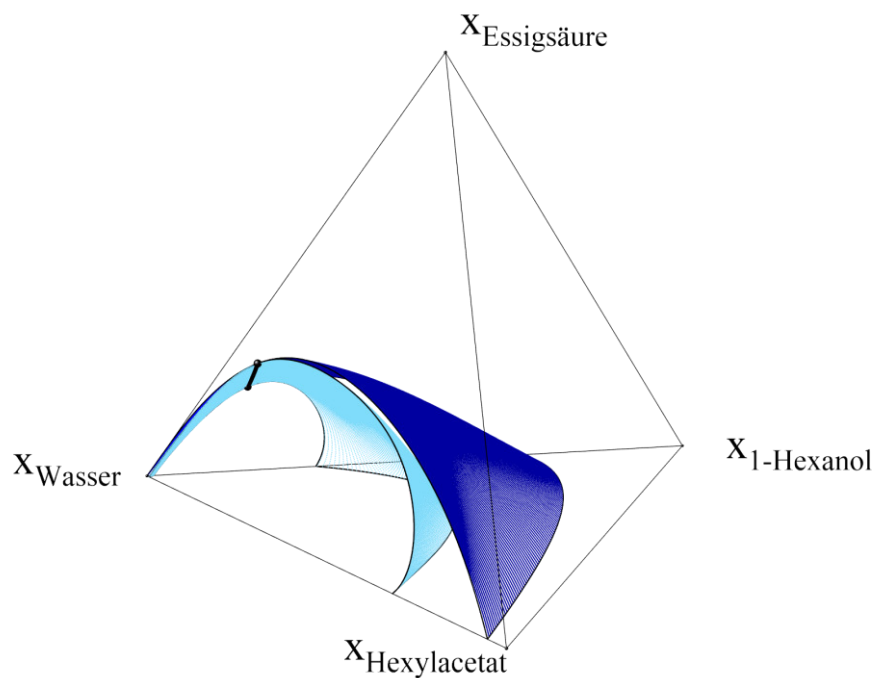


Abbildung 18. Berechneter Phasentetraeder bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im quaternären LLE Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure (dunkelblaue Fläche: Binodalfäche NRTL, hellblaue Fläche: Spinodalfäche NRTL dicke, schwarze Linie: kritische Linie NRTL) mit Frontalsicht auf das ternäre Randsystem Wasser + Hexylacetat + Essigsäure.





Die Berechnung der quaternären Spinodale erfolgt nach der Gl. 157, zur Berechnung müssen ebenfalls zwei Konzentrationen vorgegeben werden. Die Berechnung der kritischen Punkte des quaternären Systems erfolgt durch simultanes Lösen der Gl. 157 - Gl. 158, hierfür muss nur noch die Konzentrationen einer Komponente spezifiziert werden, in Summe bilden die quaternären, kritischen Punkte die kritische Linie. Die Binodalfäche, die Spinodalfäche und die kritische Linie für das quaternäre System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  sind in Abbildung 17 und Abbildung 18 zu sehen. Schmitt <sup>[155]</sup> vermisst im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure fünf Konoden und gibt zusätzlich die Einwaagekonzentration für jede Konode an. Um die quantitative Vorhersagequalität des NRTL Modells für das quaternäre Phasengleichgewicht zu überprüfen, werden diese Konoden, unter Einbeziehung der Feedkonzentrationen über die Massenbilanz, nachgerechnet, der Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Konoden ist in den Abbildung 19 und Abbildung 20 dargestellt. Zur besseren Unterscheidbarkeit der fünf Konoden selbst und der Unterscheidbarkeit zwischen Modellierung und Experiment, sind drei der fünf Konoden in Abbildung 19 und zwei der fünf Konoden in Abbildung 20 dargestellt. Die Konoden im quaternären System entsprechen Vektoren im Phasentetraeder, die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Konoden sind deshalb optisch schwer quantifizierbar. Im Anhang A7, Tabelle 15 sind deshalb zusätzlich die berechneten, relativen Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Konzentrationen jeder Komponente in Phase I und II gegeben. Die mittlere, relative Abweichung in der wasserarmen Phase beträgt 6,64 %, die der wasserreichen Phase dagegen 61,74 %. Dies erscheint angesichts der sehr guten Modellierungsergebnisse in den ternären Randsystemen ungewöhnlich hoch, allerdings resultiert diese Abweichung in der wasserreichen Phase maßgeblich aus der fehlerhaften Vorhersage der sehr geringen Löslichkeit vom Ester in Wasser, diese wird vom NRTL Modell im quaternären System prinzipiell um fast eine Zehnerpotenz überschätzt. Beispielsweise wird für Konode 5 (Anhang A7, Tabelle 15) eine Konzentration von Hexylacetat in der wasserreichen Phase von  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,0006$  gemessen, das NRTL-Modell sagt aber eine Konzentration von  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,0023$  vorher, das entspricht einer mittleren, relativen Abweichung von fast 300 %. Wird aber beispielsweise die mittlere, relative Abweichung **aller** Datenpunkte von Wasser betrachtet, beträgt diese nur 2,36 %, die von Essigsäure nur 3,69 %. Die mittlere, relative Abweichung von 61,74 % in der wasserreichen Phase ist somit fast ausschließlich auf die überschätzte Esterkonzentration zurückzuführen, die Vorhersage der Konzentration der übrigen Komponenten erfolgt meist mit einem mittleren, relativen Fehler von unter 5 % (Anhang A7, Tabelle 15).

Abbildung 19. Darstellung von drei gemessenen <sup>[155]</sup> und den zugehörigen, berechneten Konoden (NRTL) im Phasentetraeder des quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$ . Die durchgezogenen Linien stellen die mittels NRTL-Modell vorhergesagten Konoden dar, die gestrichelten Linien sind die gemessenen Konoden.

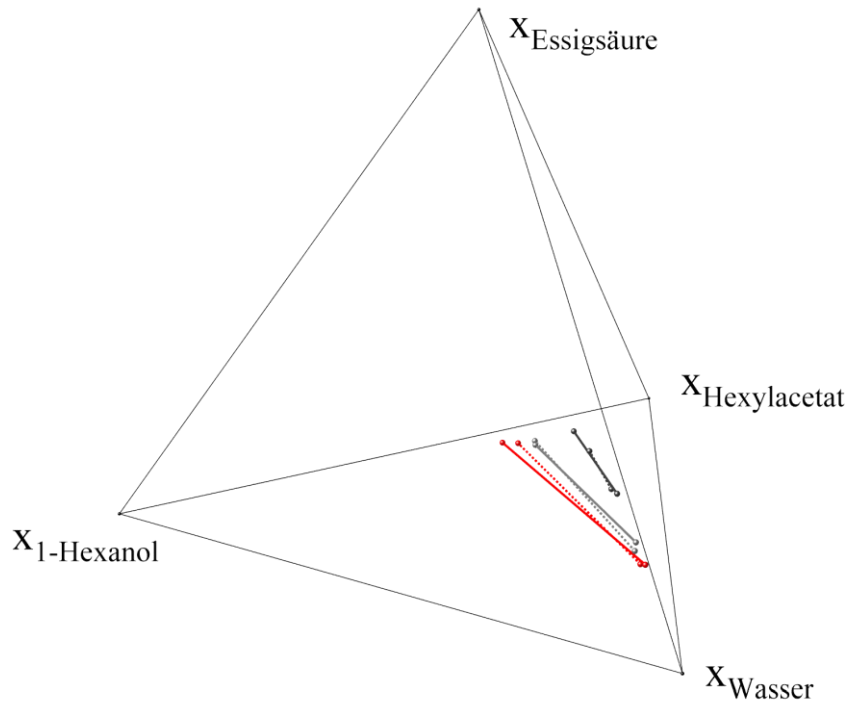
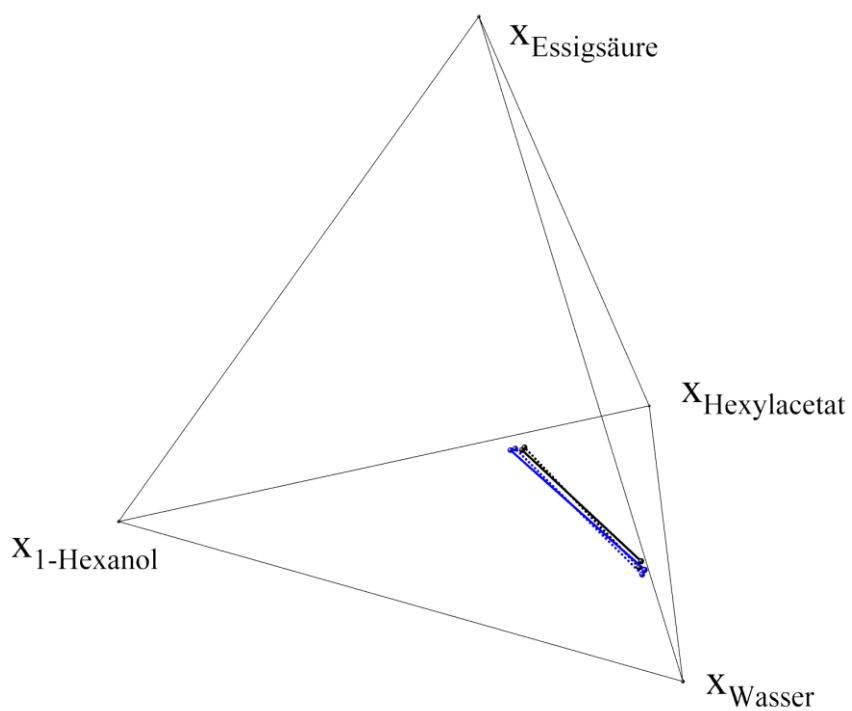
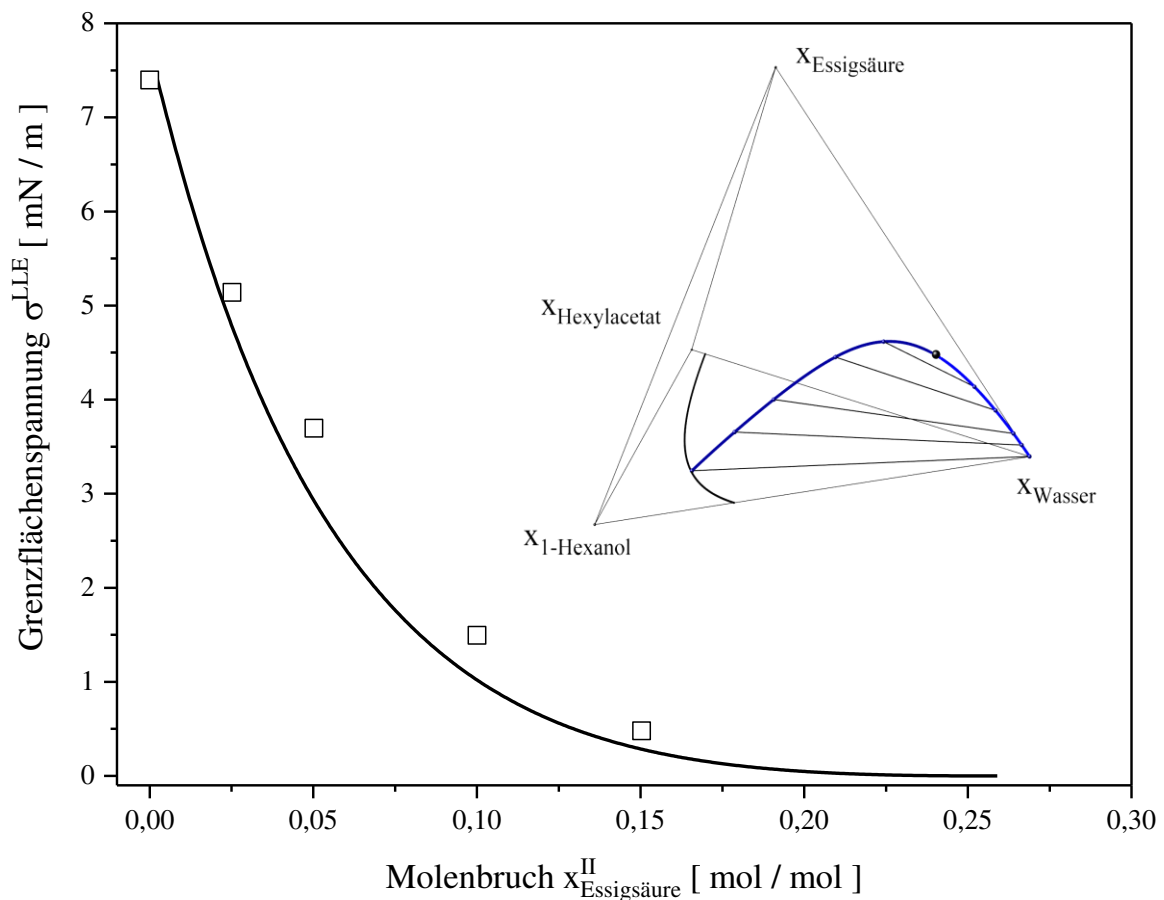


Abbildung 20. Darstellung von zwei gemessenen <sup>[155]</sup> und den zugehörigen, berechneten Konoden (NRTL) im Phasentetraeder des quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$ . Die durchgezogenen Linien stellen die mittels NRTL-Modell vorhergesagten Konoden dar, die gestrichelten Linien sind die gemessenen Konoden.



Angesichts der Tatsache, dass die NRTL-Parameter der sechs binären Randsysteme auch an Flüssig-Dampf Gleichgewichtsdaten angepasst worden sind <sup>[153], [154]</sup>, stellt das die gute Extrapolationsfähigkeit des NRTL-Modells unter Beweis. Allerdings müssen im System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure zwei verschiedene Parametersätze für VLE und LLE verwendet werden <sup>[153], [154]</sup>, wenn auch die Temperaturabhängigkeit der genannten Gleichgewichte quantitativ beschrieben werden soll. Parada <sup>[174]</sup> gibt zur Beschreibung des Stoffsystems Wasser + 1-Butanol + Butylacetat + Essigsäure mit dem UNIQUAC Modell ebenfalls zwei getrennte Parametersätze für VLE und LLE an. Im nächsten Schritt werden die Grenzflächeneigenschaften im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure untersucht.

Abbildung 21. Berechnete Grenzflächenspannung als Funktion der Konzentration an Essigsäure in Phase II im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  (durchgezogene Linie: NRTL + inkDGT) im Vergleich mit eigenen Messungen (Vierecke) mittels Spinning-Drop Tensiometer. Rechts oben im Diagramm ist weiterhin der dazugehörige Phasentetraeder mit dem quaternären Schnitt (blaue Linie), entlang dessen die Grenzflächenspannung berechnet wurde bzw. die fünf Konoden, für die die Grenzflächenspannung vermessen wurde, eingezeichnet.



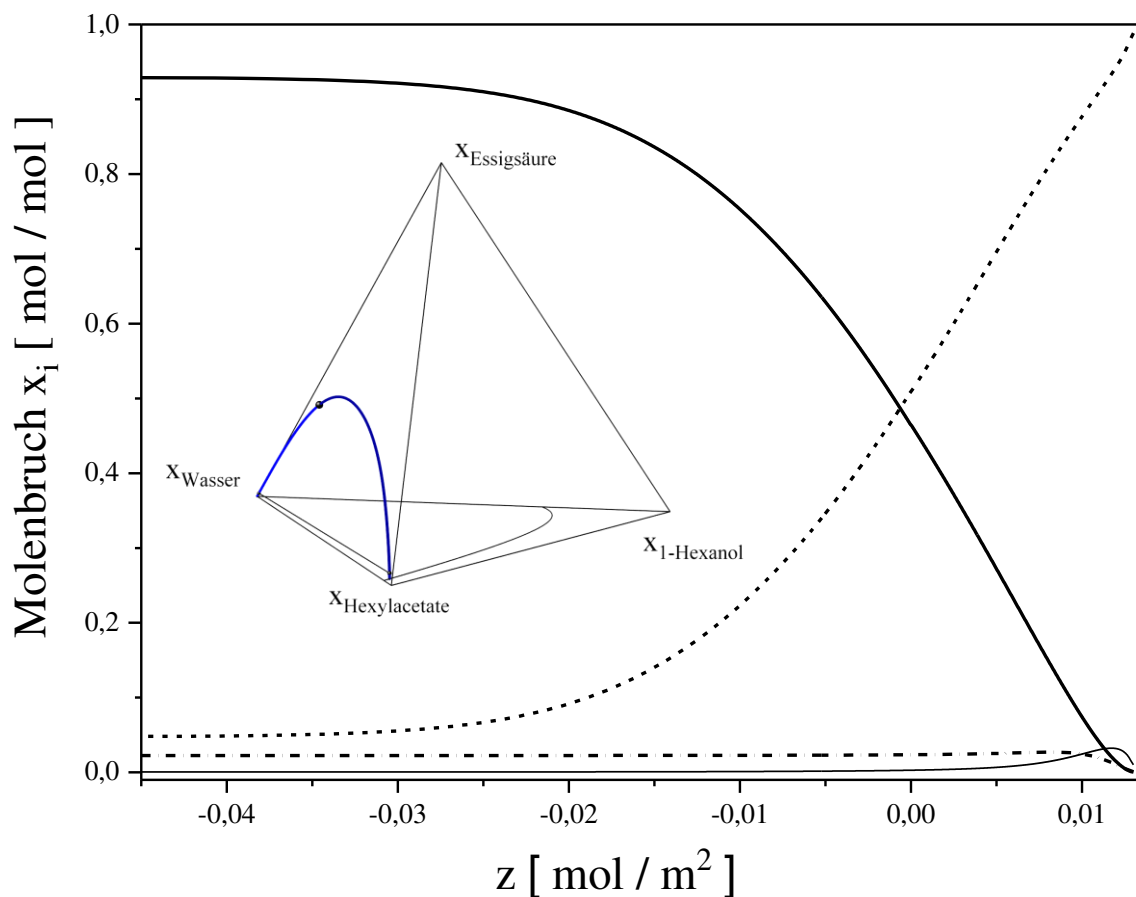
In Abbildung 21 ist die mittels NRTL + inkDGT berechnete Grenzflächenspannung als Funktion der Essigsäurekonzentration in Phase II im Vergleich zu eigenen Messungen, die über Spinning-Drop Tensiometrie erhalten wurden, dargestellt. Die Messdaten befinden sich im Anhang A7, Tabelle 16. Die quaternäre Binodale, entlang dessen die Grenzflächenspannung berechnet wird (Abbildung 21), besitzt einen kritischen Punkt, dementsprechend fällt die Grenzflächenspannung vom Wert im ternären Randsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat ( $x_{\text{Essigsäure}}^{\text{II}} = 0$  in Abbildung 21) auf den Wert 0 am kritischen Punkt ( $x_{\text{Essigsäure}}^{\text{II}} = 0,259$  in Abbildung 21) ab. Das NRTL Modell in Kombination mit der inkDGT gibt die Grenzflächenspannung über den gesamten Konzentrationsbereich sehr genau wieder. Die Vorhersage der Grenzflächenspannung des quaternären LLE's erfolgt dabei ausschließlich über die berechneten Bulkeigenschaften des Quaternärsystems, sowie der beiden Einflussparameter  $\kappa_{W/H}$  und  $\kappa_{W/HA}$ , diese wurden zuvor an einen Datenpunkt der Grenzflächenspannung der binären Mischung angepasst. Die Parametrisierung im Rahmen der inkDGT erfordert somit nur zwei experimentell, ermittelte Datenpunkte, anschließend kann die Grenzflächenspannung im gesamten Konzentrationsbereich des Phasentetraeders vorhergesagt werden.

In der Nähe des ternären Randsystems Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat verlaufen die Konoden der betrachteten, quaternären Binodalkurve (Abbildung 21) nahezu waagrecht, da die Löslichkeit von Essigsäure in der wasserarmen und wasserreichen Phase, bei geringen Feedkonzentrationen der Essigsäure, sehr ähnlich ist. Nähert man sich dagegen dem kritischen Punkt an, wird die wasserarme Phase von der Essigsäure stark bevorzugt, die Konoden werden deshalb immer steiler. Die steigende Löslichkeit in der wasserarmen Phase bei steigender Feedkonzentration der Essigsäure, und damit der Übergang von nahezu waagerechten zu sehr steilen Konoden, wird vom NRTL Modell nicht einwandfrei beschrieben, wodurch sich für Essigsäurekonzentration in der wasserarmen Phase ( $0,05 < x_{\text{Essigsäure}}^{\text{II}} < 0,1$ ) etwas höhere Abweichungen der Grenzflächenspannung im Vergleich zum Experiment ergeben (Abbildung 21). Insgesamt liefert die inkDGT in Kombination mit dem NRTL Modell eine sehr akkurate Vorhersage der Grenzflächenspannung als Funktion der Konzentration, nach Kenntnisstand des Autors ist in der Literatur noch nie die Modellierung der Grenzflächenspannung quaternärer Flüssig-Flüssig Gleichgewichte erfolgt.

Die inkDGT ermöglicht weiterhin die Berechnung von örtlich eindimensional aufgelösten Konzentrationsprofilen innerhalb der Grenzschicht, im folgenden Abschnitt werden diese für drei verschiedene Konoden berechnet und diskutiert. Die betrachteten Konoden liegen dabei alle auf einer quaternären Binodalkurve mit  $x_i^{\text{I}}/x_j^{\text{I}} = \text{konstant}$ . Für die erste Konode sind die Konzentrationsverläufe von Wasser, 1-Hexanol, Hexylacetat und Essigsäure über der

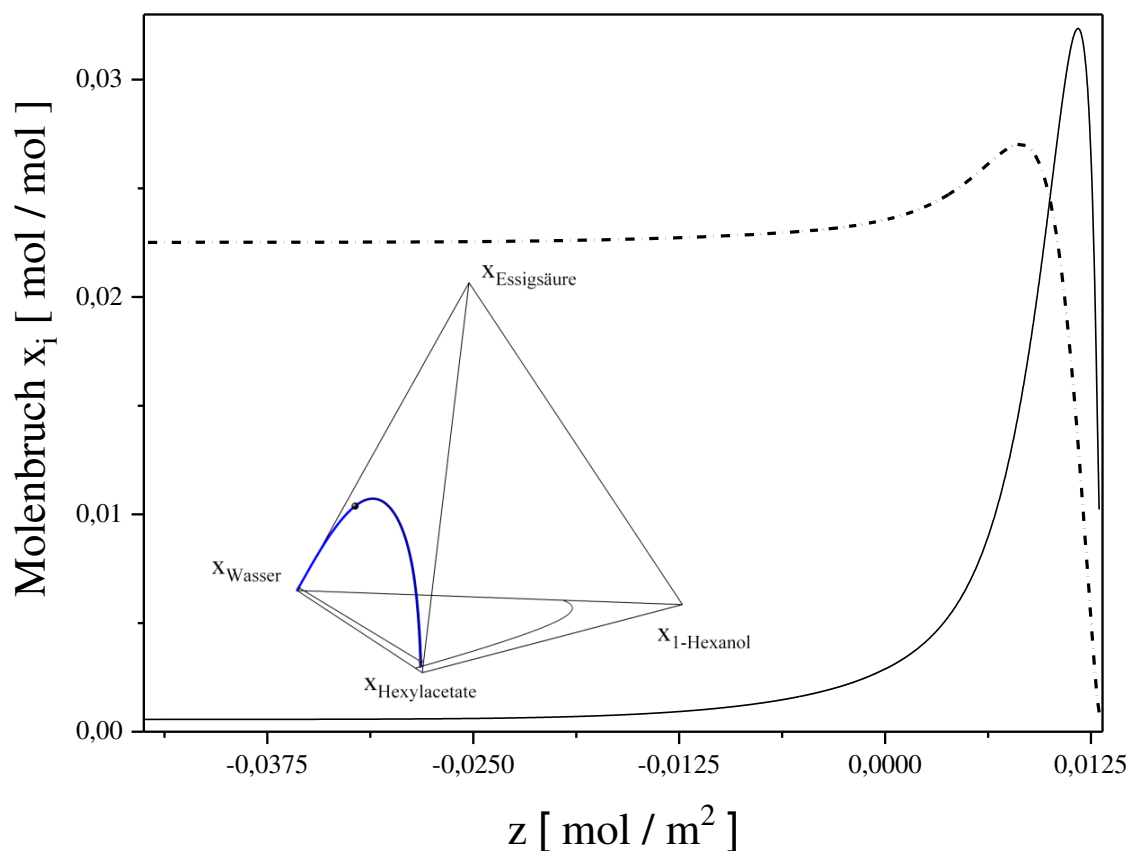
Grenzschichtkoordinate  $z\Delta\rho$  in Abbildung 22 dargestellt, die betrachtete Konode liegt sehr nahe der ternären Randsysteme Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat und Wasser + Hexylacetat + Essigsäure. Die Konzentration von 1-Hexanol und Essigsäure ist in den Bulkphasen sehr gering, eine fast reine Wasserphase steht mit einer fast reinen Esterphase im Gleichgewicht, die Konzentrationsverläufe von Wasser und Hexylacetat sind dementsprechend steil, da die Löslichkeit von Wasser in der stark unpolaren Esterphase bzw. die Löslichkeit von Hexylacetat in der stark polaren Wasserphase sehr gering sind. Der molekulare Aufbau von 1-Hexanol und Essigsäure besteht sowohl aus polaren als auch unpolaren Gruppen, die Hydroxylgruppe des Alkohols besitzt polaren Charakter, während der Kohlenwasserstoffrest unpolar ist, bei der Essigsäure ist die Carboxygruppe polar, der Kohlenwasserstoffrest  $\text{CH}_3$  dagegen unpolar. Zur Verteilung dieser beiden Stoffe stehen allerdings nur eine stark polare Bulkphase (wasserreiche Phase) und eine stark unpolare Bulkphase (esterreiche Phase) zur Verfügung.

Abbildung 22. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe von Wasser (dicke, durchgezogene Linie), 1-Hexanol (gestrichelt, gepunktete Linie), Hexylacetat (gestrichelte Linie) und Essigsäure (dünne, durchgezogene Linie) als Funktion der eindimensionalen Grenzschichtkoordinate  $z$  bei  $T = 298,15$  K. Weiterhin ist links im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit der quaternären Binodale (blaue Linie) und der hier betrachteten Konode eingezeichnet.



Halten sich Hexanol und Essigsäure allerdings vermehrt in der Grenzschicht auf, können dort die funktionellen Gruppen entsprechend zur wasserreichen oder esterreichen Phase ausgerichtet werden, sodass jede funktionelle Gruppe, je nach Polarität, eine für sich günstigere Umgebung vorfindet. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass sich 1-Hexanol und Essigsäure bei derart geringen Bulkphasenkonzentrationen in der Grenzschicht anreichern, dies entspricht einem Extremum in den Konzentrationsverläufen im inhomogenen Gebiet. Vergrößert man die Konzentrationsprofile bei kleinen Werten der Grenzschichtkoordinate  $z\Delta\rho$  in Abbildung 22, was örtlicher Nähe zur unpolaren Esterphase entspricht, kann sowohl im örtlichen Konzentrationsverlauf von 1-Hexanol, als auch im örtlichen Konzentrationsverlauf von Essigsäure ein Maximum festgestellt werden, das ist stark vergrößert in Abbildung 23 dargestellt.

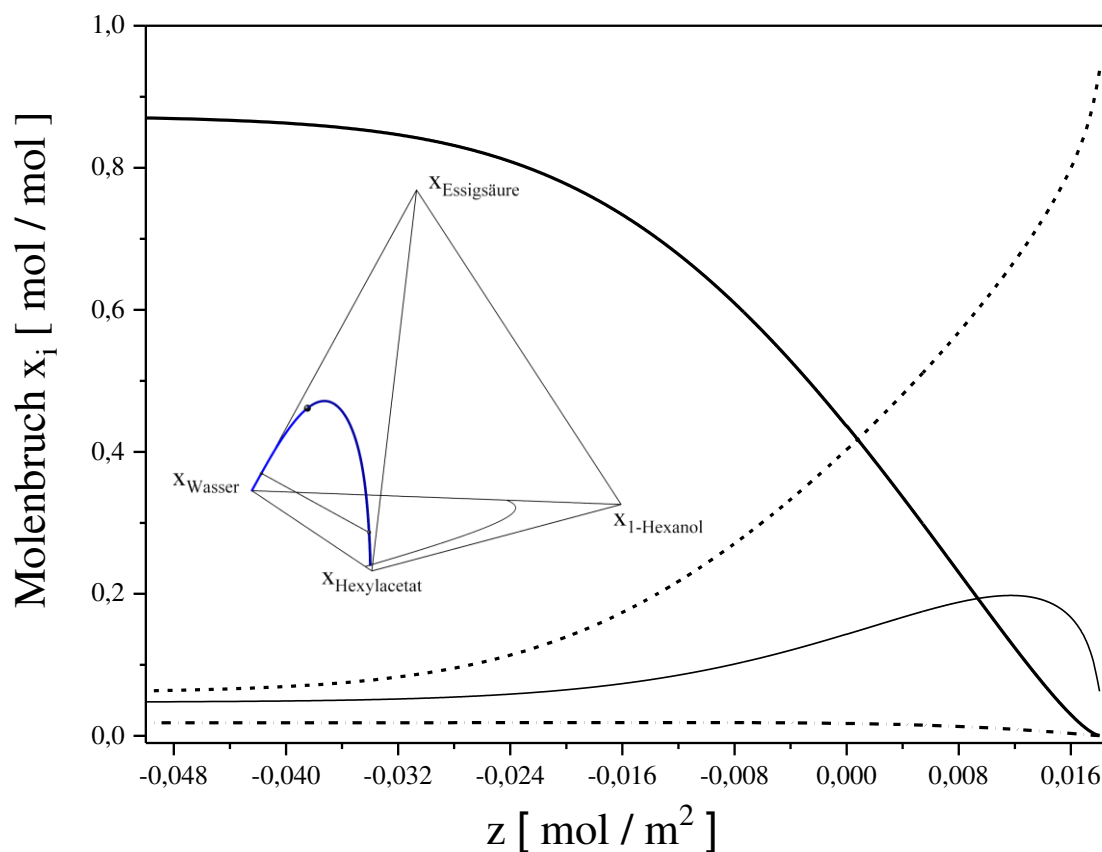
Abbildung 23. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe von 1-Hexanol (gestrichelt, gepunktete Linie) und Essigsäure (durchgezogene Linie) als Funktion der eindimensionalen Grenzschichtkoordinate  $z$  bei  $T = 298,15$  K. Weiterhin ist links im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit der quaternären Binodalen (blaue Linie) und der hier betrachteten Konode eingezeichnet.



Diese Maxima in den Konzentrationsverläufen entsprechen Anreicherungseffekten von Essigsäure und 1-Hexanol in der Grenzschicht. Die Maxima beider Komponenten befinden sich

dabei an unterschiedlichen Stellen in der Grenzschicht, da ansonsten die Massenbilanz  $\sum x_i = 1$  nur eingehalten werden könnte, wenn gleichzeitig eine Abreicherung von Wasser oder Hexylacetat an dieser Stelle vorliegen würde, dies würde einem Minimum im Konzentrationsverlauf entsprechen. In der Regel weisen allerdings die Konzentrationsprofile der phasenbildenden Stoffe keine Extrempunkte auf, wodurch die Maxima von Essigsäure und 1-Hexanol versetzt zueinander in der Grenzschicht auftreten. In Abbildung 23 ist zu erkennen, dass das Maximum der Essigsäure wesentlich stärker ausgeprägt ist, als das von 1-Hexanol.

Abbildung 24. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe von Wasser (dicke, durchgezogene Linie), 1-Hexanol (gestrichelt, gepunktete Linie), Hexylacetat (gestrichelte Linie) und Essigsäure (dünne, durchgezogene Linie) als Funktion der eindimensionalen Grenzschichtkoordinate  $z$  bei  $T = 298,15$  K. Weiterhin ist links im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit der quaternären Binodalen (blaue Linie) und der hier betrachteten Konode eingezeichnet.

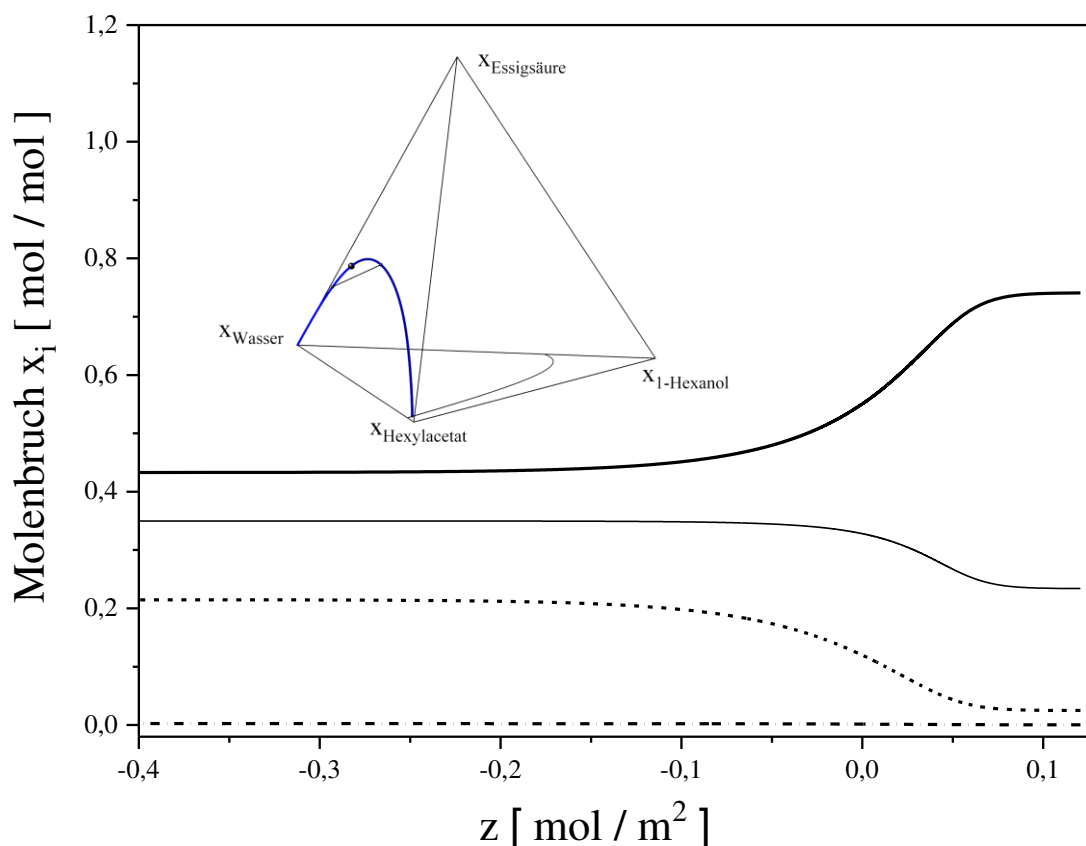


Eine Erklärung dafür liefert der Verteilungskoeffizient  $K_{V,i}$  beider Komponenten, für Essigsäure liegt dieser deutlich näher am Wert Eins. Ein Verteilungskoeffizient von  $K_{V,i} \gg 1$  impliziert direkt, dass eine von beiden Bulkphasen von diesem Stoff bevorzugt wird, die Anreicherung in der Grenzschicht kann dann nur noch bedingt mit dem Vorfinden einer lokal günstigeren Umgebung verbunden sein, wenn eine erhöhte Bulkphasenkonzentration der

entsprechenden Komponente vorliegt.

Wird eine Konode auf der gleichen, quaternären Binodalkurve (blaue Linie im Phasentetraeder in Abbildung 22 und Abbildung 23) betrachtet, die weiter entfernt vom ternären Randsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat liegt, verschwindet die Anreicherung des Alkohols in der Grenzschicht, während die Anreicherung der Essigsäure weiter zunimmt, dies ist in Abbildung 24 zu erkennen. Auf der hier betrachteten Konode wird die esterreiche Phase von 1-Hexanol stark bevorzugt, die Löslichkeit ist deutlich höher als in der wasserreichen Phase, was das Verschwinden der Anreicherung in der Grenzschicht erklärt. Die Löslichkeit der Essigsäure ist dagegen in beiden Bulkphasen fast identisch, was auch am nahezu waagerechten Verlauf der Konode im Phasentetraeder zu erkennen ist, was zu einer vermehrten Anreicherung im inhomogenen Gebiet führt.

Abbildung 25. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe von Wasser (dicke, durchgezogene Linie), 1-Hexanol (gestrichelt, gepunktete Linie), Hexylacetat (gestrichelte Linie) und Essigsäure (dünne, durchgezogene Linie) als Funktion der eindimensionalen Grenzschichtkoordinate  $z$  bei  $T = 298,15$  K. Weiterhin ist links oben im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit der quaternären Binodalen (blaue Linie) und der hier betrachteten Konode eingezeichnet.



Da die Gesamtkonzentration der Essigsäure in beiden Bulkphasen höher ist als auf der zuvor betrachteten Konode (Abbildung 22 und Abbildung 23) steigt auch die Löslichkeit von Wasser



in der esterreichen Phase bzw. die Löslichkeit von Hexylacetat in der wasserreichen Phase, da die Essigsäure als Lösungsvermittler agiert. Das ist auch daran zu erkennen, dass im gesamten Phasentetraeder das Flüssig-Flüssig Gleichgewicht verlassen wird und eine homogene Phase entsteht, wenn die Konzentration der Essigsäure einen bestimmten, je nach Konzentrationen der anderen drei Komponenten, Wert überschreitet. Wird auf der gleichen, quaternären Binodalen eine Konode betrachtet, die schon sehr nahe am kritischen Punkt liegt, verschwindet auch die Anreicherung der Essigsäure in der Grenzschicht (Abbildung 25), die Konzentrationsverläufe aller Komponenten in der Grenzschicht weisen nun den typischen Tangens Hyperbolicus Verlauf auf. Auf der in Abbildung 25 betrachteten Konode ist die Feedkonzentration der Essigsäure im Gegensatz zu den zuvor betrachteten Konoden weiter gestiegen, als Lösungsvermittler hat die Essigsäure dementsprechend die Bulkphasen in dem Sinne verändert, dass die beteiligten Komponenten Wasser, 1-Hexanol und Hexylacetat nun in beiden Bulkphasen erhöht vorhanden sind. Das wird selbstverständlich auch durch die Nähe zum kritischen Punkt deutlich: dort ist die Konzentration des Lösungsvermittlers Essigsäure so hoch, dass der Zerfall in zwei flüssigen Phasen keine Verringerung der Freien Enthalpie  $G$  mehr zur Folge hat, die Lösung ist homogen. Die Steigung der Konoden in der Nähe des kritischen Punktes (Abbildung 25) ist erheblich größer, als in der Nähe des ternären Randsystems Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat (Abbildung 22) wo der Verlauf nahezu waagrecht ist d.h. dass jede Komponente bevorzugt eine Bulkphase, wodurch Anreicherungseffekte nicht mehr auftreten.

## 5.2 Kinetik und Reaktionsgleichgewicht der Veresterungsreaktion

Das chemische Gleichgewicht der Veresterungsreaktion von 1-Hexanol mit Essigsäure zu Hexylacetat und Wasser wird über die Gleichgewichtskonstante  $K$  beschrieben, diese wird, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, auf zwei verschiedenen Wegen ermittelt: die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist über die Freie Reaktionsenthalpie  $\Delta_{Rg}^+$  definiert (Gl. 20), diese kann aus thermodynamischen Standarddaten, den Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B h_{0i}^+$  und den Standardbildungsentropien  $\Delta_B s_{0i}^+$ , berechnet werden (Gl. 21 - Gl. 23). Findet die betrachtete Reaktion nicht bei Tabellierungsbedingungen statt, müssen zusätzlich die isobaren Wärmekapazitäten  $c_{P,i}$  als Funktion der Temperatur bekannt sein, um  $\Delta_B h_{0i}^+$  und  $\Delta_B s_{0i}^+$  auf die vorliegenden Bedingungen umzurechnen (Gl. 24 und Gl. 25). Weiterhin kann die Gleichgewichtskonstante  $K$  über das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  der Hin- und Rückreaktion erhalten werden (Gl. 32), diese können beispielsweise aus Messungen erhalten werden, bei denen die Konzentrationen der Edukte und Produkte über der Zeit gemessen werden. Beide Vorgehensweise zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten  $K$

werden in diesem Kapitel für die Temperaturen  $T = 298,15 \text{ K}$  und  $T = 353,9 \text{ K}$  verfolgt. Dadurch soll untersucht werden, welcher der beiden Wege im Allgemeinen eine genauere Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten  $K$  zulässt.

Wird die Gleichgewichtskonstante  $K$  über thermodynamische Standarddaten berechnet, werden zunächst die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_{\text{B}}h_{0i}^+(T^+, P^+)$  und die Standardbildungsentropien  $\Delta_{\text{B}}S_{0i}^+(T^+, P^+)$  der Edukte und Produkte benötigt. Diese werden für Wasser<sup>[175]</sup>, Essigsäure<sup>[176]</sup> und 1-Hexanol<sup>[176]</sup> der Literatur entnommen. Im Fall von Hexylacetat sind keine thermodynamischen Standarddaten in der Literatur verfügbar, diese werden deshalb über eine Korrelation<sup>[177]</sup> abgeschätzt, wobei den im Molekül auftretenden funktionellen Gruppen Werte der Bildungsenthalpie und Bildungsentropie zugeordnet werden, diese werden dann, je nach auftretender Art und Anzahl im Molekül, additiv behandelt. Diese Gruppenbeitragsmethode wird beispielsweise auch von Schmitt<sup>[155]</sup> verwendet. Die Werte der Standardbildungsenthalpien  $\Delta_{\text{B}}h_{0i}^+(T^+, P^+)$  und der Standardbildungsentropien  $\Delta_{\text{B}}S_{0i}^+(T^+, P^+)$  sind für Wasser, 1-Hexanol, Hexylacetat und Essigsäure im Anhang A8, Tabelle 17 gegeben. Da die Gleichgewichtskonstante  $K$  neben Tabellierungsbedingungen  $T^+$  und  $P^+$  auch bei der Temperatur  $T = 353,9 \text{ K}$  untersucht wird, werden weiterhin die isobaren Wärmekapazitäten  $c_{p,i}$  als Funktion der Temperatur benötigt. Dafür werden entsprechende Polynome,  $c_p = f(T)$ , für Wasser<sup>[178]</sup>, 1-Hexanol<sup>[179]</sup> und Essigsäure<sup>[180]</sup> der Literatur entnommen. Die Form der Polynome, sowie die darin auftretenden Koeffizienten, sind im Anhang A8, Tabelle 18 gegeben. Die Temperaturabhängigkeit der isobaren Wärmekapazität von Hexylacetat ist in der Literatur nicht verfügbar, deshalb werden eigene Messungen mittels DSC im Temperaturbereich  $T = 298,15 - 358,15 \text{ K}$  durchgeführt. Die aufgenommenen Messwerte sind in Abbildung 26 dargestellt.

Die untersuchte Probe von Hexylacetat wird dabei zunächst über eine Aufheizrampenfunktion, anschließend über eine Abkühlrampenfunktion vermessen, der genaue Messablauf ist im Kapitel 4.5 beschrieben. Die Mittelwerte für jede Temperatur aus Aufheiz- und Abkühlvorgang werden verwendet, um eine lineare Regression durchzuführen, das dadurch erhaltene Polynom 1. Grades ist im Anhang A8, Tabelle 18 gegeben. Bei Kenntnis von  $\Delta_{\text{B}}h_{0i}^+(T^+, P^+)$ ,  $\Delta_{\text{B}}S_{0i}^+(T^+, P^+)$  und  $c_{p,i} = f(T)$  kann die Gleichgewichtskonstante  $K$  als Funktion der Temperatur vorhergesagt werden. Für die Veresterungsreaktion nach Gl. 123 bei  $T = 298,15 \text{ K}$  und  $T = 353,9 \text{ K}$  beträgt diese:

$$K(T = 298,15 \text{ K}) = 127,03 \qquad \text{Gl. 181}$$

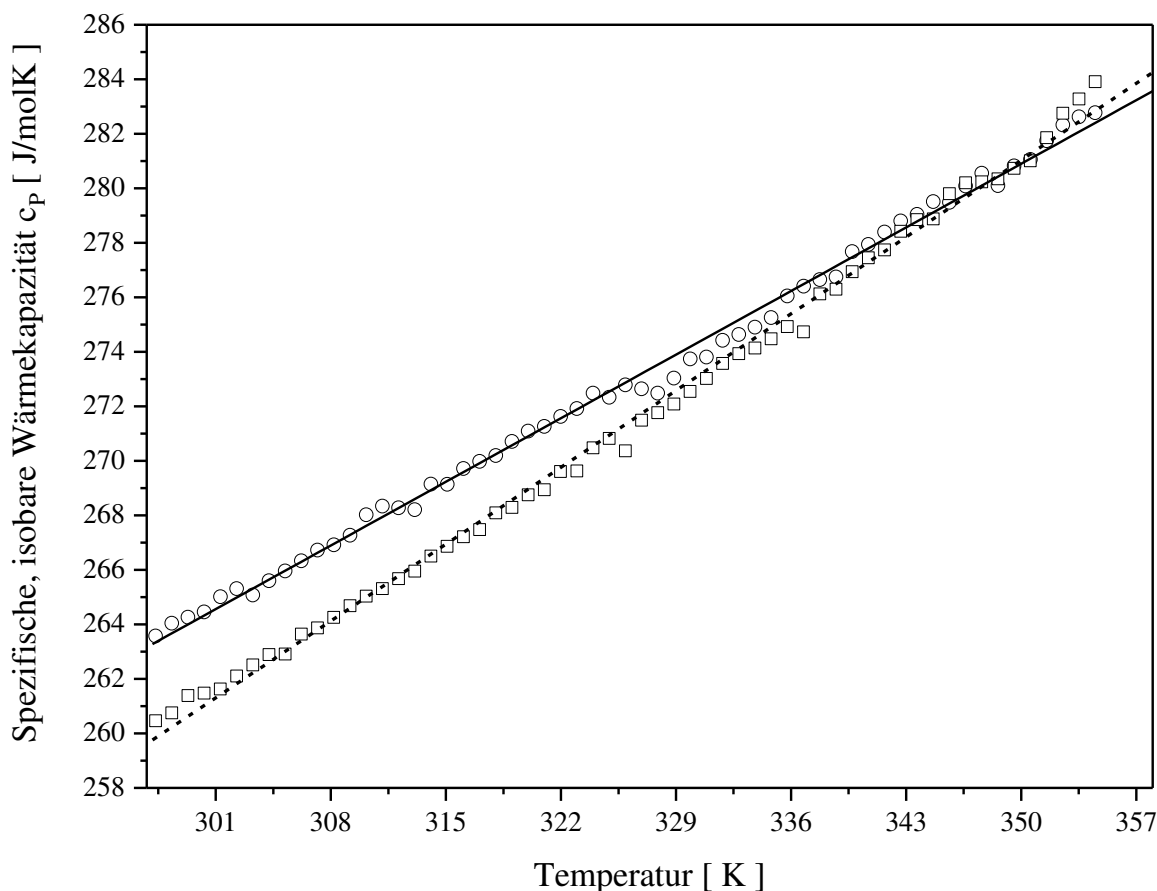
und

$$K(T = 353,9 \text{ K}) = 84,51 .$$

Gl. 182

Die Werte der Gleichgewichtskonstanten nach Gl. 181 und Gl. 182 implizieren, dass das chemische Gleichgewicht stark auf der Produktseite liegt. Auffällig sind die ungewöhnlich hohen Werte bei beiden Temperaturen, außerdem wird hier eine Abnahme der Gleichgewichtskonstanten mit steigender Temperatur vorhergesagt. Diese Auffälligkeiten unterstreichen die Notwendigkeit einer experimentellen Untersuchung der Gleichgewichtskonstanten. Schmitt <sup>[155]</sup> vermisst für die Temperaturen  $T = 298,15 \text{ K}$  und  $T = 353,9 \text{ K}$  die autokatalysierte Reaktionsgeschwindigkeit in homogener Lösung für die Veresterungsreaktion von Essigsäure mit 1-Hexanol zu Hexylacetat und Wasser.

Abbildung 26. Experimentelle DSC Messungen der spezifischen, isobaren Wärmekapazität von Hexylacetat. Zur Messungen werden eine Aufheizrampenfunktion (Kreise), sowie eine Abkühlrampenfunktion (Vierecke) verwendet. Anschließend werden aus linearer Regression die Polynome 1.Grades  $c_p = A_i + B_i T$  bestimmt (Aufheizvorgang: durchgezogene Linie -  $c_p = 164,2 + 0,33T$  [ $R^2 = 0,9960$ ], Abkühlvorgang: gestrichelte Linie -  $c_p = 140,1 + 0,40T$  [ $R^2 = 0,9965$ ]). Für die weiteren Rechnungen wird der Mittelwert von  $A_i$  und  $B_i$  verwendet, diese sind im Anhang A8, Tabelle 18 gegeben.



Für beide Temperaturen werden die Konzentrationen von fünf verschiedenen Proben, mit jeweils unterschiedlicher Anfangszusammensetzung, über der Zeit mittels Gaschromatografie

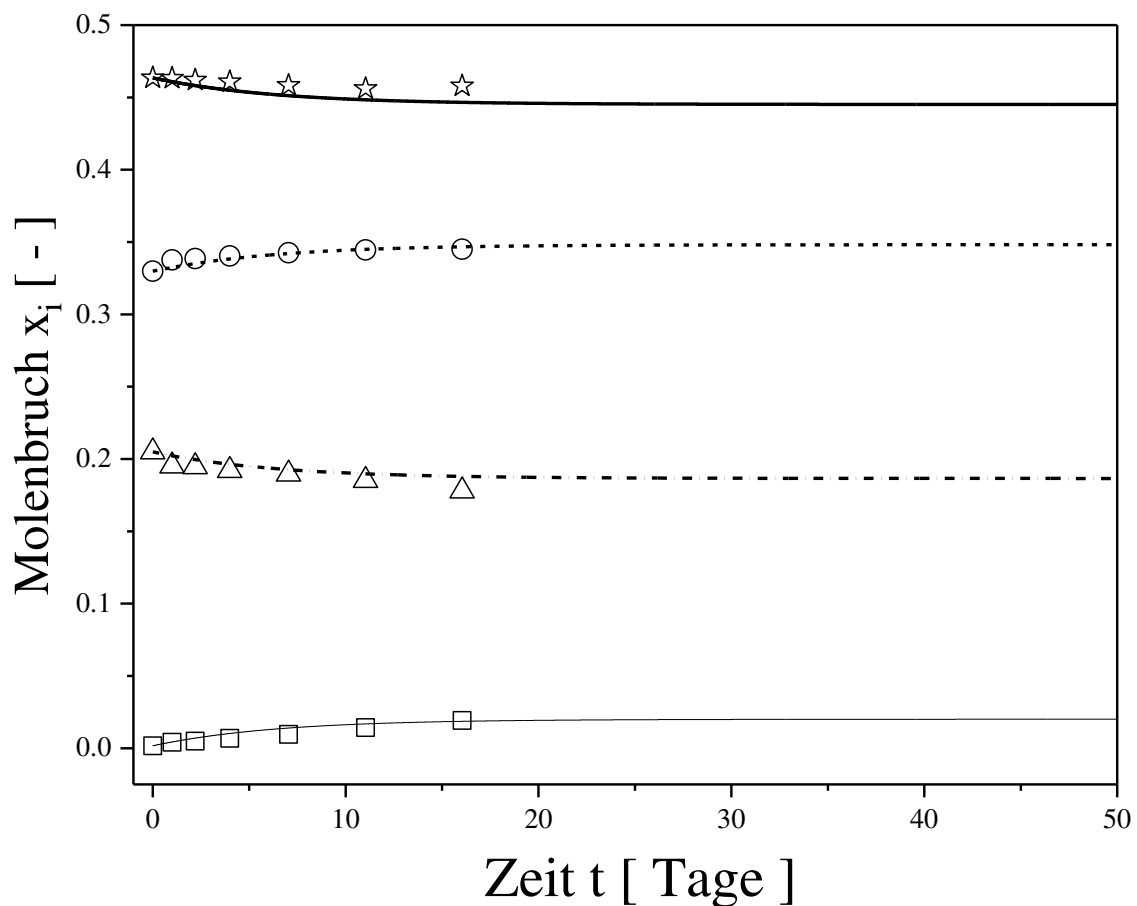
gemessen. Die experimentellen Werte sind bei Schmitt <sup>[155]</sup> zu finden. Diese Konzentrationsmessungen als Funktion der Zeit können zur Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion,  $k_1$  und  $k_2$ , in den formulierten Reaktionszeitgesetzen (Gl. 142 - Gl. 149) verwendet werden. Da nur die Konzentrationen, nicht die Aktivitäten, gemessen werden können, die Reaktionszeitgesetze aber thermodynamisch konsistent über die Aktivitäten formuliert sind, wird auch hier das NRTL Modell verwendet, um zu den experimentell erhaltenen Konzentrationen  $x_i = f(t)$  den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i = f(t)$  zu bestimmen. Die rechte Seite der Gl. 142 - Gl. 149 ist damit, bis auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, bekannt. Die linke Seite, genauer gesagt der zeitliche Konzentrationsgradient, wird über einen Vorwärtsdifferenzenquotient approximiert und kann somit ebenfalls aus den experimentellen Informationen beschrieben werden. Anschließend wird mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate folgendes Funktional aufgestellt, welches anschließend für alle Datenpunkte jeder experimentell, vermessenen Probe minimiert wird:

$$\sum_{i=1}^{ND} \sum_{j=1}^{NC} \left( \left[ \frac{x_j[i] - x_j[i+1]}{t[i] - t[i+1]} \right]^{EXP} - \left[ \frac{dx_j}{dt} \right]^{CALC} \right)^2 = \min . \quad \text{Gl. 183}$$

Die äußere Summe läuft dabei über alle gemessenen Datenpunkte ND (Number of Data Points) zu den verschiedenen Zeitpunkten  $t$ , die innere Summe läuft über alle Komponenten NC des aktuellen Zeitpunktes  $t$ . Die Minimierung des Funktionals nach Gl. 183 erfolgt im Rahmen dieser Arbeit mit dem Simplex-Verfahren. Dadurch werden für beide Temperaturen fünf Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Hin- und Rückreaktion erhalten, aus dem Verhältnis ergeben sich entsprechend Gl. 32 fünf Werte der Gleichgewichtskonstante  $K$  pro Temperatur. Die durch die Minimierung der Gl. 183 erhaltenen Werte von  $k_1$ ,  $k_2$  und  $K$  sind für beide Temperaturen im Anhang A9, Tabelle 19 und Tabelle 20 gegeben, für weitere Rechnungen wird der Mittelwert der fünf Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pro Temperatur verwendet. Um die erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten quantitativ zu validieren, werden die experimentell, untersuchten Mischungen <sup>[155]</sup> nachgerechnet, indem die Reaktionszeitgesetze mit den experimentell vorliegenden Anfangsbedingungen  $x_i(t_0)$  integriert werden. Die experimentellen Kinetikdaten  $x_i = f(t)$ , sowie die Modellierungsergebnisse der integrierten Reaktionszeit-gesetze sind für die Proben I-V ( $T = 298,15 \text{ K}$ ) und die Proben VI-X ( $T = 353,9 \text{ K}$ ) im Anhang A9, Abbildung 16 – Abbildung 24 dargestellt. Als ausgewähltes Beispiel zur Diskussion sind in Abbildung 27 die experimentellen Kinetikdaten <sup>[155]</sup> und die Modellierungsergebnisse der Reaktionszeitgesetze für Probe II zu

sehen. Wie in Abbildung 27 zu erkennen ist, vermisst Schmitt <sup>[155]</sup> die Reaktionskinetik im einphasigen, homogenen Bereich des Phasentetraeders. Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  aber nur von der Temperatur abhängig sind (Gl. 32), können diese im Rahmen der thermodynamischen Modellierung auch für die Modellierung im Zweiphasensystem verwendet werden. Die Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in beiden Phasen sind zusätzlich identisch, da sich das System für  $t = 0$  bis  $t \rightarrow \infty$  im thermischen Gleichgewicht befindet.

Abbildung 27. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 298,15$  K. Vergleich zwischen experimentellen Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Kreise: Hexylacetat, Dreiecke: Essigsäure, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeigesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).

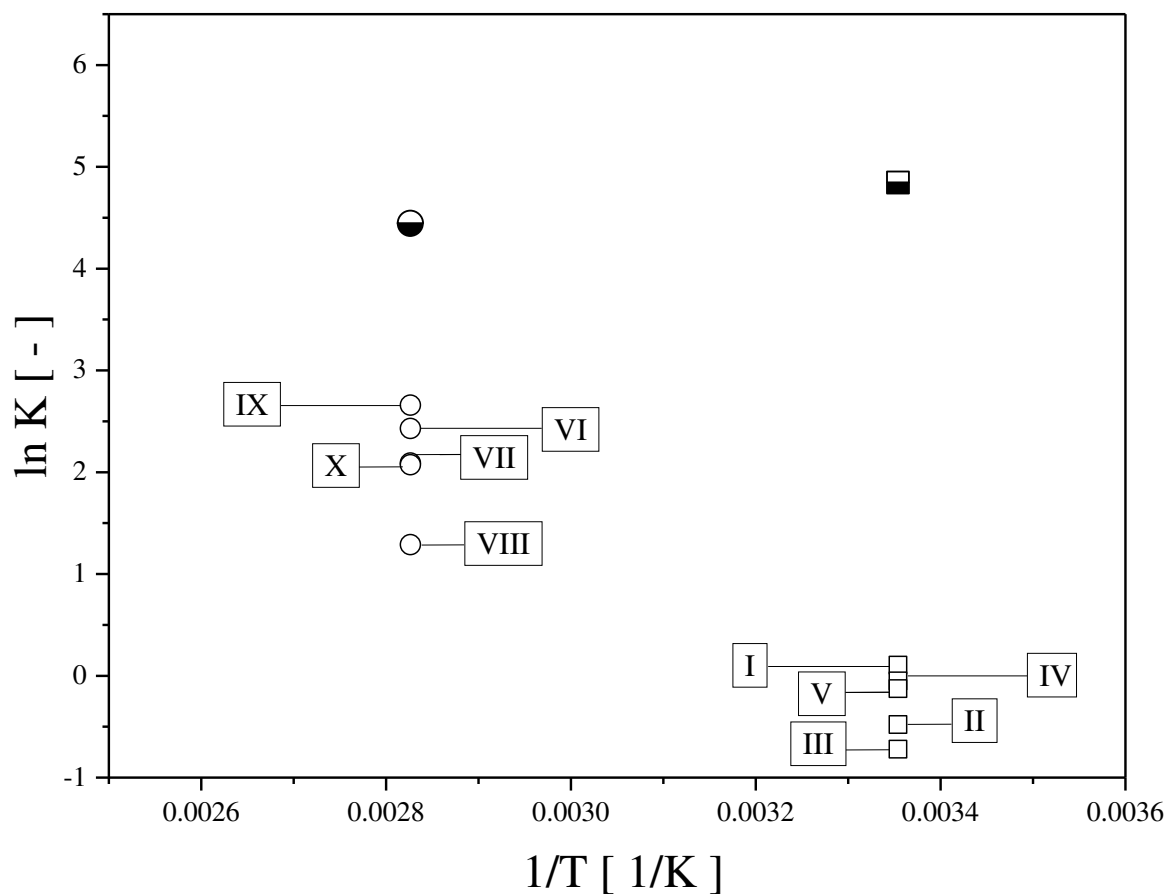


Weiterhin fällt in Abbildung 27 auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Veresterungsreaktion im Fall der Autokatalyse sehr gering ist, die zeitlichen Konzentrationsgradienten verschwinden nach etwa 50 Tagen, was dem Erreichen des chemischen Gleichgewichts entspricht. Findet die Veresterungsreaktionen in den auftretenden Phasen eines Mehrphasensystems statt, ist damit zu rechnen, dass das Erreichen des chemischen Gleichgewichts noch wesentlich mehr Zeit beansprucht, da dort neben dem chemischen

Gleichgewicht gleichzeitig die Isoaktivitätsbedingungen eingehalten werden müssen, was Einschränkungen im Reaktionsverlauf zur Folge hat. Weiterhin wird der Freiheitsgrad des Systems dadurch stark verringert. Das chemische Gleichgewicht nach Gl. 29 spannt hingegen im homogenen, einphasigen Bereich des Phasentetraeders ein Volumen auf, hat dementsprechend unendlich viele Lösungen.

Weiterhin ist in Abbildung 27 zu erkennen, dass die Integration der Reaktionszeitgesetze mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten aus der Minimierung von Gl. 183 die experimentellen Kinetikdaten sehr zufriedenstellend wiedergibt. Dies trifft auch auf die experimentellen Proben bei  $T = 298,15 \text{ K}$  I, III, IV, V und die Proben bei  $T = 353,9 \text{ K}$  VI-X zu (Anhang A9, Abbildung 16 - Abbildung 24).

Abbildung 28. Vergleich der Gleichgewichtskonstanten  $K$  bei  $T = 298,15 \text{ K}$  und  $T = 353,9 \text{ K}$  die über zwei verschiedene Wege erhalten werden: die halbausgefüllten Symbole (Vierteck  $T = 298,15 \text{ K}$ , Kreis  $T = 353,9 \text{ K}$ ) repräsentieren die Gleichgewichtskonstanten die über thermodynamische Standarddaten berechnet werden, die leeren Symbole (Viertecke  $T = 298,15 \text{ K}$ , Kreise  $T = 353,9 \text{ K}$ ) sind die, die über Anpassung an die experimentell, vermessenen Proben <sup>[155]</sup> (I-X) erhalten werden.



In Abbildung 28 erfolgt der Vergleich zwischen der aus thermodynamischen Standarddaten vorhergesagten Gleichgewichtskonstanten  $K$  und der aus dem Verhältnis der beiden experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhaltenen Gleichgewichtskonstanten  $K$ . Zunächst fällt auf, dass die Werte der Gleichgewichtskonstanten  $K$ , die aus dem Verhältnis der experimentell zugänglichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erhalten werden, für beide Temperaturen streuen. Dies bedeutet, dass hier eine Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante beobachtet wird, die laut Theorie nicht auftreten darf, da die Gleichgewichtskonstante  $K$  nur von der Temperatur  $T$  und dem Druck  $P$  abhängig ist (Gl. 20). Allerdings wird im Experiment nur die Konzentration der Edukte und Produkte bestimmt, letztendlich also die Gleichgewichtskonstante  $K_x$  gemessen, die eine Konzentrationsabhängigkeit aufweist. Die anscheinend auftretende Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K$  ist also eine Folge der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten mit dem NRTL-Modell, welches nicht vollständig in der Lage ist, über die Berechnung von  $K_\gamma$ , die Konzentrationsabhängigkeit von  $K = K_x K_\gamma$  aufzuheben. Da die Parameter des NRTL-Modells an die Phasengleichgewichte (VLE und LLE) der binären Randsysteme angepasst werden, erscheint es aber auch nicht verwunderlich, dass damit die Lage des chemischen Gleichgewichts nicht voll erfasst werden kann. Zudem wird von Grob <sup>[181]</sup> anhand der Butylacetatsynthese gezeigt, dass das NRTL-Modell die Konzentrationsabhängigkeit von  $K_x$  über die Vorhersage von  $K_\gamma$  wesentlich besser nivellieren und damit das chemische Gleichgewicht wesentlich zuverlässiger vorhersagt bzw. beschreibt als beispielsweise das UNIQUAC-Modell, das COSMO-RS-Modell oder die PC-SAFT Zustandsgleichung.

In Abbildung 28 fällt zudem auf, dass die über thermodynamische Standarddaten berechnete Gleichgewichtskonstante für beide Temperaturen wesentlich höhere Werte annimmt, als wenn diese aus kinetischen Messungen erhalten wird. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass die aus dem Experiment erhaltene Gleichgewichtskonstante eine zuverlässigere Beschreibung des chemischen Gleichgewichts liefert als die aus thermodynamischen Standarddaten Vorausgesagte. Die Standardbildungsenthalpien  $\Delta_B h_{0i}^+$  werden zwar ebenfalls auf experimentellem Wege ermittelt, beispielsweise über die kalorimetrische Bestimmung von Verbrennungsenthalpien, die Standardbildungsentropien  $\Delta_B s_{0i}^+$  entziehen sich allerdings der experimentellen Bestimmung und müssen berechnet werden. Der dabei gemachte Fehler ist in den meisten Fällen nicht abschätzbar. Für Hexylacetat als Produkt der Veresterungsreaktion sind zudem keine thermodynamischen Standarddaten in der Literatur verfügbar, sodass zur Abschätzung eine Gruppenbeitragsmethode verwendet wird, hier ist ebenfalls der gemachte

Fehler nicht abschätzbar.

Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstanten die Realität besser abbilden: Schmitt <sup>[155]</sup> vermisst die Reaktionswärme der Hauptreaktion (Gl. 123) und gibt eine endotherme Wärmetönung mit einer Reaktionsenthalpie von  $\Delta_R h^+ = 2,8 \text{ kJ/mol}$  bei einer Temperatur von  $T = 393,15 \text{ K}$  an. Geht man davon aus, dass die Reaktionsenthalpie im Temperaturintervall  $T = 293,15 - 393,15 \text{ K}$  nicht ihr Vorzeichen wechselt, muss nach der Van-’t-Hoff Gleichung

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R h^+}{RT^2} \quad \text{Gl. 184}$$

die Gleichgewichtskonstante  $K$  mit steigender Temperatur  $T$  ebenfalls zunehmen. Bei den experimentell ermittelten Gleichgewichtskonstanten ist das der Fall, bei den aus thermodynamischen Standarddaten vorhergesagten Gleichgewichtskonstanten ist das Gegenteil der Fall (Abbildung 28).

### 5.3 Überlagerung Phasengleichgewicht + Reaktionsgleichgewicht

Im folgenden Abschnitt wird der Superpositionszustand, also die Überlagerung von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht, berechnet und diskutiert. Dieser Zustand stellt immer den vom System angestrebten Endzustand, mit minimierter Freier Enthalpie  $G$ , dar. Das Gleichungssystem zur Beschreibung des quaternären Phasengleichgewichts (Gl. 175 - Gl. 180) muss deshalb um das Reaktionsgleichgewicht in beiden Phasen erweitert werden. Wird beispielsweise die Temperatur  $T = T^I = T^{II}$  und  $x_W^I$  vorgegeben, können die übrigen Molenbrüche  $x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}$  über die Lösung der stofflichen Gleichgewichtsbedingung, der Massenbilanz und der Bedingung des Reaktionsgleichgewichts erfolgen, in der intensiven Formulierung lauten diese:

$$x_W^I \gamma_W^I (T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) - x_W^{II} \gamma_W^{II} (T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) = 0 \quad \text{Gl. 185}$$

$$x_H^I \gamma_H^I (T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) - x_H^{II} \gamma_H^{II} (T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) = 0 \quad \text{Gl. 186}$$

$$x_{HA}^I \gamma_{HA}^I (T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) - x_{HA}^{II} \gamma_{HA}^{II} (T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) = 0 \quad \text{Gl. 187}$$

$$x_E^I \gamma_E^I (T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) - x_E^{II} \gamma_E^{II} (T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) = 0 \quad \text{Gl. 188}$$

$$1 - x_W^I - x_H^I - x_{HA}^I - x_E^I = 0 \quad \text{Gl. 189}$$

$$1 - x_W^{II} - x_H^{II} - x_{HA}^{II} - x_E^{II} = 0 \quad \text{Gl. 190}$$



$$K^I - \frac{x_H^I \gamma_H^I(T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) x_E^I \gamma_E^I(T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I)}{x_W^I \gamma_W^I(T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I) x_{HA}^I \gamma_{HA}^I(T^I, x_W^I, x_H^I, x_{HA}^I, x_E^I)} = 0 \quad \text{Gl. 191}$$

$$K^{II} - \frac{x_H^{II} \gamma_H^{II}(T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) x_E^{II} \gamma_E^{II}(T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II})}{x_W^{II} \gamma_W^{II}(T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II}) x_{HA}^{II} \gamma_{HA}^{II}(T^{II}, x_W^{II}, x_H^{II}, x_{HA}^{II}, x_E^{II})} = 0. \quad \text{Gl. 192}$$

Um den Superpositionszustand auszurechnen, müssen allerdings nur die Gl. 185 - Gl. 191 simultan gelöst werden, da Gl. 191 und Gl. 192 durch das simultane Fordern der Gl. 185 - Gl. 188 linear voneinander abhängig sind, da durch Erfüllung des thermischen Gleichgewichts  $K = K^I = K^{II}$  gilt und durch Erfüllung des stofflichen Gleichgewichts  $a_i^I = a_i^{II}$ . Die zusätzliche Bedingung des Reaktionsgleichgewichts verringert somit den Freiheitsgrad um Eins, zur Berechnung des quaternären Phasengleichgewichts müssen neben Temperatur T und Druck P die Molenbrüche zweier Komponenten (Freiheitsgrad = 4) vorgegeben werden, zur Berechnung des Superpositionszustandes nur noch die Temperatur T, der Druck P und der Molenbruch einer Komponente (Freiheitsgrad = 3). Die Druckabhängigkeit wird zwar innerhalb der Modellierung mittels  $G^E$ -Modell vernachlässigt, dieser gilt aber nichtsdestotrotz als spezifiziert und taucht deshalb in der Freiheitsgradbetrachtung auf. Der erhaltene Freiheitsgrad von Drei bei Berechnung des Superpositionszustand kann auch über die Gibbsche Phasenregel erhalten werden, diese lautet:

$$F = K - P + 2 - R \quad \text{Gl. 193}$$

mit dem Freiheitsgrad F, der Anzahl an Komponenten K, der Anzahl an Phasen P und der Anzahl voneinander unabhängiger Reaktionen R. Für ein quaternäres ( $K = 4$ ), zweiphasiges ( $P = 2$ ) System mit ablaufender Veresterungsreaktion ( $R = 1$ ) gilt  $F = 3$ . Die Lösung des Gleichungssystem zur Berechnung des Superpositionszustand (Gl. 185 - Gl. 192) erfolgt in dieser Arbeit mit dem Powell-Verfahren.

In Abbildung 29 und Abbildung 30 ist das quaternäre Phasengleichgewicht und der Superpositionszustand des quaternären Reaktivsystems Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  zu sehen. In Abbildung 29 und Abbildung 30 ist das quaternäre Phasengleichgewicht durch die Binodalfläche (hellblau) gegeben, eine Linie auf dieser Binodalfläche (dunkelblau) entspricht dem Superpositionszustand. Die Binodalfläche wird durch einzelne, quaternäre Binodalkurven mit  $x_i^I/x_j^I = \text{konstant}$  aufgespannt. Da entlang des Superpositionszustands (dunkelblaue Linie) nicht das Verhältnis zweier Molenbrüche  $x_i/x_j$  konstant bleibt, werden mehrere quaternäre Schnitte mit  $x_i^I/x_j^I = \text{konstant}$  (hellblaue Linien) von der Binodalen des Superpositionszustands „gekreuzt“.

Abbildung 29. Überlagerung von Phasengleichgewicht und chemischem Gleichgewicht im quaternären Reaktivsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  (hellblaue Linien: Phasengleichgewicht, dunkelblaue Linie: Phasengleichgewicht + chemisches Gleichgewicht, schwarze dicke Linie: kritische Linie).

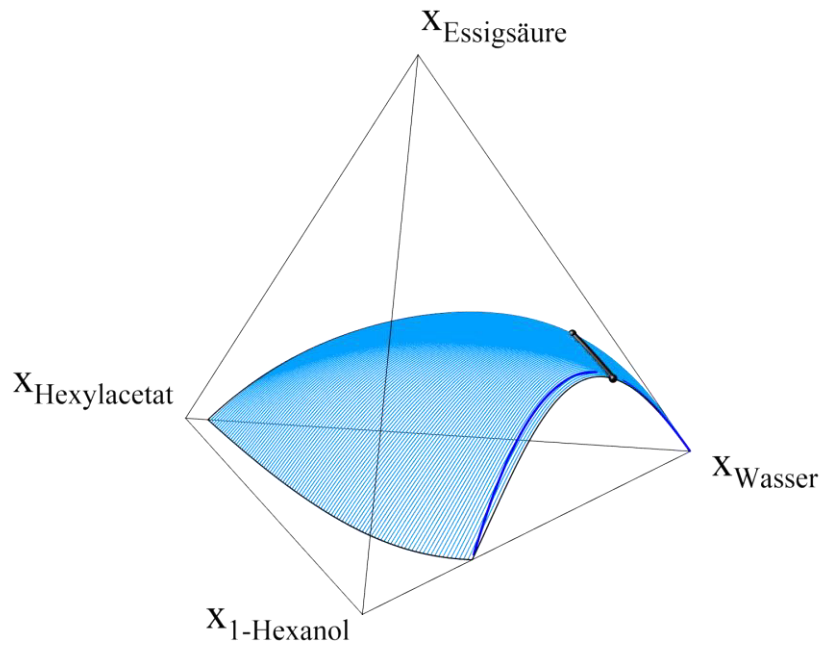
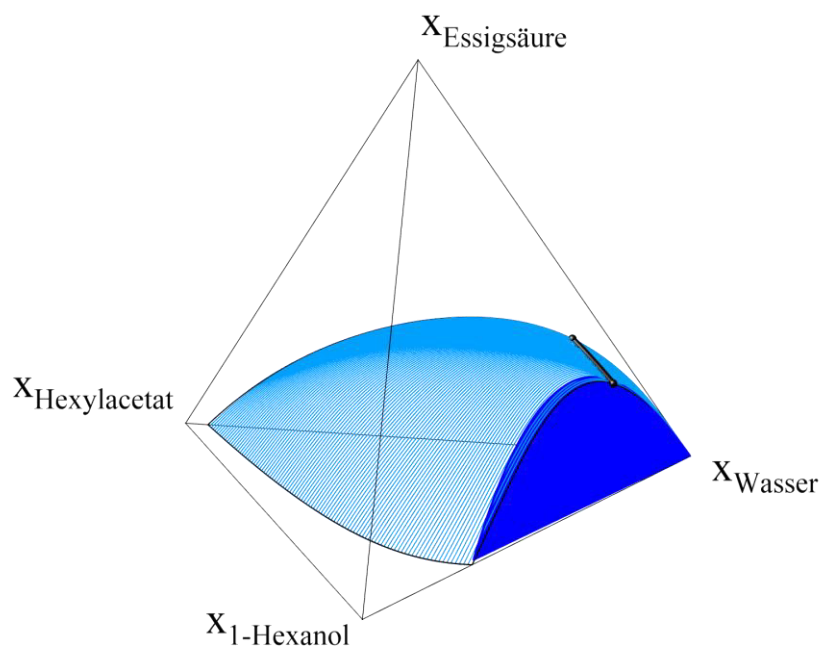


Abbildung 30. Überlagerung von Phasengleichgewicht und chemischem Gleichgewicht im quaternären Reaktivsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  (hellblaue Linien: Phasengleichgewicht, dunkelblaue Fläche: Phasengleichgewicht + chemisches Gleichgewicht (mit eingezeichneten Konoden), schwarze dicke Linie: kritische Linie).



In Abbildung 30 sind weiterhin die Konoden des Superpositionszustands eingezeichnet, dieser erscheint dann als Fläche, würden die Konoden des Phasengleichgewichts, also der quaternären Schnitte  $x_i^I/x_j^I = \text{konstant}$ , ebenfalls eingezeichnet werden, würde sich ein Volumen ergeben. Diese Überlegungen sind konsistent mit der Freiheitsgradbetrachtung.

## 5.4 Zeitabhängige Grenzflächeneigenschaften

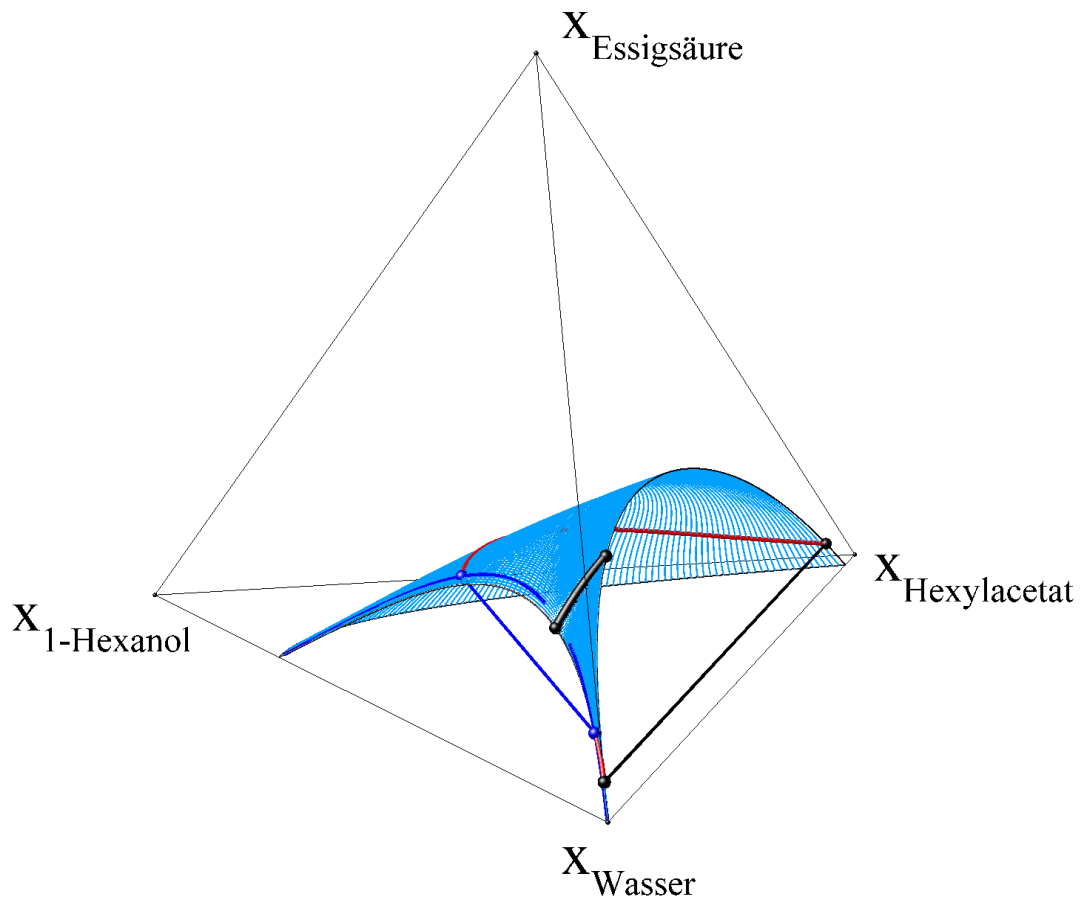
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Modellierung der zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure und der experimentellen Validierung der Grenzflächenspannung über Spinning-Drop Tensiometrie. Die Vorgehensweise zur theoretischen Modellbildung wird im Kapitel 3.7 ausführlich beschrieben, Spinning-Drop Tensiometrie wird im Kapitel 4.3 näher beschrieben. Die quantitative Vorhersagegenauigkeit des erstellten physikalischen Modells wird dabei anhand zweier Mischungen, mit unterschiedlichen Feedzusammensetzungen zum Zeitpunkt  $t = 0$ , überprüft. Mischung I befindet sich bei  $t = 0$  im ternären Randsystem Wasser + Hexylacetat + Essigsäure, Mischung II bei  $t = 0$  bereits im quaternären System. Nach Einwaage und Ansetzen der Mischungen wird die Grenzflächenspannung des quaternären Zweiphasensystems über mehrere Monate in variierenden Zeitabständen mittels Spinning-Drop Tensiometrie vermessen. Dies ist möglich, da die Reaktionskinetik, im Fall der Autokatalyse durch die Dissoziation der Essigsäure, sehr gering ist, das System befindet sich dadurch zu jedem Zeitpunkt im Phasengleichgewicht. Die Aufnahme eines Messpunktes der Grenzflächenspannung mittels Spinning-Drop Tensiometer dauert in etwa dreißig Minuten, die Konzentrationen in beiden Phasen ändern sich durch die chemische Reaktion in dieser Zeit nur unwesentlich, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Hin- und Rückreaktion bei  $T = 298,15 \text{ K}$  sehr klein sind ( $k_1 = 3,449 \cdot 10^{-7} \text{ 1/s}$ ,  $k_2 = 4,291 \cdot 10^{-7} \text{ 1/s}$ , Anhang A9, Tabelle 19 und Tabelle 20). Experimentell ist also der Verlauf der Grenzflächenspannung der reaktiven Mischung über der Zeit zugänglich. Da aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit das Erreichen des Superpositionszustands sehr lange dauert, wird in dieser Arbeit nur der Anfangszeitraum, 150 Tage, experimentell untersucht. Allerdings treten im Anfangszeitraum, im Hinblick auf das Reaktionsgleichgewicht, auch die größten Gradienten des chemischen Potentials auf, für  $t > 0$  werden diese immer kleiner, um für  $t \rightarrow \infty$  zu verschwinden:  $d\mu/dt(t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ . Da die Dynamik des Systems also im Anfangszeitraum am ausgeprägtesten in Erscheinung tritt, eignet sich dieser Zeitraum auch am besten zur quantitativen Validierung des entwickelten Modells. Die instationäre Modellierung des Reaktivsystems wird dabei mit den experimentell vorliegenden Anfangsbedingungen (Temperatur und Feedstoffmengen zum Zeitpunkt  $t = 0$ ) durchgeführt.

### 5.4.1 Instationäre Modellierung Mischung I

Die untersuchte Mischung I befindet sich im ternären Startsystem Wasser + Hexylacetat + Essigsäure ( $n_{\text{Wasser}}^{\text{Feed}}(t = 0) = 61,25 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{Hexylacetat}}^{\text{Feed}}(t = 0) = 57,97 \text{ mol}$  und  $n_{\text{Essigsäure}}^{\text{Feed}}(t =$

0) = 11,89 mol). Da der Superpositionszustand in der Nähe des ternären Randsystems Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure liegt (Abbildung 29 und Abbildung 30), treten in Mischung I nach Erreichen des Phasengleichgewichtes als quasi-stationärer Zustand, immer noch hohe, in Bezug auf das Reaktionsgleichgewicht, Gradienten des chemischen Potentials auf. Die Einstellung des Phasengleichgewichtes wird dabei als instantan angenommen d.h. die ternäre Mischung befindet sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  (mit  $T(t_0)$ ,  $n_W^F(t_0)$ ,  $n_{HA}^F(t_0)$ ,  $n_E^F(t_0)$ ) im Phasengleichgewicht, die zugehörige Konode ist in Abbildung 31 schwarz dargestellt.

Abbildung 31. Phasengleichgewicht (hellblaue Fläche) und Superpositionszustand (dunkelblaue Linie) im quaternären Reaktivsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15$  K. Die schwarze Konode repräsentiert das ternäre Phasengleichgewicht der Mischung I für  $t = 0$ , die roten Linien kennzeichnen den Reaktionsverlauf für  $t > 0$  auf der Binodalfäche (quasi-stationärer Vorgang) und die dunkelblaue Konode den erreichten Superpositionszustand für  $t \rightarrow \infty$ .



Das auf das Phasengleichgewicht folgende Dissoziationsgleichgewicht wird ebenfalls als instantan angenommen d.h. nach Überlagerung von Phasen- und Dissoziationsgleichgewicht befindet sich das System immer noch im Zeitpunkt  $t = 0$ . Da sich neben den nicht-ionischen Komponenten Wasser, 1-Hexanol, Hexylacetat und Essigsäure nun, durch die Dissoziation der

Essigsäure, zusätzlich die ionischen Komponenten  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  im System befinden, läuft die Hin- und Rückreaktion der Veresterungsreaktion mit den Reaktionsraten  $r^{\text{Hin}} = k_1 a_{\text{H}} a_{\text{E}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  und  $r^{\text{Rück}} = k_2 a_{\text{W}} a_{\text{HA}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  in beiden Phasen ab. Die Kinetik der Veresterungsreaktion wird im Gegensatz zur Kinetik der Einstellung des Phasen- und Dissoziationsgleichgewicht in der Modellierung nicht vernachlässigt. Werden die Reaktionszeitgesetze jeder Komponente in beiden Phasen einen Zeitschritt integriert und gleichzeitig die Phasengleichgewichtsbedingungen gelöst, wird das System vom bestehenden Phasengleichgewichtszustand zum Zeitpunkt  $t = 0$  in einen neuen Phasengleichgewichtszustand  $t = t + \Delta t$  überführt. Das System bewegt sich somit für  $t > 0$  auf den Superpositionszustand, die Überlagerung von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht, zu, indem zeitlich verschiedene Phasengleichgewichtszustände durchlaufen werden. Der Reaktionsverlauf kann somit auf der quaternären Binodalfläche visualisiert werden. Der Reaktionsverlauf der Mischung I ist in Abbildung 31 durch die beiden roten Linien auf der Binodalfläche, entsprechend Phase I und II, gekennzeichnet. Zu jedem Punkt des Reaktionsverlaufs der wasserarmen Phase gibt es genau einen zugehörigen Punkt des Reaktionsverlaufs der wasserreichen Phase, werden diese beiden Punkte verbunden, ergibt sich die Konode des aktuellen Phasengleichgewichtszustands. Beim Betrachten der Abbildung 31 entsteht zunächst der Eindruck, dass die Veresterungsreaktion hauptsächlich in der wasserarmen Phase abläuft, da der Reaktionsverlauf der wasserarmen Phase sich über nahezu die gesamte Binodalfläche zieht, während der Reaktionsverlauf der wasserreichen Phase nur auf einem kleinen Ausschnitt auf der Binodalfläche erkennbar ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist allerdings in beiden Phasen identisch, da sich das System zu jedem Zeitpunkt im thermischen Gleichgewicht  $T = T^{\text{I}} = T^{\text{II}}$  befindet, dadurch gilt auch  $k_1^{\text{I}} = k_1^{\text{II}}$  und  $k_2^{\text{I}} = k_2^{\text{II}}$ , da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten nur eine Funktion der Temperatur sind, wenn die Druckabhängigkeit des Reaktionsgleichgewichts vernachlässigt wird. Weiterhin befindet sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem Phasengleichgewichtszustand, es gilt also  $a_i^{\text{I}} = a_i^{\text{II}}$  für  $i = 1 \dots \text{NC}$ . Wird die Reaktionsrate über  $r^{\text{Hin}} = k_1 a_{\text{H}} a_{\text{E}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  bzw.  $r^{\text{Rück}} = k_2 a_{\text{W}} a_{\text{HA}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}$  beschrieben, ergeben sich damit gleiche Reaktionsraten in beiden Phasen, diese bestimmen allein die zeitliche Konzentrationsänderung jeder Komponente. Die unterschiedlichen Reaktionsverläufe auf der Binodalfläche ergeben sich einerseits aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der beiden Phasen zum Zeitpunkt  $t = 0$ , andererseits aus der Tatsache, dass jedem Reaktionszeitschritt ein Stofftransportzeitschritt folgt, der das System in einen anderen Phasengleichgewichtszustand überführt d.h. die entstandenen Edukte und Produkte in der wasserreichen Phase werden zu großen Teilen in die wasserarme Phase überführt. Dies wird auch deutlich wenn man bedenkt,

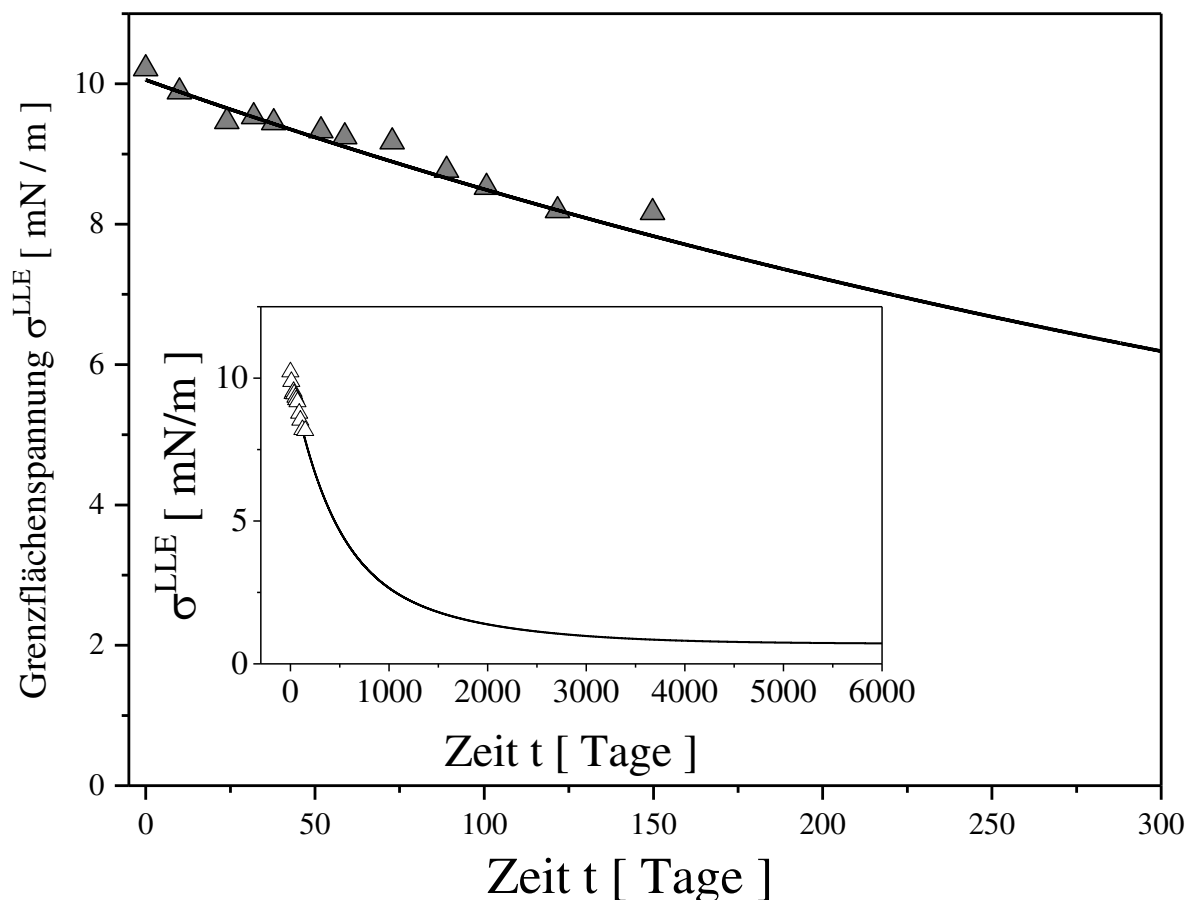
dass überall im Zweiphasengebiet des Phasentetraeders eine fast reine Wasserphase mit einer wasserarmen Phase koexistiert. Die Dauer des Stofftransportschrittes könnte explizit berechnet werden, wenn das Differentialgleichungssystem der Reaktionszeitgesetze um die Stofftransportgleichungen (Gl. 10) ergänzt werden würde. Dazu müssten allerdings die Transportkoeffizienten, genauer gesagt die Maxwell-Stefan Diffusionskoeffizienten  $\mathfrak{D}_{i,j}$ , bekannt sein. Werden hingegen, wie in dieser Arbeit, die Reaktionszeitgesetze simultan mit den Phasengleichgewichtsbedingungen und der Massenbilanz gelöst, wird nur der Endzustand des durch die Reaktion ausgelösten Stofftransports berechnet, beide Vorgehensweisen unterscheiden sich lediglich in der Zugänglichkeit des zeitlichen Beitrags des Stofftransportschritts. Da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in der Größenordnungen  $10^{-7}$  1/s liegen, ist die Reaktionskinetik der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, wodurch die Annahme von instantanen Stofftransporttransportschritten die Realität gut abbildet.

Nach endlich vielen Reaktionszeitschritten, und dem damit verbundenem Durchlaufen von zeitlich variierenden Phasen- und Dissoziationsgleichgewichtszuständen, wird zusätzlich das Reaktionsgleichgewicht erfüllt. In Abbildung 31 ist dieser Zustand durch die dunkelblaue Konode gekennzeichnet, diese gehört zum dunkelblauen, quaternären Schnitt, welche den Superpositionszustand darstellt. Dabei wird für jede, im instabilen Bereich des Phasentetraeders, zum Zeitpunkt  $t = 0$  angesetzte Mischung für  $t \rightarrow \infty$  ein anderer Superpositionszustand erreicht, die Konode liegt dabei aber stets auf dem dunkelblauen Schnitt in Abbildung 31.

Vom ternären System zum Zeitpunkt  $t = 0$ , bis zum Erreichen des Superpositionszustandes für  $t \rightarrow \infty$ , ändern sich nahezu alle thermodynamischen Eigenschaften, insbesondere die Grenzflächeneigenschaften, kontinuierlich mit der Zeit. Dies betrifft die örtlichen Konzentrationsprofile in der Grenzschicht, die Grenzschichtdicke, sowie die Grenzflächenspannung. Letztere ist experimentell über Spinning-Drop Tensiometrie zugänglich. Die aufgenommenen Messdaten der Grenzflächenspannung als Funktion der Zeit für Mischung I sind im Anhang A10, Tabelle 21 gegeben, die Vermessung erstreckt sich auf einen Zeitraum von 150 Tagen. In Abbildung 32 ist die gemessene Grenzflächenspannung als Funktion der Zeit im Vergleich zu den Ergebnissen der dynamischen Modellierung dargestellt. Zunächst fällt auf, dass das Erreichen des Reaktionsgleichgewichts ungefähr 6000 Tage in Anspruch nimmt, Grund dafür ist die sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit im Fall der Autokatalyse durch die Essigsäure. Weiterhin nimmt die Grenzflächenspannung über der Zeit kontinuierlich ab, dafür gibt es zwei Gründe: der Wert der Gleichgewichtskonstante  $K$  beträgt  $K(T = 298,15 \text{ K}) = 0,81$  (Anhang A9, Tabelle 19) d.h. das chemische Gleichgewicht liegt leicht

auf Seiten der Edukte 1-Hexanol und Essigsäure. Da die angesetzte Mischung I sich bei  $t = 0$  im ternären Randsystem Wasser + Hexylacetat + Essigsäure befindet, steigen für  $t > 0$  die Konzentration von 1-Hexanol und Essigsäure an, das ist auch am Reaktionsverlauf in Abbildung 31 zu erkennen. Da die Essigsäure, und in geringerem Maße auch der Alkohol, in der quaternären Mischung als Lösungsvermittler fungieren, ist die Zunahme dieser beiden Komponenten mit einer Abnahme der Grenzflächenspannung verbunden. Zudem tritt die höchste Grenzflächenspannung im gesamten Phasentetraeder im binären Randsystem Wasser + Hexylacetat auf, da sich der Superpositionszustand nahe des ternären Randsystem Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure befindet, ist dies ein weiterer Hinweis, dass die Grenzflächenspannung abnehmen muss.

Abbildung 32. Zeitlicher Verlauf der Grenzflächenspannung der Mischung I ( $n_W^F(t=0) = 61,25$  mol,  $n_{HA}^F(t=0) = 57,97$  mol und  $n_E^F(t=0) = 11,89$  mol) bei  $T = 298,15$  K. Vergleich zwischen dynamischer Modellierung (durchgezogene Linie) und Experiment (Spinning-Drop Tensiometrie: Dreiecke). Im kleinen Diagramm ist der gesamte Prozess vom ternären Randsystem zum Zeitpunkt  $t = 0$ , bis zum Erreichen des Superpositionszustand zum Zeitpunkt  $t \approx 6000$  Tage, im großen Diagramm nur der Anfangszeitraum von 300 Tagen dargestellt.



Wie in Abbildung 32 zu erkennen ist, ist das in dieser Arbeit entwickelte Modell in hohem Maße in der Lage, den zeitlichen Verlauf der Grenzflächenspannung der reagierenden



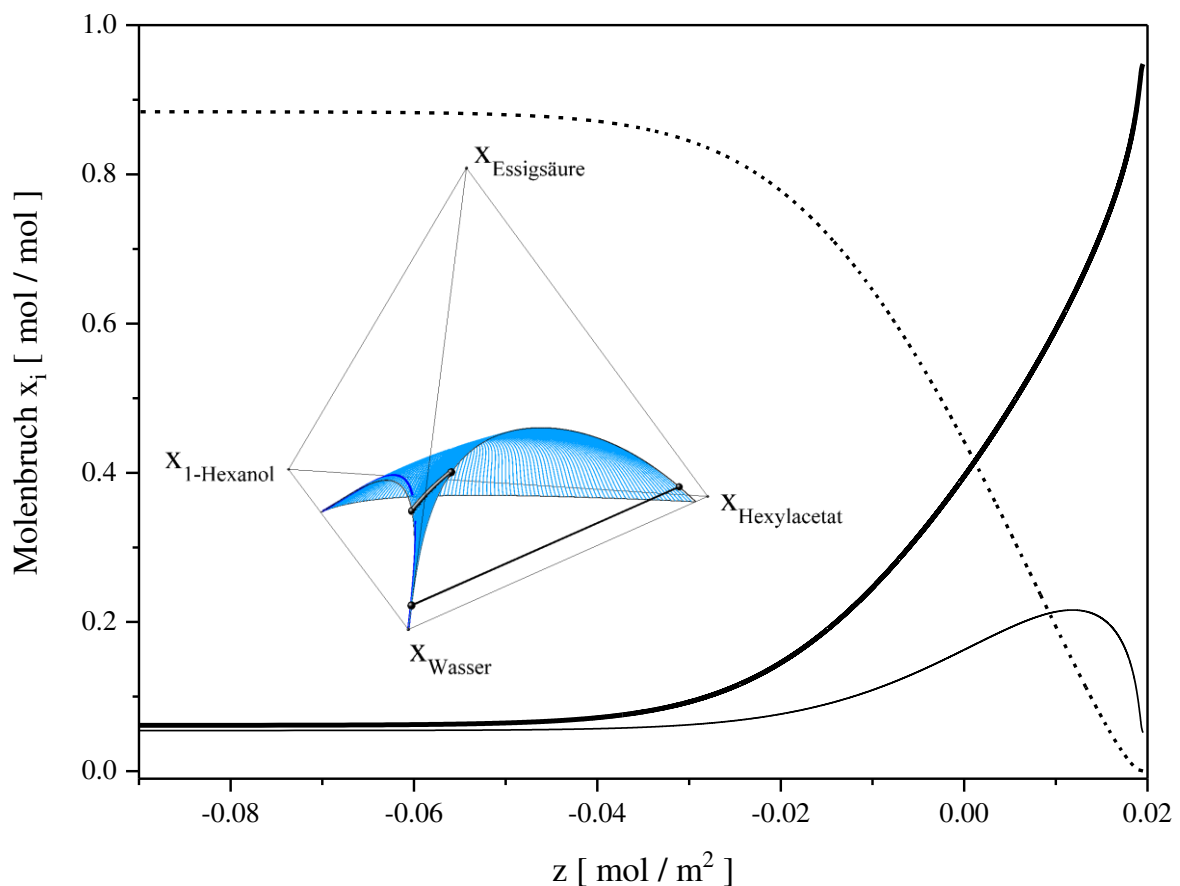
Mischung vorherzusagen, für den gesamten experimentell überprüften Zeitraum von 150 Tagen liefert die dynamische Modellierung ausgezeichnete, quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment. Da die Gradienten des chemischen Potentials asymptotisch gegen Null gehen, während sich das System auf den Superpositionszustand zubewegt, nehmen auch die Reaktionsraten zeitlich immer weiter ab. Aus dem Grund ist auch für den Zeitraum nach 150 Tagen quantitative Übereinstimmung zwischen dynamischer Modellierung und Experiment zu erwarten, da die innerhalb der instationären Modellierung getätigten Annahmen umso besser erfüllt sind, je kleiner die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Bemerkenswert ist, dass die Parametrisierung des innerhalb dieser Arbeit entwickelten dynamischen Modells nur anhand von Gleichgewichtsdaten erfolgt, der zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung der reagierenden Mischung wird vollständig vorhergesagt. Die Parameter der binären Randsysteme des NRTL-Modells werden an binäre VLE und LLE Gleichgewichtsdaten angepasst, prinzipiell können hier jegliche Eigenschaften verwendet werden z.B. die Siedetemperatur als Funktion der Konzentration  $T^{LV} = f(x_i)$  oder die Exzessenthalpie als Funktion der Konzentration  $h^E = f(x_i)$ . Neben den Gleichgewichtseigenschaften zur Parametrisierung des  $G^E$ -Modells müssen die Gleichgewichtskonstanten der betrachteten chemischen Reaktionen bekannt sein, in dieser Arbeit ist das die Dissoziation der Essigsäure mit Wasser und die Veresterung von 1-Hexanol und Essigsäure zu Hexylacetat und Wasser, also  $K_D$  und  $K$ . Weiterhin muss pro entmischendem, binärem Randsystem ein Datenpunkt der Grenzflächenspannung bei einer Temperatur bekannt sein, um die entsprechenden Einflussparameter  $\kappa_i$  der Dichtegradiententheorie zu erhalten. Damit wird deutlich, dass die Parametrisierung des dynamischen Modells mit einer minimalen Anzahl an ans Experiment angepasste Parameter auskommt, die quantitative Übereinstimmung der instationären Modellierung im Vergleich zum Experiment (Abbildung 32) stellt die ausgezeichnete Vorhersagefähigkeit der Systemdynamik durch die thermodynamisch konsistente Modellierung unter Beweis.

Während des Reaktionsverlaufs im flüssigen Zweiphasensystem (Abbildung 31), ändert sich die Grenzflächenspannung kontinuierlich über der Zeit (Abbildung 32), dementsprechend liegen zu jedem Zeitpunkt unterschiedliche Konzentrationsverläufe der beteiligten Komponenten innerhalb der inhomogenen Grenzschicht vor. Im folgenden Abschnitt werden die örtlich aufgelösten Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeitpunkten diskutiert:  $t = 0$ ,  $t > 0$  und  $t \rightarrow \infty$ . Die Konzentrationsprofile können, aufgrund der sehr geringen Dimensionen der Grenzschicht, experimentell nicht validiert werden. Allerdings ist die Grenzflächenspannung proportional zum Integral über die Konzentrationsverläufe in der

Grenzschicht. Da die berechnete Grenzflächenspannung ausgezeichnet mit experimentellen Messungen übereinstimmen (Abbildung 32), ist das ebenfalls ein Hinweis auf eine gute Abbildung der Realität in der orts aufgelösten Grenzschicht. In Abbildung 33 sind zunächst die Konzentrationsprofile der Mischung I zum Zeitpunkt  $t = 0$  zu sehen, zu diesem Zeitpunkt befindet sich das System im ternären Randsystem Wasser + Hexylacetat + Essigsäure, die betrachtete Konode ist im Phasentetraeder in schwarz dargestellt.

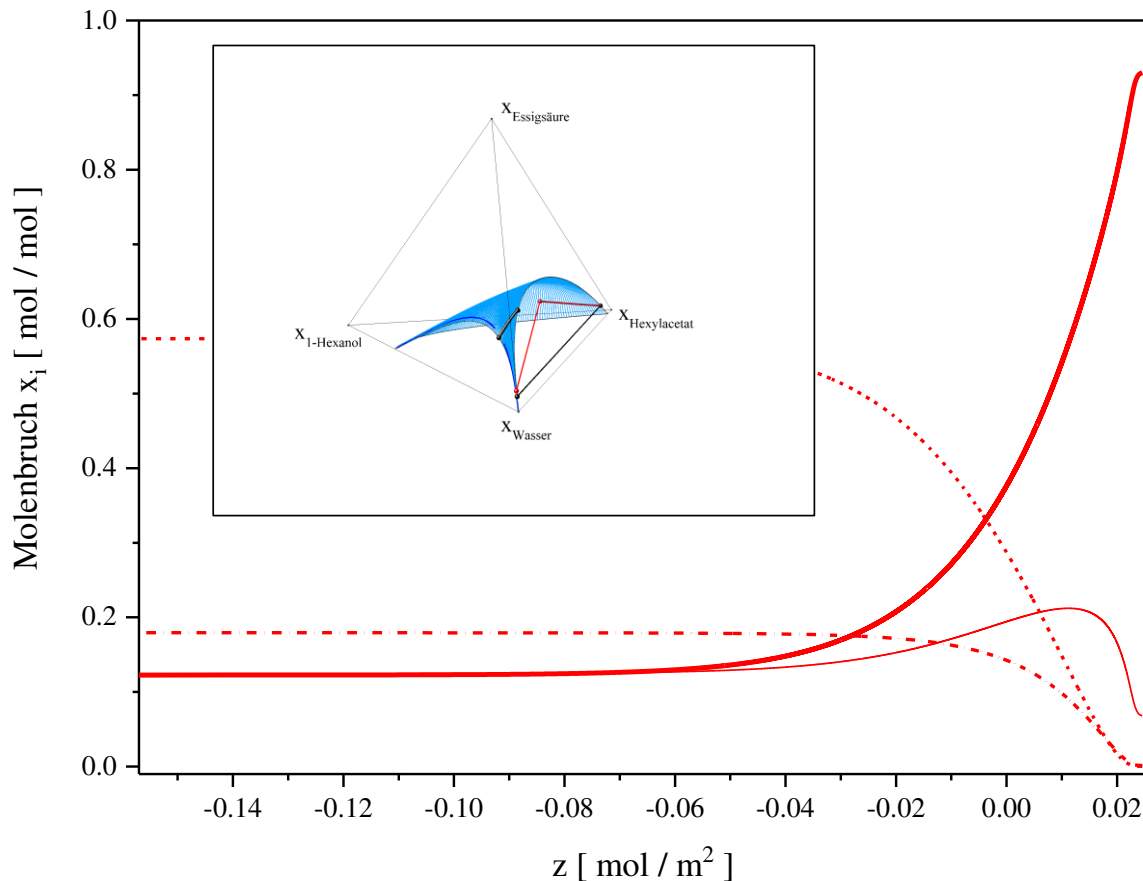
Abbildung 33. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe der Mischung I von Wasser (dicke, durchgezogene Linie), Hexylacetat (gestrichelte Linie) und Essigsäure (dünne, durchgezogene Linie) als Funktion der eindimensionalen Grenzschichtkoordinate  $z$  bei  $T = 298,15$  K zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Weiterhin ist links im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit Binodalfäche (hellblau), Superpositionszustand (dunkelblau), kritischer Linie (schwarz, dick) und der hier betrachteten Konode (schwarz, dünn) eingezeichnet.



Auf der betrachteten Konode zum Zeitpunkt  $t = 0$  steht eine polare, wasserreiche Bulkphase mit einer unpolaren, esterreichen Bulkphase im Gleichgewicht, der Molenbruch von Wasser bzw. Hexylacetat in der jeweiligen Phase ist nahe Eins. Durch den starken Unterschied der Polarität von Wasser und Hexylacetat erstreckt sich die Konodenlänge fast über den gesamten Konzentrationsbereich des ternären Phasendiagramms, was einen hohen Wert der Grenzflächenspannung zur Folge hat (Zeitpunkt  $t = 0$  in Abbildung 32). Der

Verteilungskoeffizient der Essigsäure  $K_{V,E} = x_E^I/x_E^{II}$  liegt in der Nähe von Eins d.h. die Essigsäure präferiert weder die wasserreiche noch die esterreiche Phase, die Bulkphasenkonzentration in Phase I und II ist nahezu identisch. Dadurch kommt es zu einer starken Anreicherung der Essigsäure in der Grenzschicht, dies wird durch das ausgeprägte Maximum im Konzentrationsverlauf deutlich (Abbildung 33). Auffällig ist, dass sich das Maximum deutlich näher der wasserreichen Bulkphase befindet, dort findet die Essigsäure, durch entsprechende Ausrichtung der polaren Carboxygruppe bzw. der unpolaren Methylgruppe, die für sich günstigste Umgebung vor. Für  $t > 0$  ist allerdings mit dem Verschwinden der Anreicherung der Essigsäure in der Grenzschicht zu rechnen: die Gleichgewichtskonstante der Veresterungsreaktion ist kleiner als Eins d.h. das chemische Gleichgewicht liegt auf Seiten der Edukte, dadurch wird die Gesamtkonzentration an Essigsäure als Edukt ansteigen. Eine erhöhte Bulkphasenkonzentration schließt wiederum eine Anreicherung in der Grenzschicht aus. Dies wird bereits deutlich wenn Mischung I zum Zeitpunkt  $t = 500$  Tage betrachtet wird (Abbildung 34). Die roten Linien auf der Binodalfäche in kennzeichnen den Reaktionsverlauf nach 500 Tagen, zunächst fällt auf, dass sich das System bereits auf den Superpositionszustand (dunkelblaue Linie in Abbildung 34) zubewegt hat. Die Konode die den Gleichgewichtszustand zum Zeitpunkt  $t = 500$  Tage beschreibt (rote Konode in Abbildung 34), liegt jetzt innerhalb des Phasentetraeders und nicht, wie zum Zeitpunkt  $t = 0$ , auf der randseitigen Dreiecksfläche. Das bedeutet, dass nicht unerhebliche Mengen an 1-Hexanol, ebenfalls Edukt der Veresterungsreaktion, durch die ablaufende chemische Reaktion entstanden sind. Dementsprechend sind zum Zeitpunkt  $t = 500$  Tage (Abbildung 34) auch die Konzentrationsprofile aller Komponenten, Wasser, Hexylacetat, 1-Hexanol und Essigsäure, zu sehen. Die Gesamtkonzentration der Essigsäure ist nach 500 Tagen ebenfalls angestiegen. Diese bevorzugt inzwischen die esterreiche Phase, die Bulkphasenkonzentration dort ist etwas höher im Vergleich zur wasserreichen Phase, der Verteilungskoeffizient  $K_{V,E} = x_E^I/x_E^{II}$  ist somit etwas größer als Eins, wenn Phase I die esterreiche und Phase II die wasserreiche Phase kennzeichnet. Durch die erhöhte Bulkphasenkonzentration nimmt die Anreicherung in der Grenzschicht ab, das macht sich durch das nicht mehr so ausgeprägte Maximum im Konzentrationsprofil der Essigsäure im Vergleich zum Zeitpunkt  $t = 0$  bemerkbar (Abbildung 33 und Abbildung 34). Die Konzentrationserhöhungen der Essigsäure und 1-Hexanol von  $t = 0$  bis  $t = 500$  Tage sind auch dadurch zu erklären, dass im Anfangszeitraum bevorzugt die Rückreaktion abläuft bzw. der Überlagerungszustand von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht in der Nähe des ternären Randsystem Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure liegt.

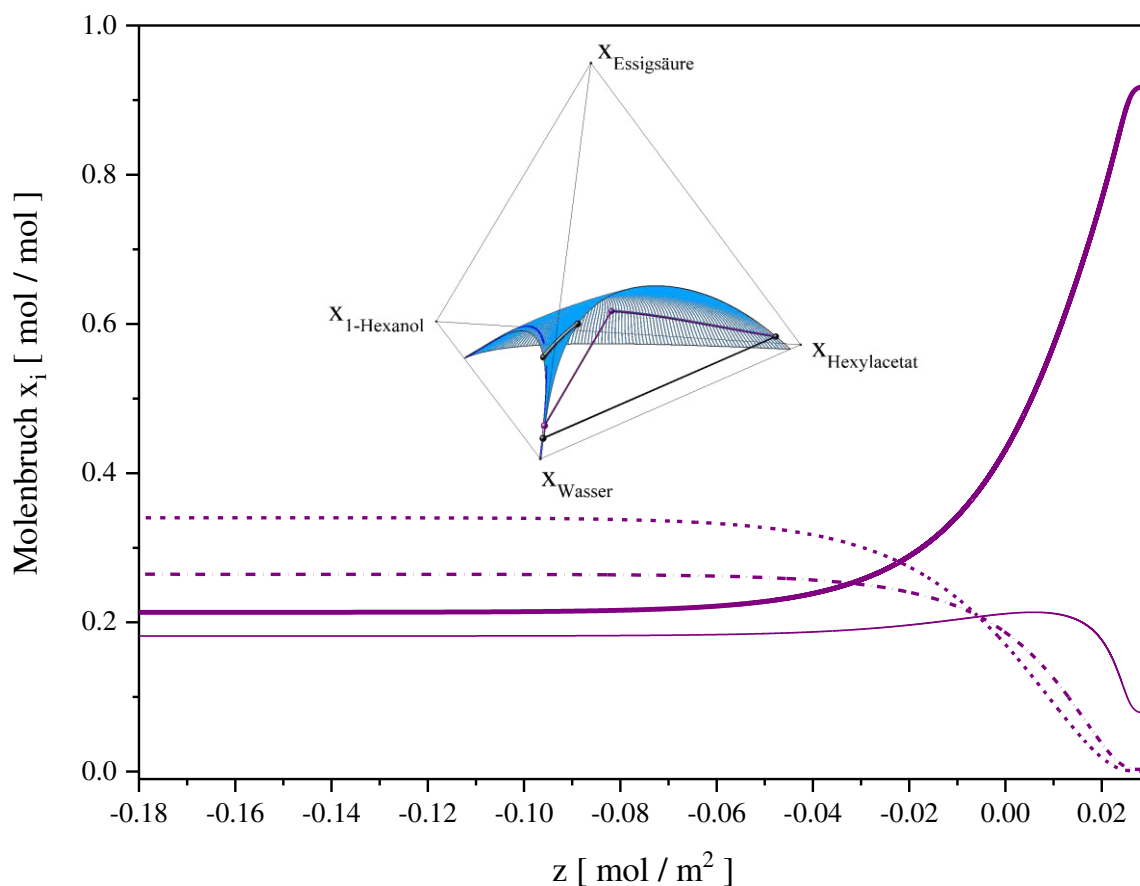
Abbildung 34. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe der Mischung I von Wasser (dicke, durchgezogene Linie), Hexylacetat (gestrichelte Linie), 1-Hexanol (gepunktet, gestrichelte Linie) und Essigsäure (dünne, durchgezogene Linie) als Funktion der eindimensionalen Grenzschnittkoordinate  $z$  bei  $T = 298,15 \text{ K}$  zum Zeitpunkt  $t = 500$  Tage. Weiterhin ist links im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit Binodalfäche (hellblau), Superpositionszustand (dunkelblau), kritischer Linie (schwarz, dick), Konode für  $t = 0$  (schwarz, dünn) und der hier betrachteten Konode (rot, dünn) eingezeichnet. Die roten Linien auf der Binodalfäche kennzeichnen den Reaktionsverlauf der Phase I und Phase II nach 500 Tagen.



In Abbildung 35 sind die Konzentrationsprofile im inhomogenen Gebiet zum Zeitpunkt  $t = 1000$  Tage dargestellt, mittig ist weiterhin der Phasentetraeder mit Reaktionsverlauf auf der Binodalfäche, sowie die Konode des Gleichgewichtszustandes zum Zeitpunkt  $t = 0$  (schwarz) und Zeitpunkt  $t = 1000$  Tage (violett) eingezeichnet. Die Bulkphasenkonzentration der Essigsäure in der esterreichen Phase ist inzwischen so hoch, dass nur noch eine marginale Anreicherung in der Grenzschicht auftritt, das Maximum im Konzentrationsprofil ist nur noch sehr schwach ausgeprägt (Abbildung 35). Die Zunahme von Essigsäure und 1-Hexanol ist mit einer starken Abnahme der Hexylacetatkonzentration verbunden. Der Anstieg der Bulkphasenkonzentration von Essigsäure ist im Phasentetraeder optisch auch daran zu erkennen, dass sowohl die wasserreiche, also auch die esterreiche Phase für  $t > 0$  an Höhe auf der, wenn der Phasentetraeder mit kartesischen Koordinaten beschrieben werden würde, z-

Achse gewinnen. Da die Essigsäure im quaternären System als Lösungsvermittler fungiert, existiert immer eine kritische Konzentration der Essigsäure bei der das zweiphasige Gebiet verlassen wird und die Lösung homogen mischbar ist.

Abbildung 35. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe der Mischung I von Wasser (dicke, durchgezogene Linie), Hexylacetat (gestrichelte Linie), 1-Hexanol (gepunktet, gestrichelte Linie) und Essigsäure (dünne, durchgezogene Linie) als Funktion der eindimensionalen Grenzschichtkoordinate  $z$  bei  $T = 298,15$  K zum Zeitpunkt  $t = 1000$  Tage. Weiterhin ist mittig im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit Binodalfäche (hellblau), Superpositionszustand (dunkelblau), kritischer Linie (schwarz, dick), Konode für  $t = 0$  (schwarz, dünn) und der hier betrachteten Konode (violett, dünn) eingezeichnet. Die violetten Linien auf der Binodalfäche kennzeichnen den Reaktionsverlauf der Phase I und Phase II nach 1000 Tagen.



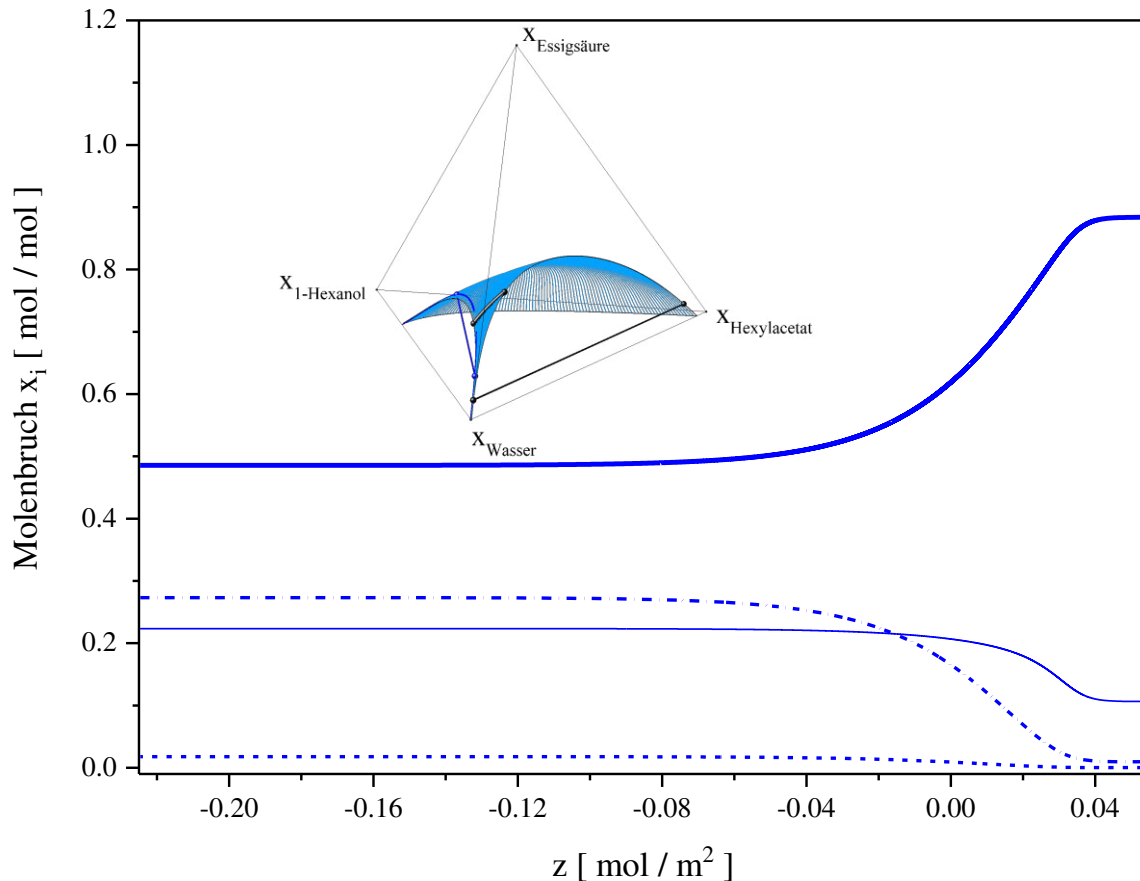
Mit steigender Bulkphasenkonzentration der Essigsäure nähert man sich also immer dem jeweiligen kritischen Punkt auf der kritischen Linie an. Da am kritischen Punkt selber die Grenzschichtdicke  $z$  gegen unendlich divergiert, ist ein Anstieg des Lösungsvermittlers auch immer mit einer Zunahme der Grenzschichtdicke verbunden, dieser Effekt ist bei Betrachtung der Abbildung 33, Abbildung 34 und Abbildung 35 deutlich zu erkennen. Die Grenzschichtdicke ist zwar thermodynamisch nicht definiert, kann aber beispielsweise dadurch abgeschätzt werden, indem überprüft wird, ab wann an die Konzentrationsprofile eine Tangente

angelegt werden kann, die weniger als 1% von einer horizontalen Tangente abweicht. Die horizontale Tangente am Konzentrationsprofil ist gleichbedeutend mit der Bulkphase, da dort keine Gradienten der thermodynamischen Zustandsgrößen auftreten. Wird oben genannte Methode angewendet ergibt sich für die verschiedenen Zeitpunkt  $t = 0$  s,  $t = 500$  Tage und  $t = 1000$  Tage Grenzschichtdicken von  $z\Delta\rho = 0,12$  mol/m<sup>2</sup>,  $z\Delta\rho = 0,182$  mol/m<sup>2</sup> und  $z\Delta\rho = 0,21$  mol/m<sup>2</sup> d.h. der Abstand zur kritischen Linie nimmt für  $t > 0$  kontinuierlich ab. Wird die Grenzschichtdicke in der physikalischen Einheit [m] benötigt, muss entsprechend mit dem molaren Volumen  $v$  [m<sup>3</sup>/mol] multipliziert werden. Dieser Umstand ergibt sich aus der Tatsache, dass die inkompressible Formulierung der DGT verwendet wird, diese wird mit einem G<sup>E</sup>-Modell kombiniert, aus welchem die Dichtedifferenz der koexistierenden Phasen nicht ausgerechnet werden kann. Obige Überlegungen sind aber grundsätzlicher Natur und gelten sowohl für die Größe  $z$  in [m], als auch für die Größe  $z\Delta\rho$  in [mol/m<sup>2</sup>].

In Abbildung 36 sind die Konzentrationsprofile der Mischung I zum Endzeitpunkt ( $t \approx 6000$  Tage) im überlagerten Zustand aus Phasen- und Reaktionsgleichgewicht dargestellt, mittig ist weiterhin der Phasentetraeder, sowie die Konode des Gleichgewichtszustandes zum Zeitpunkt  $t = 0$  (schwarz) und Zeitpunkt  $t \approx 6000$  Tage (dunkelblau) eingezeichnet. Das Zeichen für ungefähr gleich ( $\approx$ ) ist hier notwendig, da der Gradient des chemischen Potentials bezüglich des Reaktionsgleichgewicht asymptotisch gegen Null geht d.h. der Superpositionszustand wird formal nur für  $t \rightarrow \infty$  erreicht.

Da sich der Superpositionszustand von Mischung I relativ nahe der kritischen Linie befindet, sind die Konzentrationsprofile im inhomogenen Gebiet für  $t \rightarrow \infty$  sehr flach, da sich die Zusammensetzungen der beiden Bulkphasen nicht mehr so stark voneinander unterscheiden wie für  $t = 0$  und  $t > 0$ . Dies wird auch durch die hohen Gesamtkonzentrationen der Lösungsvermittler Essigsäure und 1-Hexanol für  $t \rightarrow \infty$  begünstigt (Abbildung 36), was letztendlich aus dem Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K$  bei 298,15 K resultiert. Durch die Nähe zur kritischen Linie ist auch die Grenzschichtdicke  $z$  im Vergleich zu den Zeiten  $t = 0$  und  $t > 0$  weiter gestiegen,  $z(t \rightarrow \infty) = 0,282$  mol/m<sup>2</sup> (Abbildung 36). Durch die hohe Bulkphasenkonzentration von Essigsäure in der wasserarmen Phase ist jegliche Anreicherung dieser Komponente in der Grenzschicht verschwunden, die Konzentrationsprofile aller Komponenten weisen für  $t \rightarrow \infty$  den typischen Tangens Hyperbolicus Verlauf auf.

Abbildung 36. Mittels NRTL + inkDGT berechnete Konzentrationsverläufe der Mischung I von Wasser (dicke, durchgezogene Linie), Hexylacetat (gestrichelte Linie), 1-Hexanol (gepunktet, gestrichelte Linie) und Essigsäure (dünne, durchgezogene Linie) als Funktion der eindimensionalen Grenzschnittkoordinate  $z$  bei  $T = 298,15$  K zum Zeitpunkt  $t \approx 6000$  Tage. Weiterhin ist mittig im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit Binodalfäche (hellblau), Superpositionszustand (dunkelblau), kritischer Linie (schwarz, dick), Konode für  $t = 0$  (schwarz, dünn) und der hier betrachteten Konode (blau, dünn) eingezeichnet.



Durch die ablaufende Veresterungsreaktion in beiden flüssigen Bulkphasen, ändern sich neben der Grenzflächenspannung und den örtlichen Konzentrationsprofilen in der Grenzschicht alle weiteren thermodynamischen Eigenschaften mit jedem Zeitschritt. Durch die Annahme eines quasi-stationären Vorgangs befindet sich das System zu jedem Zeitpunkt in einem Phasengleichgewichtszustand (Reaktionsverlauf auf der Binodalfäche), wodurch sich auch zeitlich variierende Zustände bezüglich des Dissoziationsgleichgewichts ergeben, da die Dissoziationskonstante  $K_D$

$$K_D = \frac{a_{(\text{H}_3\text{O}^+)} a_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}}{a_{(\text{CH}_3\text{COOH})} a_{(\text{H}_2\text{O})}} \quad \text{Gl. 35}$$

von den Aktivitäten von Wasser und Essigsäure abhängig ist und durch die auftretende Reaktion gilt:  $a_{\text{CH}_3\text{COOH}}(t)$  und  $a_{\text{H}_2\text{O}}(t)$ . Wird für beide Bulkphasen die gleiche

Dissoziationskonstante  $K_D$  unterstellt und die Elektronneutralitätsbedingung ausgenutzt, ergeben sich nach Gl. 35 für beide Bulkphasen I und II gleiche Konzentrationen an  $H_3O^+$  Ionen,  $x_{H_3O^+}$ , da zu jedem Zeitpunkt  $t$  gilt:  $a_i^I(t) = a_i^{II}(t)$ . Wird hingegen vereinfachend die auf Molenbrüchen basierende Dissoziationskonstante  $K_{D,x}$

$$K_{D,x} = \frac{x_{(H_3O^+)}x_{(CH_3COO^-)}}{x_{(CH_3COOH)}x_{(H_2O)}} \quad \text{Gl. 194}$$

verwendet, ergeben sich unterschiedliche Molenbrüche an  $H_3O^+$  Ionen in beiden Phasen, da sich die Molenbrüche  $x_{H_2O}$  und  $x_{CH_3COOH}$ , im Gegensatz zu den Aktivitäten  $a_{CH_3COOH}$  und  $a_{H_2O}$ , in beiden Phasen unterscheiden. Bei Verwendung der Dissoziationskonstante  $K_D$  wird die Konzentration an  $H_3O^+$  Ionen berechnet über:

$$x_{H_3O^+}^I = x_{H_3O^+}^{II} = \sqrt{K_D a_{CH_3COOH} a_{H_2O}} \quad \text{Gl. 136}$$

bei Verwendung der Dissoziationskonstante  $K_{D,x}$  ergibt sich

$$x_{H_3O^+}^I = \sqrt{K_{D,x} x_{CH_3COOH}^I x_{H_2O}^I} \quad \text{Gl. 195}$$

und

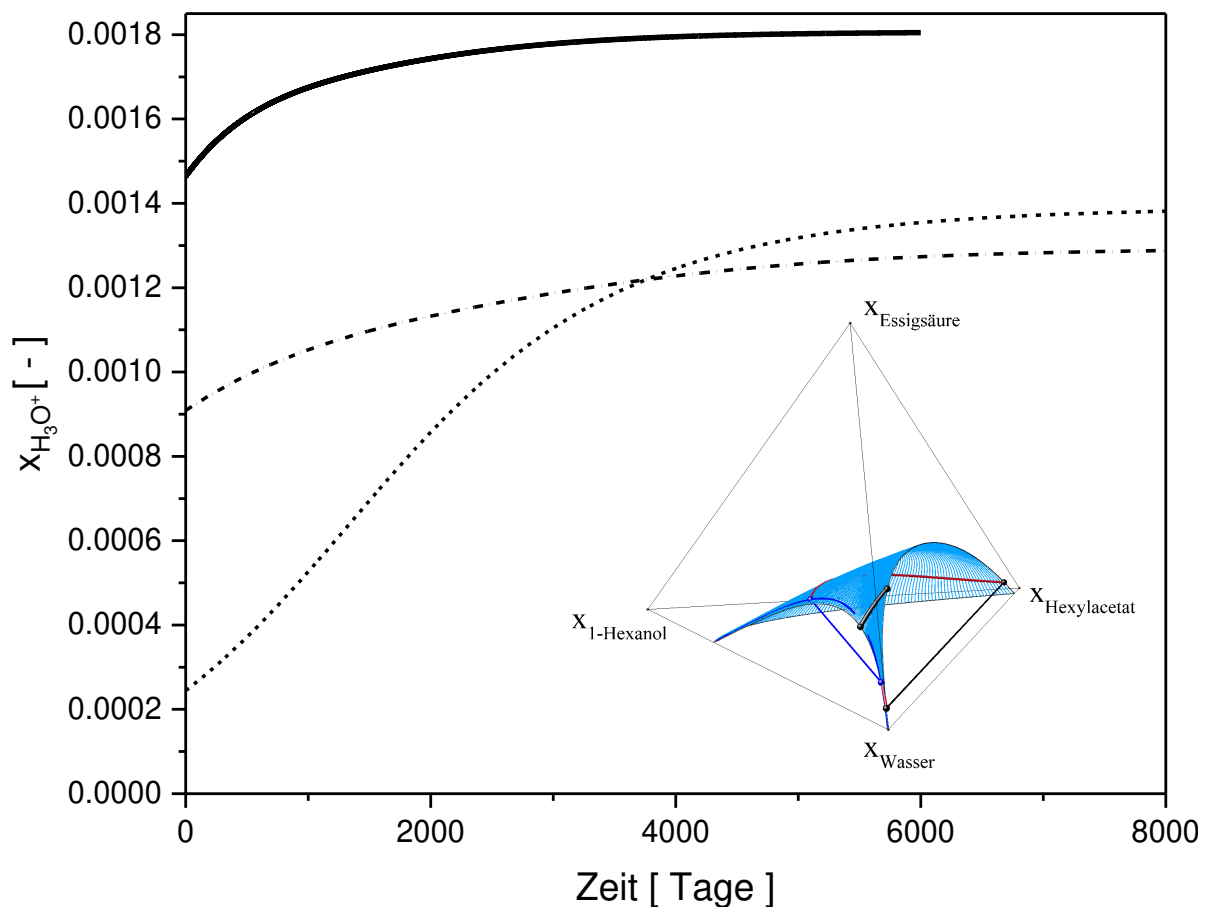
$$x_{H_3O^+}^{II} = \sqrt{K_{D,x} x_{CH_3COOH}^{II} x_{H_2O}^{II}} \quad \text{Gl. 196}$$

In Abbildung 37 ist für Mischung I der Molenbruch der  $H_3O^+$  Ionen über der Zeit dargestellt, die sich bei Verwendung der Dissoziationskonstanten  $K_D$  bzw.  $K_{D,x}$  ergeben. Zunächst fällt auf, dass die aus der aktivitätsbasierenden Dissoziationskonstante  $K_D$  vorhergesagte Konzentration an  $H_3O^+$  Ionen in beiden Phasen deutlich höher ist, als die, die aus der Vorhersage der konzentrationsbasierenden Dissoziationskonstante  $K_{D,x}$  erhalten wird. Da die  $H_3O^+$  Ionen die Veresterungsreaktion katalysieren, bewirken unterschiedliche Konzentrationen an  $H_3O^+$  Ionen unterschiedliche Zeitkonstanten um das Reaktionsgleichgewicht zu erreichen. Im Fall der Verwendung von  $K_D$  ist das Reaktionsgleichgewicht nach  $t \approx 6000$  Tagen erreicht, bei der Verwendung von  $K_{D,x}$  ergibt sich eine Zeitkonstante von  $t \approx 8000$  Tagen (Abbildung 37). Da die  $H_3O^+$  Ionen im Reaktivsystem als Katalysator wirken, verändert der Molenbruch an  $H_3O^+$  Ionen  $x_{H_3O^+}$  allerdings nur die Kinetik, hingegen nicht den prinzipiellen Reaktionsverlauf. Die Verwendung von  $K_D$  bzw.  $K_{D,x}$  führt deshalb zum gleichen Reaktionspfad auf der Binodalfäche



(rote Linien im Phasentetraeder in Abbildung 37), der erreichte Superpositionszustand (blaue Konode im Phasentetraeder in Abbildung 37) ist ebenfalls identisch.

Abbildung 37. Zeitlicher Verlauf des Molenbruchs an  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionen  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$  bei Verwendung der aktivitätsbasierten Dissoziationskonstante  $K_D$  in der wasserreichen und wasserarmen Phase (dicke, durchgezogene Linie) und der konzentrationsbasierten Dissoziationskonstante  $K_{D,x}$  in der wasserreichen Phase (gepunktet, gestrichelte Linie) und der wasserarmen Phase (gestrichelte Linie). Weiterhin ist rechts unten im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit Binodalfäche (hellblau), Superpositionszustand (dunkelblau), kritischer Linie (schwarz, dick), Konode für  $t = 0$  (schwarz, dünn) und dem Reaktionsverlauf auf der Binodalfäche (rote Linien) eingezeichnet.



Der identische Reaktionsverlauf auf der Binodalfäche, sowie der identische Superpositionszustand für  $t \rightarrow \infty$ , bei Verwendung von  $K_D$  und  $K_{D,x}$ , ergibt sich auch aus der Tatsache, dass das Dissoziationsgleichgewicht in dieser Arbeit entkoppelt vom Phasen- und Reaktionsgleichgewicht betrachtet wird. In den formulierten Reaktionszeitgesetzen (Gl. 142 - Gl. 149) hat, mit  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$ , die Konzentration der  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionen  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$  mathematisch, für einen Integrationsschritt  $\Delta t$ , nur die Funktion einer Konstanten inne. Die numerische Integration der Reaktionszeitgesetze (Gl. 142 - Gl. 149) wird nur von Größen beeinflusst, die von den Konzentrationen  $x_i$  abhängig sind, da die zeitlichen Änderungen  $dx_i/dt$  betrachtet werden.

Würden die ionischen Komponenten als eigene Komponenten mit  $a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{I}} = a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{II}}$  und  $a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{I}} = a_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\text{II}}$  betrachtet werden und die Erfüllung des Dissoziationsgleichgewichts simultan zu den restlichen Gleichgewichtsbedingungen gefordert und gelöst werden, würden auch die Konzentrationen  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$  und  $x_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$ , wegen  $\gamma_i = f(x_1 \dots x_N)$ , Einfluss auf die numerische Integration der Reaktionszeitgesetze bzw. auf die zeitliche Änderung der betrachteten Konzentration  $dx_i/dt$  nehmen. Durch die Entkopplung des Dissoziationsgleichgewichts kann die Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionen in jedem Zeitschritt aus dem Phasengleichgewichtszustand ausgerechnet werden, der Reaktionsverlauf auf der Binodalfläche zum Superpositionszustand ist damit aber von  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$  unabhängig.

In Abbildung 37 ist außerdem zu erkennen, dass die Konzentration an  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionen über der Zeit zunimmt, egal ob die Dissoziationskonstante  $K_D$  oder  $K_{Dx}$  verwendet wird. Dieser Umstand ergibt sich direkt aus dem Wert der Gleichgewichtskonstanten  $K$  bei 298,15 K, diese beträgt  $K = 0,81$ , das Gleichgewicht liegt damit leicht auf Seiten der Edukte Essigsäure und 1-Hexanol. Durch die Zunahme von Essigsäure über der Zeit, nimmt auch die Anzahl an dissoziierten Essigsäuremolekülen über der Zeit zu. Da das Reaktionsgleichgewicht nahe des ternären Randsystems Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure liegt, nimmt die Hexylacetatkonzentration von  $t = 0$  bis  $t \rightarrow \infty$  stetig ab, die Wasserkonzentration, sowohl in der wasserarmen als auch in der wasserreichen Phase, nimmt allerdings zu. Durch die erhöhte Wasserkonzentration in beiden Phasen wird die Dissoziation der Essigsäure weiter begünstigt.

Mit der Annahme  $\gamma_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$  kann aus Abbildung 37 auch der pH-Wert beider Phasen nach Gl. 36 bestimmt werden. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  beträgt die Konzentration  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$  bei Verwendung von  $K_D$  in beiden Phasen  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{I}} = x_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{II}} = 0,00148$ , bei Verwendung von  $K_{Dx}$   $x_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{I}} = 0,0009$  und  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{II}} = 0,000225$ . Das würde einem pH-Wert in beiden Phasen von 2,83 bei Verwendung von  $K_D$  entsprechen, bei Verwendung von  $K_{Dx}$  ergibt sich ein pH-Wert in Phase I von 3,04 in Phase I und von 3,65 in Phase II zum Zeitpunkt  $t = 0$ . Da die wässrige Phase zum Zeitpunkt  $t = 0$  fast hauptsächlich aus Wasser und Essigsäure ( $x_{\text{Hexylacetat}}(t = 0) = 2,35 \cdot 10^{-4}$ ) besteht, kann der berechnete pH-Wert mit dem von reiner Essigsäure in Wasser verglichen werden. Wird beispielsweise eine wässrige Lösung mit einer Konzentration der Essigsäure von  $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,01 \text{ mol/l}$  betrachtet, ergibt sich nach Umformen der Gl. 38:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left( -\log K_s - \log c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \right). \quad \text{Gl. 197}$$

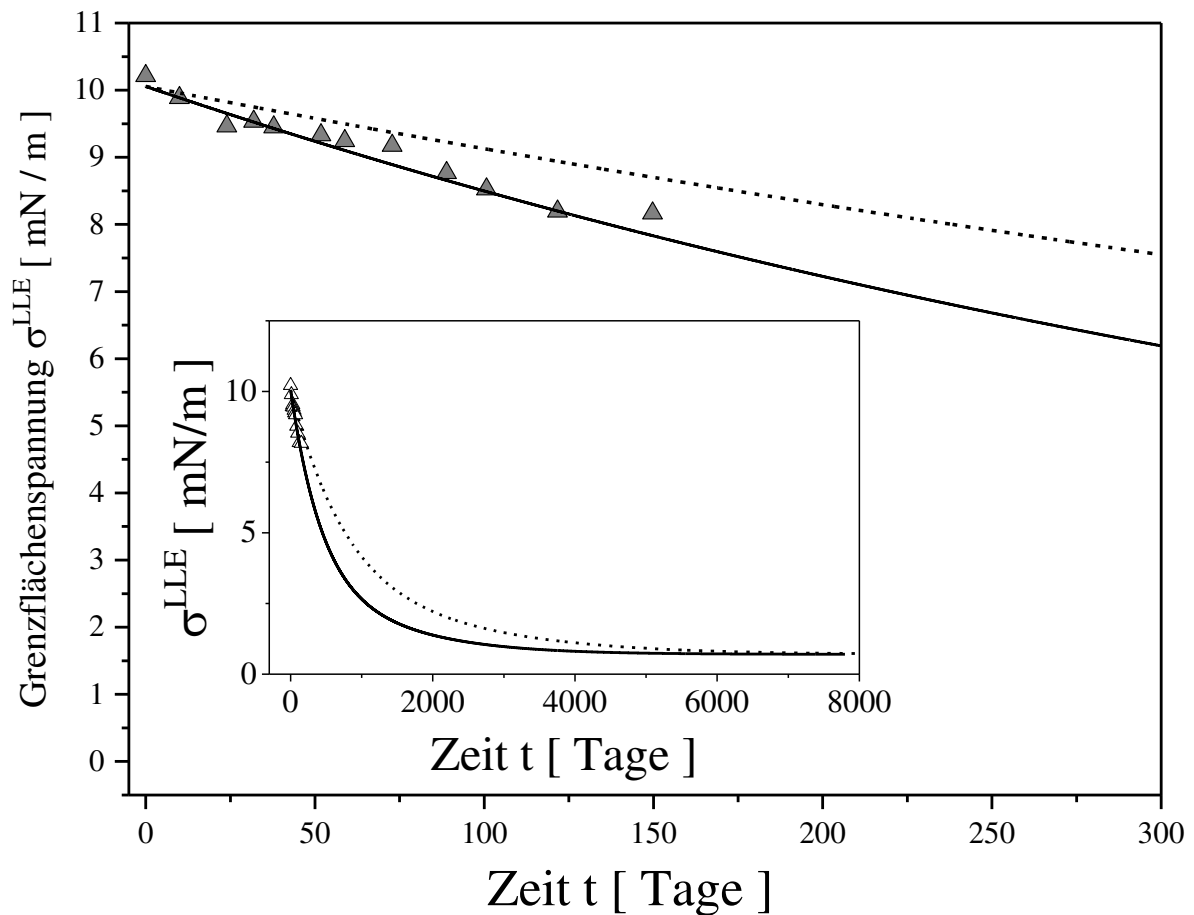
Mit der Säurekonstante  $K_s = 1,75 \cdot 10^{-5}$  [100] ergibt sich nach Gl. 197 ein pH-Wert von 3,375. Die aus den Dissoziationskonstanten  $K_D$  bzw.  $K_{Dx}$  erhaltenen Werte (pH = 2,83 und pH = 3,04) sind etwas niedriger, insgesamt ist die Übereinstimmung aber sehr zufriedenstellend. In letzter Konsequenz wird der pH-Wert bei Verwendung von  $K_D$  und  $K_{Dx}$  leicht unterschätzt, die Konzentration an  $H_3O^+$  Ionen also leicht überschätzt. Außerdem liefert die Verwendung von  $K_{Dx}$  im Vergleich zu  $K_D$  geringfügig genauere Werte des pH-Wertes.

Da durch den niedrigen Wert der Dissoziationskonstante (Größenordnung  $10^{-5}$ ) die Konzentration der Ionen ebenfalls als sehr niedrig angenommen werden kann, ist auch die Annahme von  $\gamma_{H_3O^+} = \gamma_{CH_3COO^-} = 1$  in erster Näherung gerechtfertigt.

In Abbildung 38 ist der Verlauf der Grenzflächenspannung von Mischung I über der Zeit dargestellt, wenn die Dissoziationskonstanten  $K_D$  bzw.  $K_{Dx}$  verwendet werden. Der Verlauf  $\sigma = f(t)$  bei Verwendung von  $K_D$  entspricht dem in Abbildung 32. Beide Trajektorien in Abbildung 38 unterscheiden sich ausschließlich in den Dissoziationskonstanten  $K_D$  und  $K_{Dx}$ , für die Gleichgewichtskonstante  $K$  wird in beiden Fällen die auf Aktivitäten basierende Konstante verwendet. Es fällt zunächst auf, dass bei Verwendung der aktivitätsbasierenden Dissoziationskonstanten  $K_D$  die experimentellen Spinning-Drop Messungen über der Zeit zuverlässiger vorhergesagt werden können, obwohl die Verwendung von  $K_{Dx}$  eine etwas genauere Berechnung des pH-Wertes, in letzter Konsequenz also der  $H_3O^+$  Konzentration, zulässt. Bei Verwendung von  $K_D$  wird die  $H_3O^+$  Konzentration, letztendlich also die Reaktionsgeschwindigkeit, überschätzt, der zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung zeigt trotzdem geringere Abweichungen zum Experiment als bei der Verwendung von  $K_{Dx}$  (Abbildung 38). Eine mögliche Erklärung dafür, könnte die Vernachlässigung der ablaufenden Reaktion in der Phasengrenze sein, innerhalb der Modellierung findet die Reaktion nur in beiden Bulkphasen statt. Die Reaktionsgeschwindigkeit könnte dadurch wiederum unterschätzt werden und somit die überschätzte Konzentration an  $H_3O^+$  Ionen bei Verwendung von  $K_D$  nivellieren. Dies erscheint plausibel angesichts der Tatsache, dass Essigsäure, und in geringerem Maße 1-Hexanol, in der Nähe des ternären Randsystems Wasser + Hexylacetat + Essigsäure eine starke Anreicherung in der Grenzschicht aufweisen (Abbildung 22 und Abbildung 23). Die Edukte der Veresterungsreaktion weisen somit in der Grenzschicht erhöhte Konzentrationen auf, durch die örtliche Nähe zur wasserreichen Phase liegt auch eine hohe Konzentration an  $H_3O^+$  Ionen als Katalysator vor, weiterhin sind durch die geringen Dimensionen der Grenzschicht der Zu- und Abtransport der Edukte und Produkte in Phase I und II begünstigt. Diese nicht berücksichtigten Effekte können die überschätzte Reaktionsgeschwindigkeit, bedingt durch die Verwendung der Dissoziationskonstante von

Essigsäure in reinem Wasser für beide Phasen, und die damit verbundene Überschätzung von  $x_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , nivellieren.

Abbildung 38. Zeitlicher Verlauf der Grenzflächenspannung der Mischung I ( $n_{\text{W}}^{\text{F}}(t=0) = 61,25 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{HA}}^{\text{F}}(t=0) = 57,97 \text{ mol}$  und  $n_{\text{E}}^{\text{F}}(t=0) = 11,89 \text{ mol}$ ) bei  $T = 298,15 \text{ K}$ . Vergleich zwischen dynamischer Modellierung mit der Dissoziationskonstanten  $K_{\text{D}}$  (durchgezogene Linie), der Dissoziationskonstanten  $K_{\text{Dx}}$  (gestrichelte Linie) und Experiment (Spinning-Drop Tensiometrie: Dreiecke). Im kleinen Diagramm ist der gesamte Prozess vom ternären Randsystem zum Zeitpunkt  $t = 0$ , bis zum Erreichen des Superpositionszustand zum Zeitpunkt  $t \approx 6000$  Tage, im großen Diagramm nur der Anfangszeitraum von 300 Tagen dargestellt.



### 5.4.2 Instationäre Modellierung Mischung II

Die untersuchte Mischung II befindet sich für  $t = 0$  bereits im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure ( $n_{\text{Wasser}}^{\text{Feed}}(t = 0) = 58,63 \text{ mol}$ ,  $n_{1\text{-Hexanol}}^{\text{Feed}}(t = 0) = 46,45 \text{ mol}$ ,  $n_{\text{Hexylacetat}}^{\text{Feed}}(t = 0) = 20,01 \text{ mol}$  und  $n_{\text{Essigsäure}}^{\text{Feed}}(t = 0) = 9,12 \text{ mol}$ ). Es soll damit anhand einer weiteren Mischung mit anderen Anfangsbedingungen die Vorhersagequalität des erstellten, theoretischen Modells und dessen experimentelle Validierbarkeit geprüft und gezeigt werden. Aus folgendem Grund wird eine zum Zeitpunkt  $t = 0$  quaternäre Mischung untersucht: die bereits untersuchte Mischung I befindet sich für  $t = 0$  im ternären System Wasser + Hexylacetat + Essigsäure d.h. die Überprüfung des erstellten Modells für Zustände, sehr weit weg vom Superpositionszustand, ist bereits überprüft. Mischungen im ternären Randsystem Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure sind für die Überprüfung des erstellten Modells ungeeignet, da sich der Superpositionszustand, Phasengleichgewicht und Reaktionsgleichgewicht, sehr nahe dieses Randsystems befindet und das System sich deshalb über der Zeit kaum ändert, der Einfluss der chemischen Reaktion auf die dynamische Entwicklung der Zustandsgrößen ist marginal. Mischungen im ternären Randsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat sind ebenfalls ungeeignet, da die Veresterungsreaktion durch die Abwesenheit der Essigsäure, und damit der Abwesenheit der  $\text{H}_3\text{O}^+$  Ionen, nicht ablaufen kann. Aus diesem Grund wird als untersuchende Mischung II eine quaternäre Mischung gewählt.

In Abbildung 39 und Abbildung 40 ist zunächst die Mischung II für  $t = 0$ ,  $t > 0$  und  $t \rightarrow \infty$  im Phasentetraeder, mit Frontalsicht auf das ternäre Randsystem Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure (Abbildung 39) und mit Seitenansicht auf das ternäre Randsystem Wasser + Hexylacetat + Essigsäure (Abbildung 40) bei  $T = 298,15 \text{ K}$  dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  befindet sich das System im quaternären Phasengleichgewicht (mit  $T(t_0)$ ,  $n_{\text{W}}^{\text{F}}(t_0)$ ,  $n_{\text{HA}}^{\text{F}}(t_0)$ ,  $n_{\text{E}}^{\text{F}}(t_0)$ ), die entsprechende Konode ist Abbildung 39 und Abbildung 40 in schwarz dargestellt. Für  $t > 0$  findet die Veresterungsreaktionen in beiden Bulkphasen statt (roten Linien in Abbildung 39 und Abbildung 40, wodurch sich wiederum zeitlich durchlaufende Gleichgewichtszustände (Reaktionsverlauf auf der Binodalfläche) ergeben. Da sich der Reaktionsverlauf auf der Binodalfläche durch simultanes Lösen der Reaktionszeitgesetze, der Phasengleichgewichtsbedingungen und der Massenbilanz ergeben, wird formal für  $t \rightarrow \infty$  zusätzlich das Reaktionsgleichgewicht erfüllt, der Superpositionszustand ist erreicht (blaue Konode in Abbildung 39 und Abbildung 40). Der erreichte Superpositionszustand für Mischung II liegt dabei wiederum auf dem quaternären Schnitt, auf dem Phasen- und Reaktionsgleichgewicht simultan erfüllt sind (dunkelblaue Linie in Abbildung 39 und Abbildung 40).

Abbildung 39. Phasengleichgewicht (hellblaue Fläche) und Superpositionszustand (dunkelblaue Linie) im quaternären Reaktivsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  in Frontalansicht. Die schwarze Konode repräsentiert das quaternäre Phasengleichgewicht für  $t = 0$ , die roten Linien kennzeichnen den Reaktionsverlauf für  $t > 0$  auf der Binodalfläche (quasi-stationärer Vorgang) und die dunkelblaue Konode den erreichten Superpositionszustand für  $t \rightarrow \infty$ .

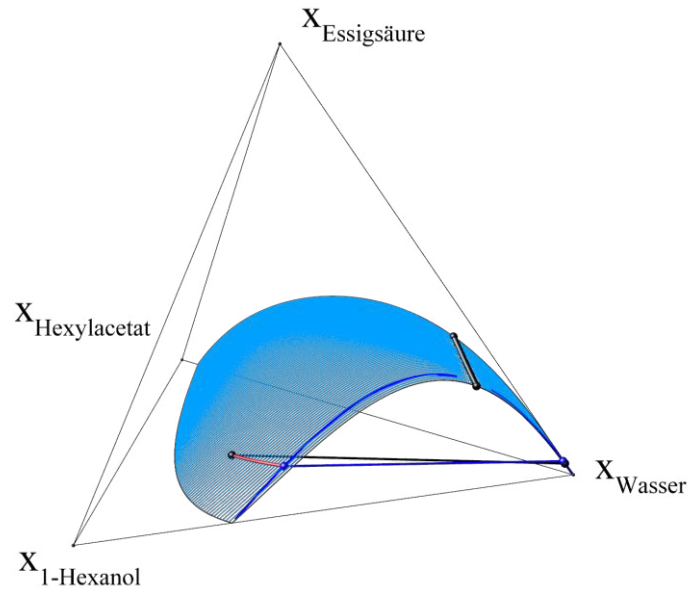
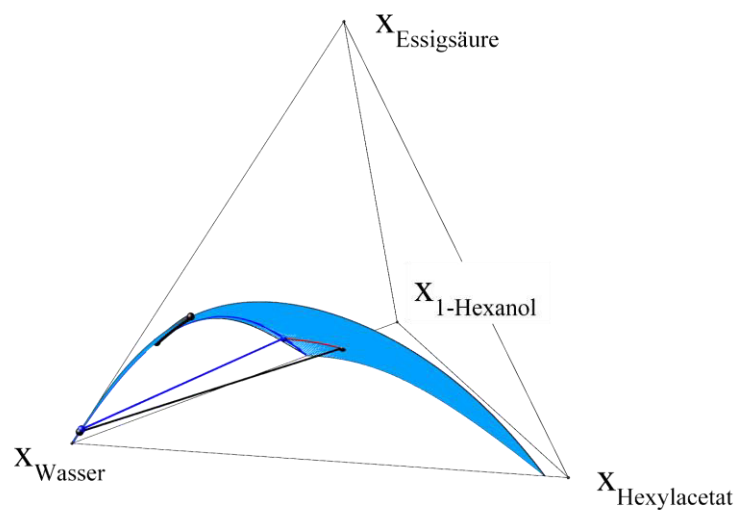


Abbildung 40. Phasengleichgewicht (hellblaue Fläche) und Superpositionszustand (dunkelblaue Linie) im quaternären Reaktivsystem Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei  $T = 298,15 \text{ K}$  in Seitenansicht. Die schwarze Konode repräsentiert das quaternäre Phasengleichgewicht für  $t = 0$ , die roten Linien kennzeichnen den Reaktionsverlauf für  $t > 0$  auf der Binodalfläche (quasi-stationärer Vorgang) und die dunkelblaue Konode den erreichten Superpositionszustand für  $t \rightarrow \infty$ .



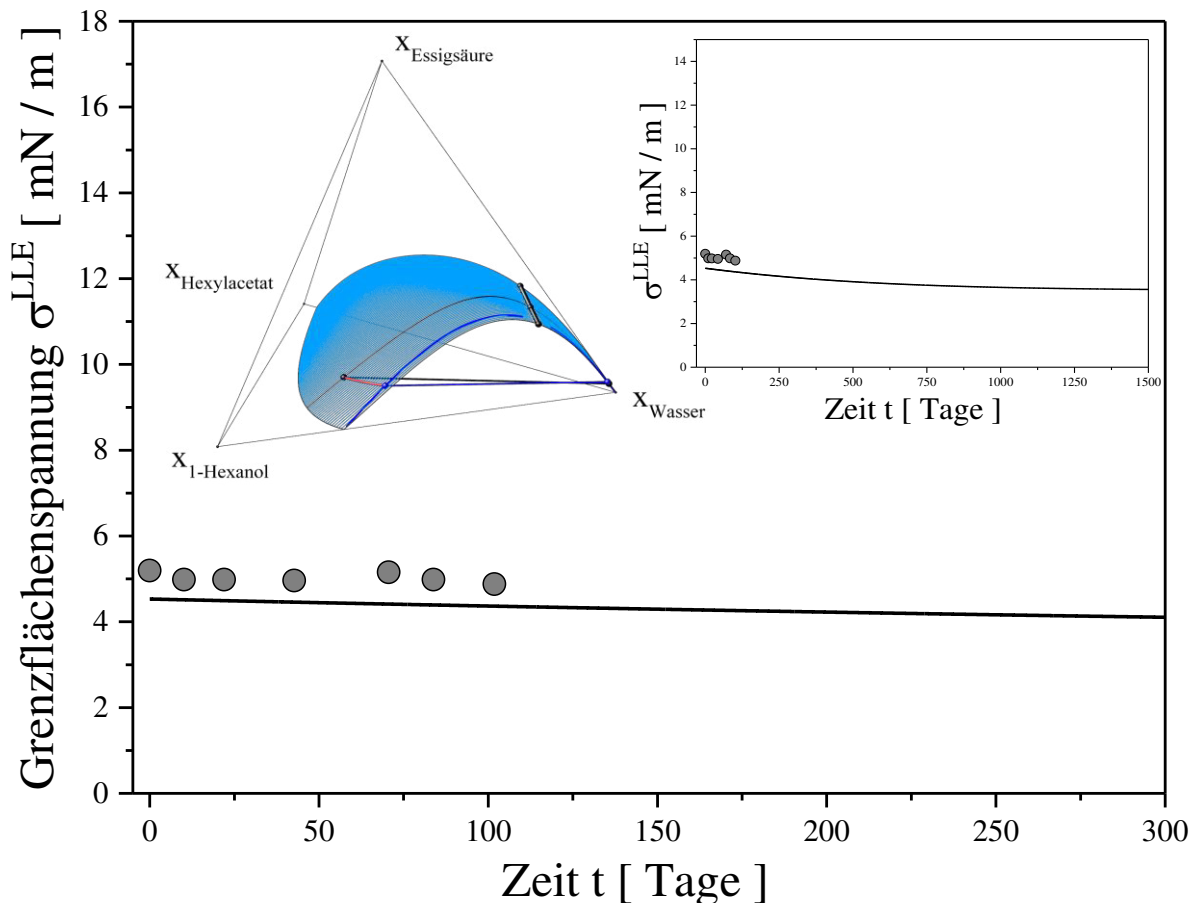
Der Abstand zwischen dem Phasengleichgewichtszustand zum Zeitpunkt  $t = 0$  und dem Superpositionszustand für  $t \rightarrow \infty$  ist für Mischung II wesentlich geringer als für die zuvor untersuchte Mischung I. Unter Abstand kann hier sowohl die Strecke im Konzentrationsraum auf der Binodalfäche, die zum Erreichen des Reaktionsgleichgewichts durchlaufen werden muss, als auch das Verhältnis der Aktivitäten Edukte/Produkte zum Zeitpunkt  $t$  zum Verhältnis der Aktivitäten der Edukte/Produkte für  $t \rightarrow \infty$  (Gleichgewichtskonstante  $K$ ) verstanden werden. Wird eine Reaktionsvariable  $\lambda_{\mathfrak{R}}$  definiert über

$$\lambda_{\mathfrak{R}} = \frac{a_{\text{Wasser}}(t) a_{\text{Hexylacetat}}(t)}{a_{\text{Hexanol}}(t) a_{\text{Essigsäure}}(t)} \quad \text{Gl. 198}$$

so geht diese für  $t \rightarrow \infty$  in die Definition der Gleichgewichtskonstanten  $K$  über.  $\lambda_{\mathfrak{R}}$  beschreibt somit wie nahe, im zeitlichen Sinne, das System dem Reaktionsgleichgewicht bereits ist. Für den Zeitpunkt  $t = 0$  ergibt sich für Mischung II eine Reaktionsvariable von  $\lambda_{\mathfrak{R}}^{t_0} = 7,21$ , für den Zeitpunkt  $t \rightarrow \infty$  entsprechend der Gleichgewichtskonstanten  $K$  bei 298,15 K eine Reaktionsvariable von  $\lambda_{\mathfrak{R}}^{t_\infty} = 0,81$ . Für Mischung I ist  $\lambda_{\mathfrak{R}}^{t_0}$  nach Gl. 198 nicht definiert, da zum Zeitpunkt  $t = 0$  gilt:  $a_{\text{Hexanol}} = 0$ , nach dem ersten Reaktionszeitschritt und für den unmittelbaren Anfangszeitraum ergeben sich Reaktionsvariablen in der Größenordnung  $\lambda_{\mathfrak{R}} \sim 10^5$ , für  $t \rightarrow \infty$  ergibt sich ebenfalls  $\lambda_{\mathfrak{R}}^{t_\infty} = 0,81$ . Der Wert der Reaktionslaufzahl gibt direkt Aufschluss über die zeitlich auftretenden Konzentrationsgradienten in der Mischung, da die zeitabhängigen Aktivitäten über die Reaktionszeitgesetze, die dynamische Entwicklung des Systems bestimmen. Die in der Mischung II auftretenden Gradienten des chemischen Potentials bezüglich des Reaktionsgleichgewichts sind demzufolge klein. In Abbildung 39 und Abbildung 40 ist zu erkennen, dass für  $t > 0$  hauptsächlich die Konzentration von 1-Hexanol zunimmt und die von Hexylacetat abnimmt. Die Konzentrationen von Wasser und Essigsäure bleiben über der Zeit in erster Näherung konstant, das gilt auch für die Konodenlänge im Zeitraum  $t_0$  bis  $t_\infty$ . Das legt die Vermutung nahe, dass sich die Grenzflächenspannung von Mischung II zeitlich nur unwesentlich ändert, da die Länge der Konode proportional zur Grenzflächenspannung angesehen werden kann, da die Endpunkte der Konoden den Integrationsgrenzen in Gl. 119 entsprechen. Durch die Änderungen der Konzentrationen, von hauptsächlich 1-Hexanol und Hexylacetat, wird sich auch der Verlauf des großen thermodynamischen Potentials  $\Delta\Omega$  nach Gl. 85 geringfügig ändern, wodurch insgesamt mit einer leichten Abnahme der Grenzflächenspannung über der Zeit zu rechnen ist.

In Abbildung 41 ist der zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung von Mischung II dargestellt, die Betrachtung umfasst die Vorhersage des erstellten, physikalischen Modells und die experimentelle Validierung mittels Spinning Drop Tensiometrie. Die aufgenommenen Messdaten befinden sich im Anhang A10, Tabelle 22.

Abbildung 41. Zeitlicher Verlauf der Grenzflächenspannung der Mischung II ( $n_W^F(t=0) = 58,63 \text{ mol}$ ,  $n_H^F(t=0) = 46,45 \text{ mol}$ ,  $n_{HA}^F(t=0) = 20,01 \text{ mol}$  und  $n_E^F(t=0) = 9,12 \text{ mol}$ ) bei  $T = 298,15 \text{ K}$ . Vergleich zwischen dynamischer Modellierung (durchgezogene Linie) und Experiment (Spinning-Drop Tensiometrie: Kreise). Im kleinen Diagramm rechts ist der gesamte Prozess vom quaternären System zum Zeitpunkt  $t = 0$ , bis zum Erreichen des Superpositionszustand zum Zeitpunkt  $t \approx 1500 \text{ Tage}$ , im großen Diagramm nur der Anfangszeitraum von 300 Tagen dargestellt. Weiterhin ist links im Bild der zugrundeliegende Phasentetraeder mit Binodalfläche (hellblau), Superpositionszustand (dunkelblau), kritischer Linie (schwarz, dick), Konode für  $t = 0$  (schwarz, dünn) und dem Reaktionsverlauf auf der Binodalfläche (rote Linien) eingezeichnet.



Wie in Abbildung 41 zu erkennen ist, fällt die Grenzflächenspannung zeitlich insgesamt leicht ab, für kleinere Zeitintervalle von 300 Tagen bleibt sie annähernd konstant. Der Vergleich zwischen Modellierung und Experiment zeigt auch für die untersuchte Mischung II sehr gute Übereinstimmung, besonders der Gradient  $(d\sigma/dt)_T$  wird vom Modell in hoher Genauigkeit vorhergesagt. Der absolute Wert der Grenzflächenspannung wird vom Modell allerdings zeitlich konstant um ca.  $0,25 \text{ mN/m}$  unterschätzt. Diese Abweichung tritt allerdings schon zum



---

Zeitpunkt  $t = 0$  auf, ist also nicht auf die Modellierung der Dynamik zurückzuführen, sondern ergibt sich aus Unzulänglichkeiten in der Beschreibung des großen thermodynamischen Potentials  $\Delta\Omega$  bzw. indirekt durch leichte Abweichungen in der Vorhersage des quaternären Phasengleichgewichts im Vergleich zum Experiment. Die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung des Systems erfolgt allerdings nahezu mit gleicher Genauigkeit wie bei der untersuchten Mischung I. Das in dieser Arbeit entwickelte, physikalische Modell ermöglicht somit eine akkurate Vorhersage der durch die chemische Reaktion bedingte Dynamik, sowohl für sehr große, als auch sehr kleine Werte der Reaktionsvariablen  $\lambda_{\mathfrak{R}}$ . Auf experimentellem Wege müssen nur Gleichgewichtseigenschaften der binären Randsysteme zur Parametrisierung des verwendeten Modells, die Gleichgewichtskonstante  $K$ , die Dissoziationskonstante  $K_D$  und ein Datenpunkt  $\sigma^{\text{EXP}}$  pro entmischendem Binärsystem ermittelt werden. Das Modell ist damit in der Lage, mit einer minimalen Anzahl an experimentellen Informationen quantitative Vorhersagen für reaktive Extraktionsprozesse zu gewährleisten, Bedingung dafür ist, dass die chemische Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

*„Eine Katze in Handschuhen fängt keine Mäuse.“*

Benjamin Franklin

In der vorliegenden Arbeit wurde ein physikalisches Modell zur Vorhersage von Reaktivextraktionsprozessen bei sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten ( $k_i \ll 1/s$ ) anhand der Veresterungsreaktion 1-Hexanol + Essigsäure  $\rightleftharpoons$  Hexylacetat + Wasser bei Raumtemperatur entwickelt und anhand von Experimenten validiert.

Dazu wurden zunächst die Phasengleichgewichte der binären und ternären Randsysteme, sowie des quaternären Systems Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure, mittels der PC-SAFT Zustandsgleichung und des NRTL  $G^E$ -Modells berechnet und mit experimentellen Daten aus der Literatur, sowie eigenen Messungen mittels Gaschromatographen, überprüft. Die Modellierung mittels Zustandsgleichung wurde nach Untersuchung der binären Randsysteme nicht weiterverfolgt, da eine quantitative Beschreibung der Flüssig-Flüssig Gleichgewichte mit der PC-SAFT EOS nur unter Einbeziehung einer Vielzahl von Parametern, die an experimentelle Daten der Mischung angepasst werden müssen, bedingt möglich war. Das NRTL  $G^E$ -Modell liefert hingegen quantitative Vorhersagen der Flüssig-Flüssig Gleichgewichte, die modellierten und experimentellen Werte zeigen hohe Übereinstimmung über sehr große Temperatur- und Konzentrationsbereiche. Die Parameter des NRTL-Modells werden dabei der Literatur entnommen und sind hauptsächlich an binäre Flüssig-Dampf Gleichgewichtsdaten, im Fall der binären Randsysteme Wasser + 1-Hexanol und Wasser + Hexylacetat an Flüssig-Flüssig Gleichgewichtsdaten, angepasst. Die Entmischungsgleichgewichte der ternären Randsysteme und des quaternären Systems konnten anschließend innerhalb dieser Arbeit rein prädiktiv mit hoher Qualität vorhergesagt werden. Im nächsten Schritt wurde das NRTL  $G^E$ -Modell mit der inkompressiblen Formulierung der Dichtegradiententheorie kombiniert, nach der erfolgten Berechnung der Bulkeigenschaften konnte so das inhomogene Zustandsgebiet der Phasengrenzfläche einheitlich beschrieben werden. Aus der thermodynamischen Beschreibung der homogenen Bulkphasen und der inhomogenen Grenzfläche wurden mittels der Dichtegradiententheorie weitere Grenzflächeneigenschaften berechnet, dazu zählen die orts aufgelösten Konzentrationsprofile im inhomogenen Gebiet, die Grenzschichtdicke und die experimentell überprüfbare Grenzflächenspannung. Die experimentelle Validation der Grenzflächenspannung erfolgte in dieser Arbeit mittels Spinning-Drop Tensiometrie. Das NRTL  $G^E$ -Modell in Kombination mit der inkompressiblen Dichtegradiententheorie hat sich dabei als sehr leistungsfähiges Werkzeug

zur Beschreibung von Flüssig-Flüssig Grenzflächen herausgestellt. Die innerhalb der inkompressiblen Dichtegradiententheorie auftretenden Einflussparameter  $\kappa_i$  wurden dabei an nur jeweils einen Datenpunkt der Grenzflächenspannung  $\sigma^{\text{EXP}}$  der binären Randsysteme Wasser + 1-Hexanol bzw. Wasser + Hexylacetat angepasst. Die Berechnung der Grenzflächeneigenschaften der ternären Systeme und des quaternären Systems erfolgte rein prädiktiv mit relativen Abweichungen von unter fünf Prozent. Eine Beschreibung von Flüssig-Flüssig Grenzflächen quaternärer Systeme wurde bis jetzt in der Literatur nicht vorgenommen. Ohne Einführung zusätzlicher Parameter konnte außerdem erstmalig in dieser Arbeit die instationäre Modellierung von Flüssig-Flüssig Grenzflächen erfolgen. Der zeitliche Verlauf der Grenzflächenspannung, bedingt durch die ablaufende chemische Reaktion, konnte dabei durch detaillierte Modellbildung mit sehr hoher Genauigkeit vollständig vorhergesagt werden. Die Validation der modellierten, zeitabhängigen Grenzflächenspannung erfolgte ebenfalls mittels Spinning-Drop Tensiometrie. Durch die Wahl einer autokatalysierten Veresterungsreaktion und der damit sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit, handelt es sich, zum Erreichen des Überlagerungszustandes von Phasen-, Reaktions- und Dissoziationsgleichgewicht, um einen quasi-stationären Vorgang, wodurch die experimentelle Überprüfung der instationären Modellierung mittels Spinning-Drop Tensiometrie möglich war. Der Vergleich zwischen der berechneten und gemessenen Grenzflächenspannung als Funktion der Zeit zeigte ebenfalls ausgezeichnete Übereinstimmung, für die dynamische Modellierung müssen dafür nur die Parameter des NRTL-Modells, die Gleichgewichtskonstante  $K$ , sowie die Dissoziationskonstante  $K_D$  bekannt sein. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell kommt somit mit einer minimalen Anzahl an Parameter aus, die ans Experiment angepasst werden müssen. Zudem konnte erstmalig der Effekt einer chemischen Bulkphasenreaktion auf Flüssig-Flüssig Grenzflächen quantitativ beschrieben werden und der Einfluss der Reaktion auf die Konzentrationsprofile in der inhomogenen Grenzschicht örtlich und zeitlich aufgelöst werden. Die Dynamik des Systems, bedingt durch die ablaufende Veresterungsreaktion, wurde dabei erfasst, indem das Modell, NRTL und die inkompressible Dichtegradiententheorie, durch das Differentialgleichungssystem der Reaktionszeitgesetze erweitert wurde. Die Reaktionszeitgesetze werden thermodynamisch konsistent über die Aktivitäten der Edukte und Produkte sowie den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  formuliert. Die Evaluation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erfolgt innerhalb dieser Arbeit über die Minimierung der Fehlerquadratsumme von formulierten Reaktionszeitgesetzen und experimentellen Reaktivkinetikdaten,  $x_i = f(t)$ , aus der Literatur. Die Aktivitätskoeffizienten der Edukte und Produkte als Funktion der Zeit konnten wiederum mit NRTL Modell beschrieben werden.

Die Beschreibung des Phasengleichwichts, des inhomogenen Zustandsgebietes der Phasengrenze, des Dissoziationsgleichgewichts  $\text{Wasser} + \text{Essigsäure} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ , sowie der Reaktionskinetik bzw. des Reaktionsgleichgewichts  $1\text{-Hexanol} + \text{Essigsäure} \rightleftharpoons \text{Hexylacetat} + \text{Wasser}$  erfolgte dabei mit einem Parametersatz des NRTL-Modells. Die Überlagerung von Phasen-, Dissoziations- und Reaktionsgleichgewicht als Grenzfall für  $t \rightarrow \infty$  konnte dabei zuverlässig vorhergesagt werden.

Drei der innerhalb der instationären Modellierung getätigten Annahmen sind mit Einschränkungen bezüglich der Übertragbarkeit auf bestimmte technische Reaktivextraktionsprozesse, beispielsweise die Reaktivextraktion organischer Säuren aus wässrigen Lösungen, verbunden. Die Erste ist die Unterstellung von ausschließlich isothermen Zustandsänderungen bzw. der Vernachlässigung jeglicher reaktionsbegleitender Wärmetönung. Die Zweite ist die des reaktionslimitierten Stoffsystems und die damit verbundene, vernachlässigte Modellierung des Stofftransportzeitschritts. Die Dritte ist die nicht explizite Beachtung der Ionen in der Massenbilanz bzw. die Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten der Ionen. Soll das innerhalb dieser Arbeit entwickelte physikalische Modell erweitert werden, können die drei genannten Annahmen aufgegeben werden. Dazu müsste das verwendete Modell dann eine temperaturabhängige Beschreibung verschiedenartiger Gleichgewichte ermöglichen, das Differentialgleichungssystem der Reaktionsdynamik um entsprechende Stofftransportgleichungen erweitert werden und die Beschreibung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen im flüssigen Phasenzustand um die langreichweitige Coulomb Wechselwirkungen ergänzt werden. Die Aufgabe der drei genannten Annahmen würde einerseits die Anzahl an im Vorfeld durchzuführenden Experimente erhöhen, andererseits ergibt sich selbstverständlich eine deutliche gestiegene Komplexität der Gleichungsstruktur durch die Modellerweiterungen, dadurch würde sich aber eine noch detailliertere Beschreibung und Vorhersage von technisch durchgeführten Reaktivextraktionsprozessen ergeben. In diesem Sinne will ich diese Arbeit mit einem Zitat von François de La Rochefoucauld schließen:

*„Es gibt zweierlei Arten von Neugier: die eine aus Eigennutz, die uns antreibt zu erfahren, was uns nützen kann; die andere aus Stolz, die dem Trieb entspringt, zu wissen, was andere nicht wissen.“*

**Literaturverzeichnis**

- <sup>1</sup> V.H. Agreda, L.R. Partin, W.H. Heise, Chem. Eng. Prog. 86 (1990) 40.
- <sup>2</sup> R. Krishna, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 1491.
- <sup>3</sup> M.F. Doherty, G. Buzad, Trans. IChemE 70 (1992) 448.
- <sup>4</sup> R. Taylor, R. Krishna, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 5183.
- <sup>5</sup> K.D. Samant, K.M. Ng, AIChE J. 44.6 (1998) 1363.
- <sup>6</sup> H.J. Bart, Chem. Eng. Technol. 26.7 (2003) 723.
- <sup>7</sup> A. Mersmann, M. Kind, Chem. Eng. Tech. 11 (1988) 264.
- <sup>8</sup> D.A. Berry, K.M. Ng, AIChE J. 43 (1997) 1737.
- <sup>9</sup> M. Mazotti, A. Kruglov, B. Neri, D. Gelosa, M. Morbidelli, Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 1827.
- <sup>10</sup> A.L.Y. Tonkovich, R.W. Carr, Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 4657.
- <sup>11</sup> C. Noeres, E.Y. Kenig, A. Gorak, Chem. Eng. Prog. 42.3 (2003) 157.
- <sup>12</sup> Y. Zhu, R.G. Minet, T.T. Tsotsis, Chem. Eng. Sci. 51.17 (1996) 4103.
- <sup>13</sup> H. Eyring, J. Chem. Phys. 3 (1935) 107.
- <sup>14</sup> E. Schäfer, F. Horbach, S. Enders, J. Chem. Eng. Data 59.10 (2014) 3003.
- <sup>15</sup> T. Grunert, H. Rudolph, S. Enders, Z. Phys. Chem. 227 (2013) 269.
- <sup>16</sup> T. Grunert, S. Enders, Fluid Phase Equilibria 381 (2014) 46.
- <sup>17</sup> N.L. Ricker, J.N. Michaels, C.J. King, J. Sep. Proc. Technol. 1 (1979) 36.
- <sup>18</sup> C.J. King: *Acetic Acid Extraction* in: T.C. Lo, M.H.I. Baird, C. Hanson, *Handbook of Solvent Extraction*, John Wiley & Sons, New York (1983) 567.
- <sup>19</sup> M. Siebenhofer, R. Marr, ISEC Vol. 83 (1983) 219.
- <sup>20</sup> M. Siebenhofer, R. Marr, Chem. Ing. Tech. 57 (1985) 558.
- <sup>21</sup> B. Wojtech, M. Mayer, Chem. Ing. Tech. 57 (1985) 134.
- <sup>22</sup> R. Wennersten, ISEC Vol. 2 (1980) 1.
- <sup>23</sup> R. Wennersten, J. Chem. Tech. Biotechnol. 33B (1983) 85.
- <sup>24</sup> J. Yu-Ming, L. Dao-Chen, S. Yuan-Fu, ISEC Vol. 2 (1983) 517.
- <sup>25</sup> W. Halwachs, Habilitationsschrift Universität Hannover (1981).
- <sup>26</sup> E. Schlichting, Dissertation Universität Hannover (1984).
- <sup>27</sup> R. Hänsel, Dissertation Universität Hannover (1985).
- <sup>28</sup> J.P. Behr, J.M. Lehn, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 6108.
- <sup>29</sup> H.B. Rhein, R. Haensel, K. Schügerl, Chem. Ing. Tech. 57 (1985) 798.
- <sup>30</sup> W. Halwachs, E. Schlichting, K. Schügerl, Chem. Ind. 36 (1984) 458.
- <sup>31</sup> E. Schlichting, W. Halwachs, K. Schügerl, Chem. Eng. Proc. 19 (1985) 317.

- <sup>32</sup> M. Reschke, K. Schügerl, Chem. Eng. J. 28 (1984) B1.
- <sup>33</sup> H.J. Bart, R. Berger, T. Misek, M.J. Slater, J. Schröter, B. Wächter, *Recommended Systems for Liquid Extraction Studies* in: J.C. Godfrey, M.J. Slater, *Liquid-Liquid Extraction Equipment*, John Wiley & Sons, New York (1994) 15.
- <sup>34</sup> P. Vanura, L. Kuca, Collect. Czech. Chem. Commun. 41 (1976) 2857.
- <sup>35</sup> J.M. Wardell, C.J. King, J. Chem. Eng. Data 23.2 (1978) 144.
- <sup>36</sup> R. Wennersten, J. Chem. Tech. Biotechnol. 33 (1983) 85.
- <sup>37</sup> T. Sato, H. Watanabe, H. Nakamura, Bunseki Kagaku 34 (1985) 559.
- <sup>38</sup> W. Rückl, M. Siebenhofer, R. Marr, Proc. ISEC 86 (1986) 653.
- <sup>39</sup> J.A. Tamada, A.S. Kertes, C.J. King, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1319.
- <sup>40</sup> V. Bizek, J. Horacek, R. Rericha, M. Kousova, Ind. Eng. Chem. Res. 31 (1992) 1554.
- <sup>41</sup> V. Bizek, J. Horacek, M. Kousova, A. Heyberger, J. Prochazka, Chem. Eng. Sci. 47.6 (1992) 1433.
- <sup>42</sup> C.J. King, Chemtech. 22 (1992) 285.
- <sup>43</sup> R.S. Juang, W.T. Huang, J. Chem. Eng. Jpn. 27.4 (1994) 498.
- <sup>44</sup> C. J. King, *Handbook of Extraction*, Wiley & Son, New York (1983)
- <sup>45</sup> A.S. Kertes, C.J. King, Biotechnol. Bioeng. 28 (1985) 269.
- <sup>46</sup> K. Schügerl, W. Degner, Chem. Ing. Tech. 61 (1989) 796.
- <sup>47</sup> E. Schlichting, W. Halwachs, K. Schügerl, Chem. Eng. Com. 151 (1987) 193.
- <sup>48</sup> R. Marr, H.J. Bart, Chem. Ing. Tech. 2 (1982) 119.
- <sup>49</sup> W. Büchner, R. Schliebs, G. Winter, K.H. Büchel, *Industrielle anorganische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, New York (1986).
- <sup>50</sup> E. Hauer, R. Marr, Chem. Ing. Tech. 63.8 (1991) 809.
- <sup>51</sup> S.Y. Lee, J.M. Kim, H. Song, J.W. Lee, T.Y. Kim, Y.S. Yang, Appl. Microbiol. Biotechnol. 79 (2008) 11.
- <sup>52</sup> G.C. Jagirdar, M.M. Sharma, J. Separ. Proc. Technol. 1 (1980) 40.
- <sup>53</sup> G. Malmay, A. Vezier, A. Robert, J. Mourgues, T. Conte, J. Molinier, J. Chem. Tech. Biotechnol. 60 (1994) 67.
- <sup>54</sup> M.M. Anwar, A.S. Arif, D.W. Pritchard, Solvent Extraction and Ion Exchange 13 (1995) 127.
- <sup>55</sup> H. Ziegenfuß, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria 102 (1994) 211.
- <sup>56</sup> T. Kirsch, G. Maurer, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 1722.
- <sup>57</sup> T. Kirsch, H. Ziegenfuß, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria 129 (1997) 235.
- <sup>58</sup> T. Kirsch, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria 131 (1997) 213.

- <sup>59</sup> T. Kirsch, G. Maurer, Chem. Ing. Tech. 69.8 (1997) 1104.
- <sup>60</sup> T. Kirsch, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria 142 (1998) 215.
- <sup>61</sup> T. Kirsch, G. Maurer, Fluid Phase Equilibria 146 (1998) 297.
- <sup>62</sup> S.T. Yang, S.A. White, S.T. Hsu, Ind. Eng. Chem. 30 (1991) 1335.
- <sup>63</sup> M. Hossain, J. Maisuria, Biotechnol. Prog. 24 (2008) 757.
- <sup>64</sup> B. Choudhury, A. Basha, T. Swaminathan, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 111.
- <sup>65</sup> J. L. Maisuria, M.M. Hossain, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 665.
- <sup>66</sup> K.S. Pitzer, J. Phys. Chem. 77.2 (1973) 268.
- <sup>67</sup> J.B. Lewis, Chem. Eng. Sci. 3 (1954) 248.
- <sup>68</sup> W.K. Lewis, W.G. Whitman, Ind. Eng. Chem. 16.12 (1924) 1215.
- <sup>69</sup> R. Higbie, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 31 (1935) 365.
- <sup>70</sup> P.V. Danckwerts, Ind. Eng. Chem. 43.6 (1951) 1460.
- <sup>71</sup> A. Fick, Pogg. Ann. 94 (1855) 59.
- <sup>72</sup> J.C. Maxwell, Phil. Trans. Roy. Soc. 157 (1867) 49.
- <sup>73</sup> J. Stefan, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 63 (1871) 63.
- <sup>74</sup> L. Onsager, Ann. N.Y. Acad. Sci. 46 (1945) 241.
- <sup>75</sup> R. Taylor, R. Krishna, *Multicomponent Mass Transfer*, John Wiley & Sons, New York (1993).
- <sup>76</sup> K. Schügerl, R. Hänsel, E. Schlichting, W. Halwachs, Chem. Ing. Tech. 58 (1986) 308.
- <sup>77</sup> B. Wachter, H.J. Bart, T. Moosbrugger, R. Marr. Chem. Eng. Technol. 16 (1993) 413.
- <sup>78</sup> C. Cianetti, P.R. Danesi, Proc. ISEC (1983) 9.
- <sup>79</sup> Z. Kolarik, M. Kunzmann, EFCE Working Party Meeting (1989).
- <sup>80</sup> A.M. Sastre, M. Muhammed, Hydrometall. 12 (1984) 177.
- <sup>81</sup> T.C. Huang, R.S. Juang, J. Chem. Eng. Jpn 25 (1986) 752.
- <sup>82</sup> R. Grimm, Z. Kolarik, J. Inorg. Nucl. Chem. 38 (1976) 1493.
- <sup>83</sup> Z. Kolarik, Pure & Appl. Chem. 54 (1982) 2593.
- <sup>84</sup> H. Klocker, H.J. Bart, R. Marr, H. Müller, AIChE J. 43 (1997) 2479.
- <sup>85</sup> J.M. Hildebrand, R.L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3<sup>rd</sup> Edition, Reinhold, New York (1950).
- <sup>86</sup> H.J. Bart, Chem. Ing. Tech. 74.3 (2002) 229.
- <sup>87</sup> H.J. Bart, *Reactive Extraction*, Springer Verlag, Berlin (2001).
- <sup>88</sup> R.D. Neumann, S.J. Park, N.F. Zhou, P. Shah: *Interfacial Phenomena in Hydrometallurgical Solvent Extraction Systems* in M.J. Slater, D.H. Longsdail, *Solvent Extraction in the Process Industries*, Vol.2, Elsevier App. Sci. London (1993).

- <sup>89</sup> A. Schunk, Dissertation Universität Kaiserslautern (2001).
- <sup>90</sup> V.S. Shmidt, Israel Progr. Sci. Translation (1971) 1.
- <sup>91</sup> C.V.R. Murthy, E.S. Perez de Ortiz, Proc. ISEC Vol.2 (1986) 353.
- <sup>92</sup> T.C. Juang, R.S. Juang, J. Chem. Eng. Jpn 19 No.5 (1986) 379.
- <sup>93</sup> J. Aparicio, M. Muhammed, Hydrometall. 21 (1989) 385.
- <sup>94</sup> H.F. Svendsen, G. Schei, M. Osman, Hydrometall. 25 (1990) 197.
- <sup>95</sup> L.A. Ajawin, E.S. Perez de Ortiz, H. Sawistowski, Proceed. ISEC 80
- <sup>96</sup> W. Nitsch, K. Hillekamp, Chem. Ztg. 96 (1972) 254.
- <sup>97</sup> K.D. Samant, K.M. Ng, AIChE J. 44.10 (1998) 2212.
- <sup>98</sup> D.S. Adams, J.M. Prausnitz, AIChE J. 21 (1975) 116.
- <sup>99</sup> J.W. Gibbs, Connecticut Academy of Arts and Sciences 3 (1877) 343.
- <sup>100</sup> H.S. Harned, R.W. Ehlers, J. Amer. Chem. Soc. 54.4 (1932) 1350.
- <sup>101</sup> H. Renon, J. M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135.
- <sup>102</sup> G.M. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 127.
- <sup>103</sup> R.L. Scott, J. Chem. Phys. 25 (1956) 193.
- <sup>104</sup> M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 35 (1984) 19.
- <sup>105</sup> M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 35 (1984) 35.
- <sup>106</sup> M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 42 (1986) 459.
- <sup>107</sup> M.S. Wertheim, J. Stat. Phys. 42 (1986) 477.
- <sup>108</sup> W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, Fluid Phase Equilibria 52 (1989) 31.
- <sup>109</sup> W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 1709.
- <sup>110</sup> W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, Mol. Phys. 65 (1988) 1057.
- <sup>111</sup> G. Jackson, W.G. Chapman, K.E. Gubbins, Mol. Phys. 65 (1988) 1.
- <sup>112</sup> J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244.
- <sup>113</sup> J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5510.
- <sup>114</sup> M.S. Wertheim, J. Chem. Phys. 85 (1986) 2929.
- <sup>115</sup> N.F. Carnahan, K.E. Starling, J. Chem. Phys. 51 (1969) 635.
- <sup>116</sup> T. Boublik, J. Chem. Phys. 53 (1970) 471.
- <sup>117</sup> G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland, J. Chem. Phys. 54 (1971) 1523.
- <sup>118</sup> S.S. Chen, A. Kreglewski, Ber. Bunsen. Phys. Chem. 81 (1977) 1048.
- <sup>119</sup> J.A. Barker, D. Henderson, J. Chem. Phys. 47 (1967) 2856.
- <sup>120</sup> J.A. Barker, D. Henderson, J. Chem. Phys. 47 (1967) 4714.
- <sup>121</sup> D. Henderson, J. Chem. Phys. 61 (1974) 926.



- <sup>122</sup> Y. Hu, H.L. Liu, J.M. Prausnitz, J. Chem. Phys. 104 (1996) 396.
- <sup>123</sup> H.L. Liu, Y. Hu, Fluid Phase Equilibria 122 (1996) 75.
- <sup>124</sup> W.G. Chapman, K.E. Gubbins, C.G. Joslin, C.G. Gray, Fluid Phase Equilibria 29 (1986) 337.
- <sup>125</sup> C.G. Joslin, C.G. Gray, W.G. Chapman, K.E. Gubbins, Mol. Phys. 62 (1987) 843.
- <sup>126</sup> S. H. Huang, M. Radosz, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 2284.
- <sup>127</sup> J.P. Wolbach, S.I. Sandler, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 4041.
- <sup>128</sup> J.D. van der Waals, Dissertation Universität Leiden (1873).
- <sup>129</sup> Lord Rayleigh, Philos. Magn. 33 (1892) 1.
- <sup>130</sup> J.W. Cahn, J.E. Hilliard, J. Chem. Phys. 28 (1958) 258.
- <sup>131</sup> C.I. Poser, I.C. Sanchez, Macromolecules 14 (1981) 361.
- <sup>132</sup> S. Enders, K. Quitzsch, Langmuir 14 (1998) 4606.
- <sup>133</sup> A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, *Organische Chemie*, 2<sup>nd</sup> Edition, VCH, Weinheim (1994).
- <sup>134</sup> M. Schmitt, H. Hasse, Ind. Eng. Chem. 45.12 (2006) 4123.
- <sup>135</sup> R. Rönnback, T. Salmi, A. Vuori, H. Haario, J. Lehtonen, A. Sundqvist, E. Tirronen, Chem. Eng. Sci. 52.19 (1997) 3369.
- <sup>136</sup> S. Sussman, Ind. Eng. Chem. 38.12 (1946) 1228.
- <sup>137</sup> T. Pöpken, L. Götze, J. Gmehling. Ind. Eng. Chem. 39 (2000) 2601.
- <sup>138</sup> B. Vonnegut, Rev. Sci. Instrum. 13 (1942) 6.
- <sup>139</sup> J. Viades-Trejo, J. Gracia-Fadrique, Physicochem. Eng. Aspects 302 (2007) 549.
- <sup>140</sup> Chem Station Konzepte. Manual, Hewlett Packard GmbH, D-76337 Waldbronn (1999).
- <sup>141</sup> N.B. Vargaftik, B.N. Volkov, L.D. Voljak. J. Phys. Chem. Ref. Data 12.3 (1983) 817.
- <sup>142</sup> Y.V. Efremov. Russ. J. Phys. Chem. 40.6 (1966) 667.
- <sup>143</sup> A.I. Vogel. J. Chem. Soc. (Resumed) (1946) 133.
- <sup>144</sup> N.B. Vargaftik. Handbook of thermophysical properties of gases and liquids (1972).
- <sup>145</sup> G. Nino-Amezquita, D. Puttten, S. Enders. Fluid Phase Equilibria 332 (2012) 40.
- <sup>146</sup> A. Tihic, G.M. Kontogeorgis, N. Solms, M.L. Michelsen. Fluid Phase Equilibria 248 (2006) 29.
- <sup>147</sup> G.N.I. Clark, A.J. Haslam, A. Galindo, G. Jackson. Mol. Phys. Vol. 104, Nos. 22-24 (2006) 3561.
- <sup>148</sup> W.A.P. Luck, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 28.
- <sup>149</sup> X. Liang, I. Tsivintzelis, G.M. Kontogeorgis, Ind. Eng. Chem. Res. 53.37 (2014) 14493.

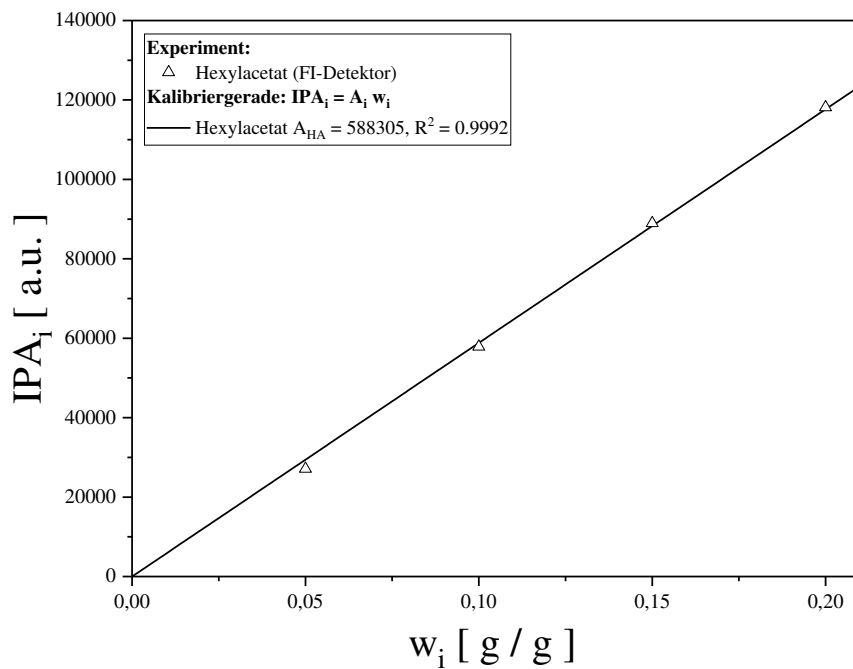
- <sup>150</sup> G. Nino-Amezquita, S. Enders, in: S. Pierucci, G. Buzzi Ferraris (Eds.), *Computer Aided Chemical Engineering* Vol. 28 Elsevier (2010) 85.
- <sup>151</sup> M.D. Lechner, C. Wohlfarth, B. Wohlfarth. Springer Verlag (2015).
- <sup>152</sup> C. Graham, J. Pierrus, R.E. Raab. *Mol. Phys.* 67.4 (1989) 939.
- <sup>153</sup> M. Schmitt, H. Hasse, K. Althaus, H. Schoenmakers, L. Götze, P. Moritz, *Chem. Eng. Proc.* 43 (2004) 397.
- <sup>154</sup> M. Schmitt, H. Hasse, *J. Chem. Eng. Data.* 50 (2005) 1677.
- <sup>155</sup> M. Schmitt, PhD-Thesis Universität Stuttgart (2006).
- <sup>156</sup> R. Stephenson, J. Stuart, M. Tabak. *J. Chem. Eng. Data.* 29.3 (1984) 287.
- <sup>157</sup> D.J.T. Hill, L.R. White, *Aust. J. Chem.* 27 (1974) 1905.
- <sup>158</sup> M. Kleiner, PhD-Thesis Universität Dortmund (2008).
- <sup>159</sup> N. Haarmann, S. Enders, G. Sadowski, *Fluid Phase Equilibria* 470 (2017) 203.
- <sup>160</sup> N. von Solms, M.L. Michelsen, C.P. Passos, S.O. Derawi, G.M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 5368.
- <sup>161</sup> G.M. Kontogeorgis, L. Tsivintzelis, N. von Solms, A. Grenner, D. Bogn, M. Frost, A. Knage-Rasmussen, I.G. Economou, *Fluid Phase Equilibria* 296 (2010) 219.
- <sup>162</sup> L. Tsivintzelis, D. Bogn, E. Karakatsani, G.M. Kontogeorgis, *Fluid Phase Equilibria* 365 (2014) 11.
- <sup>163</sup> S. Aparicio-Martinez, K.R. Hall, *Fluid Phase Equilibria* 254 (2007) 112.
- <sup>164</sup> W.A. Fouad, L. Wang, A. Haghmoradi, D. Asthagiri, W.G. Chapman, *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 3388.
- <sup>165</sup> T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 331.
- <sup>166</sup> D. Villers, J.K. Platten. *J. Phys. Chem.* 92.14 (1988) 4023.
- <sup>167</sup> R. Stephenson, J. Stuart. *J. Chem. Eng. Data.* 31 (1986) 56.
- <sup>168</sup> L.F. Vega, F. Llovell, F.J. Blas. *J. Phys. Chem. B* 113.21 (2009) 7621.
- <sup>169</sup> T. Saito, Y. Sano, T. Narushima, A. Iguchi. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 13.4 (1987) 500.
- <sup>170</sup> M.A. Fahim, S.A. Al-Muhtaseb, I.M. Al-Nashef. *J. Chem. Eng. Data.* 42.1 (1997) 183.
- <sup>171</sup> T. Misek, *Recommended systems for Liquid Extraction Studies*. European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Distillation, Absorption and Extraction. The Institution of Chemical Engineers, Rugby, United Kingdom (1978).
- <sup>172</sup> T. Misek, R. Berger, J. Schröter, *Standard test systems for liquid extraction studies*. Second Edition: The institution of chemical engineers, Rugby, United Kingdom (1985).
- <sup>173</sup> A. Blanco, U.G. Vazquez, A. Arce, D. Vazquez. *J. An. Quim. Ser. A* 76 (1980) 401.

- <sup>174</sup> S. Parada, PhD-Thesis Universität Stuttgart (2009).
- <sup>175</sup> I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, VCH-Verlagsgesellschaft: Weinheim, Germany (1989).
- <sup>176</sup> E. S. Domalski, E. D. Hearing. Estimation of the thermodynamic properties of C-H-N-O-S-halogen compounds at 298.15 K. J. Phys. Chem. Ref. Data. 22, 805 (1993).
- <sup>177</sup> R. H. Perry, D. W. Green. Perry's Chemical Engineer's Handbook. McGraw Hill, New York, 7. Auflage (1997).
- <sup>178</sup> M.W. Chase. NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition. J. Phys. Chem. Ref. Data. 9 (1998) 1.
- <sup>179</sup> T.R. Atrashenok, N.A. Nesterov, I.P. Zhuk, A.D. Peshchenko. Inzh. -Fiz. Zh. 61.2 (1991) 301.
- <sup>180</sup> J.F. Martin, R.J.L. Andon. J. Chem. Thermodynamics 14 (1982) 679.
- <sup>181</sup> S. Grob, PhD-Thesis Universität Stuttgart (2004).

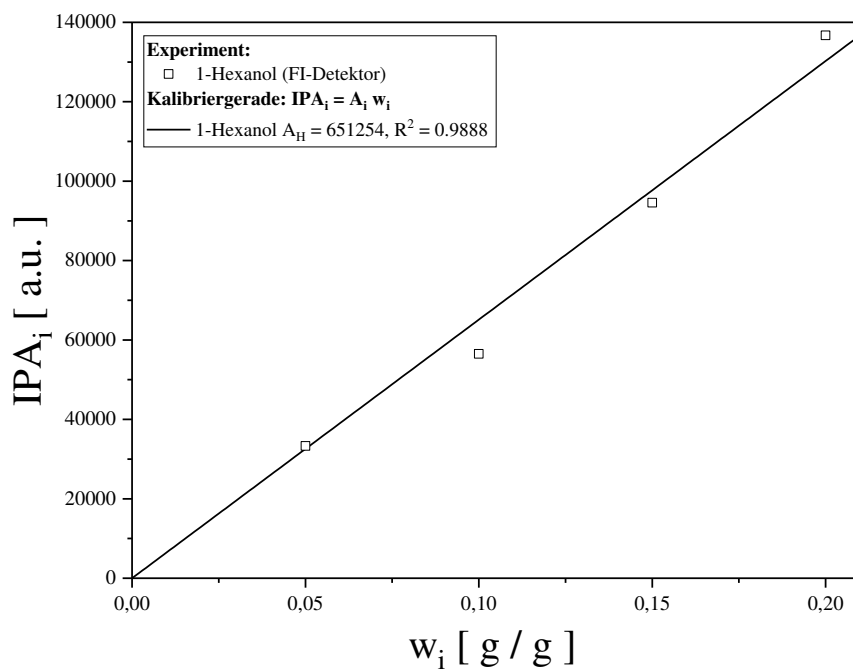
# Anhang

## Anhang A1 – Kalibriergerade Gaschromatografie

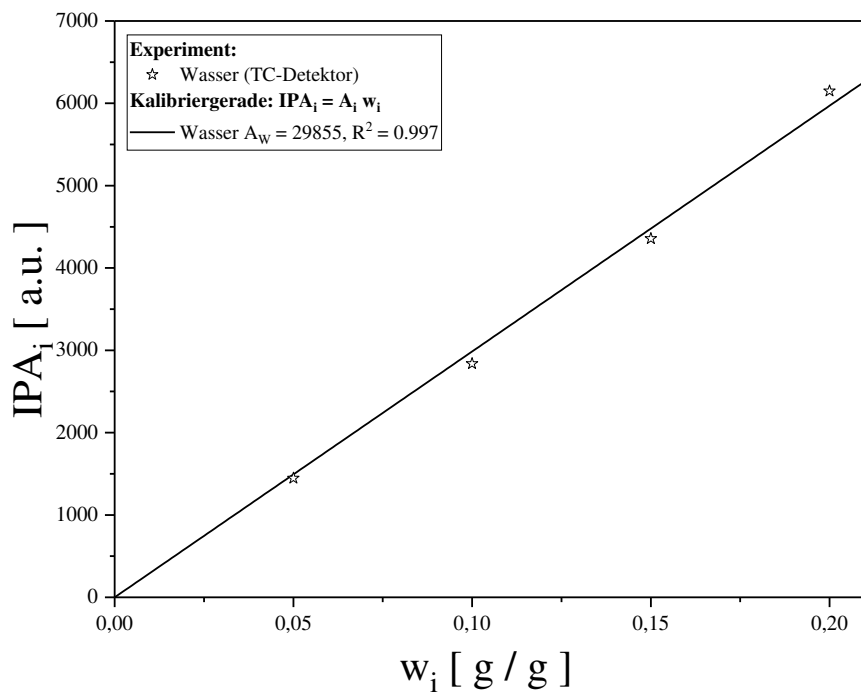
Anhang. Abb. 1. GC-Kalibriergerade für Hexylacetat. Die Dreiecke sind experimentelle Daten ( $IPA_i$  Mittelwert aus zwei Messungen bekannter Konzentration (identische Einwaagekonzentration)) des FI-Detektors. Die durchgezogene Linie ist die aus linearer Regression erhaltene Kalibriergerade.



Anhang. Abb. 2. GC-Kalibriergerade für 1-Hexanol. Die Dreiecke sind experimentelle Daten ( $IPA_i$  Mittelwert aus zwei Messungen bekannter Konzentration (identische Einwaagekonzentration)) des FI-Detektors. Die durchgezogene Linie ist die aus linearer Regression erhaltene Kalibriergerade.



Anhang. Abb. 3. GC-Kalibriergerade für Wasser. Die Dreiecke sind experimentelle Daten ( $IPA_i$  Mittelwert aus zwei Messungen bekannter Konzentration (identische Einwaagekonzentration)) des TC-Detektors. Die durchgezogene Linie ist die aus linearer Regression erhaltene Kalibriergerade.



## Anhang A2 – Reinstoffparameter

Anhang. Tab. 1. Reinstoffparameter PC-SAFT Zustandsgleichung.

Stoff	m [ - ]	$\sigma$ [ Å ]	$\epsilon$ [ K ]	$\kappa^{AB}$ [ - ]	$\epsilon^{AB}$ [ K ]	Quelle
Wasser 2B	1,0656	3,007	366,51	0,034868	2500,7	[113]
1-Hexanol	3,5146	3,673	262,32	0,005747	2538,9	[113]
Essigsäure	1,3403	3,8582	211,59	0,075550	3044,4	[113]
Wasser 4C	1,0656	3,007	366,51	0,01	1800	[145]
Hexylacetat	4,8447	3,583	241,42	/	/	[146]
Stickstoff	1,2053	3,3130	90,96	/	/	[112]
Methan	1,0000	3,7039	150,03	/	/	[112]
CO <sub>2</sub>	2,0729	2,7852	169,21	/	/	[112]

Anhang. Tab. 2. Einflussparameter  $\kappa_i$  für die reinen Stoffe Wasser, 1-Hexanol, Hexylacetat und Essigsäure.

Stoff	Einflussparameter $\kappa_i$ [ Jm <sup>5</sup> / mol <sup>2</sup> ]	Quelle
Wasser 2B	1,379*10 <sup>-20</sup>	[145]
Wasser 4C	0,835*10 <sup>-20</sup>	[145]
1-Hexanol	2,708*10 <sup>-19</sup>	diese Arbeit
Hexylacetat	6,817*10 <sup>-19</sup>	diese Arbeit
Essigsäure	1,138*10 <sup>-19</sup>	diese Arbeit

Anhang. Tab. 3. Vorausgesagte und angepasste Werte des Einflussparameters  $\kappa_i$  für die reinen Stoffe Stickstoff, Methan und Kohlenstoffdioxid.

Stoff	$\kappa_i^{\text{Pred}}$ [ Jm <sup>5</sup> / mol <sup>2</sup> ]	Quelle	$\kappa_i^{\text{Fit}}$ [ Jm <sup>5</sup> / mol <sup>2</sup> ]	Quelle
Stickstoff	1,30*10 <sup>-20</sup>	diese Arbeit	1,04*10 <sup>-20</sup>	diese Arbeit
Methan	3,76*10 <sup>-20</sup>	diese Arbeit	1,95*10 <sup>-20</sup>	diese Arbeit
CO <sub>2</sub>	1,01*10 <sup>-20</sup>	diese Arbeit	2,31*10 <sup>-20</sup>	[150]

### Anhang A3 – Parameter Binäre Mischungen

Anhang. Tab. 4. Verwendete NRTL-Parameter zur Beschreibung der binären Systeme Wasser + 1-Hexanol, Wasser + Essigsäure und 1-Hexanol + Essigsäure.

Komponente i Komponente j	Wasser 1-Hexanol	Wasser Essigsäure	1-Hexanol Essigsäure	Quelle
$a_{ij}$	- 0,1522	2,1656	0,8255	[154]
$a_{ji}$	- 3,177	-1,1818	-2,8409	
$b_{ij}$	1945,07	-174,40	-351,26	
$b_{ji}$	1381,31	236,42	1091,75	
$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	0,3323	0,3	0,2	

Anhang. Tab. 5. Verwendete NRTL-Parameter zur Beschreibung der binären Systeme Wasser + Hexylacetat, 1-Hexanol + Hexylacetat und Hexylacetat + Essigsäure.

Komponente i Komponente j	Wasser Hexylacetat	1-Hexanol Hexylacetat	Hexylacetat Essigsäure	Quelle
$a_{ij}$	- 1,7481	2,1656	5,8822	[154]
$a_{ji}$	- 1,3148	-1,1818	-2,9897	
$b_{ij}$	3545,58	-174,40	-1264,46	
$b_{ji}$	998,70	236,42	801,34	
$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$	0,2	0,3	0,2	

## Anhang A4 – Messungen binäre Systeme

Anhang. Tab. 6. Eigene experimentelle Messungen im binären System Wasser + 1-Hexanol der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  bei T = 298,24 K.

Probe	$\sigma$ [ mN / m ]	T [ K ]	$\rho_1$ [ g / cm <sup>3</sup> ]	$\rho_2$ [ g / cm <sup>3</sup> ]
I	6,44	298,30	0,996	0,827
II	6,38	298,24	0,996	0,827
III	6,38	298,23	0,996	0,827
IV	6,41	298,20	0,996	0,827
<b>Mittelwert</b>	<b>6,40</b>	<b>298,24</b>	<b>0,996</b>	<b>0,827</b>

Anhang. Tab. 7. Eigene experimentelle Messungen im binären System Wasser + 1-Hexanol der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  bei T = 316,50 K.

Probe	$\sigma$ [ mN / m ]	T [ K ]	$\rho_1$ [ g / cm <sup>3</sup> ]	$\rho_2$ [ g / cm <sup>3</sup> ]
I	6,59	315,99	0,989	0,813
II	6,64	315,66	0,989	0,813
III	6,69	315,59	0,989	0,813
IV	6,66	318,79	0,989	0,813
<b>Mittelwert</b>	<b>6,65</b>	<b>316,50</b>	<b>0,989</b>	<b>0,813</b>

Anhang. Tab. 8. Eigene experimentelle Messungen im binären System Wasser + Hexylacetat der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  bei T = 298,08 K.

Probe	$\sigma$ [ mN / m ]	T [ K ]	$\rho_1$ [ g / cm <sup>3</sup> ]	$\rho_2$ [ g / cm <sup>3</sup> ]
I	17,56	298,18	0,997	0,869
II	17,54	297,99	0,997	0,869
<b>Mittelwert</b>	<b>17,55</b>	<b>298,08</b>	<b>0,997</b>	<b>0,869</b>



Anhang. Tab. 9. Eigene experimentelle Messungen im binären System Wasser + Hexylacetat der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  bei  $T = 318,06$  K.

Probe	$\sigma$ [ mN / m ]	T [ K ]	$\rho_1$ [ g / cm <sup>3</sup> ]	$\rho_2$ [ g / cm <sup>3</sup> ]
I	17,83	318,05	0,990	0,851
II	17,85	318,07	0,990	0,851
<b>Mittelwert</b>	<b>17,84</b>	<b>318,06</b>	<b>0,990</b>	<b>0,851</b>

Anhang. Tab. 10. Eigene experimentelle Messungen der Dichte (Biegeschwinger) im binären System Wasser + 1-Hexanol der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$ .

T [ K ]	$\rho_1$ [ g / cm <sup>3</sup> ]	$\rho_2$ [ g / cm <sup>3</sup> ]
288,15	0,997	0,833
293,15	0,997	0,830
298,15	0,996	0,827
303,15	0,995	0,823
308,15	0,993	0,819
313,15	0,990	0,815

## Anhang A5 – Messungen ternäre Systeme

Anhang. Tab. 11. Eigene experimentelle Messungen im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Essigsäure der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  für verschiedene Einwaagekonzentrationen bei  $T = 298,15 \text{ K}$ .

$x_{\text{Wasser}}^{\text{Feed}}$	$x_{\text{Essigsäure}}^{\text{Feed}}$	$\sigma \text{ [ mN / m ]}$	$T \text{ [ K ]}$	$\rho_1 \text{ [ g / cm}^3 \text{ ]}$	$\rho_2 \text{ [ g / cm}^3 \text{ ]}$
0,8448	0,0193	5,29	298,24	1,002	0,835
0,8197	0,0506	4,03	298,26	1,010	0,848
0,7860	0,1034	2,15	298,17	1,022	0,873
0,7361	0,1554	0,95	297,95	1,029	0,901
0,7084	0,1908	0,32	298,21	1,028	0,931

Anhang. Tab. 12. Eigene experimentelle Messungen im ternären System Wasser + Hexylacetat + Essigsäure der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  für verschiedene Einwaagekonzentrationen bei  $T = 298,15 \text{ K}$ .

$x_{\text{Wasser}}^{\text{Feed}}$	$x_{\text{Essigsäure}}^{\text{Feed}}$	$\sigma \text{ [ mN / m ]}$	$T \text{ [ K ]}$	$\rho_1 \text{ [ g / cm}^3 \text{ ]}$	$\rho_2 \text{ [ g / cm}^3 \text{ ]}$
0,8637	0,0513	9,97	298,56	1,016	0,876
0,8213	0,0911	6,89	298,10	1,027	0,883
0,7800	0,1492	4,77	297,47	1,035	0,900
0,7140	0,2162	2,26	297,86	1,046	0,910

Anhang. Tab. 13. Eigene experimentelle Messungen im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat der Konzentrationen der wasserarmen Phase (Phase I) mittels Gaschromatographie + Flammenionisationsdetektor (1-Hexanol, Hexylacetat) bzw. Wärmeleitfähigkeitsdetektor (Wasser) für sechs verschiedene Einwaagekonzentrationen bei  $T = 298,15 \text{ K}$ .

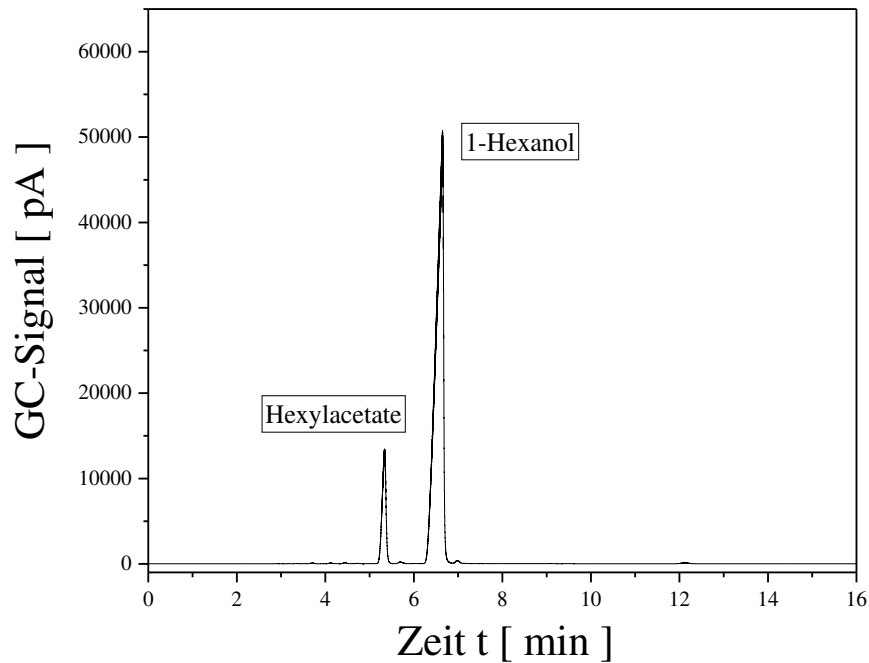
Probe	$x_{\text{Hexylacetat}}^{\text{Feed}}$	$x_{1\text{-Hexanol}}^{\text{Feed}}$	$x_{\text{Wasser}}^{\text{I}}$	$x_{1\text{-Hexanol}}^{\text{I}}$	$x_{\text{Hexylacetat}}^{\text{I}}$
I	0,01	0,09	0,2727	0,6566	0,0706
II	0,018	0,082	0,2285	0,6363	0,1351
III	0,025	0,075	0,2177	0,5901	0,1921
IV	0,08	0,02	0,0846	0,1789	0,7364
V	0,085	0,015	0,0725	0,1362	0,7911
VI	0,09	0,01	0,0701	0,0898	0,8401

Anhang. Tab. 14. Eigene experimentelle Messungen im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  für verschiedene Einwaagekonzentrationen bei  $T = 298,15 \text{ K}$ .

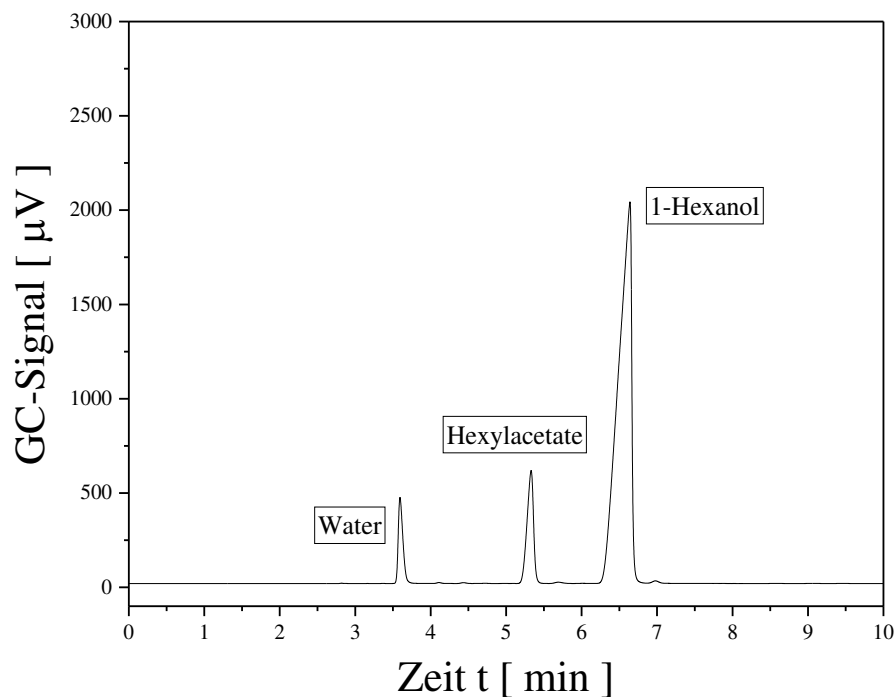
$x_{\text{Wasser}}^{\text{Feed}}$	$x_{\text{Essigsäure}}^{\text{Feed}}$	$\sigma \text{ [ mN / m ]}$	$T \text{ [ K ]}$	$\rho_1 \text{ [ g / cm}^3 \text{ ]}$	$\rho_2 \text{ [ g / cm}^3 \text{ ]}$
0,9	0,024	7,39	296,65	0,996	0,839
0,9	0,045	8,39	296,95	0,995	0,848
0,9	0,065	9,89	298,16	1,018	0,877
0,9	0,085	13,04	297,15	1,007	0,872

## Anhang A6 – Chromatogramme Gaschromatographie

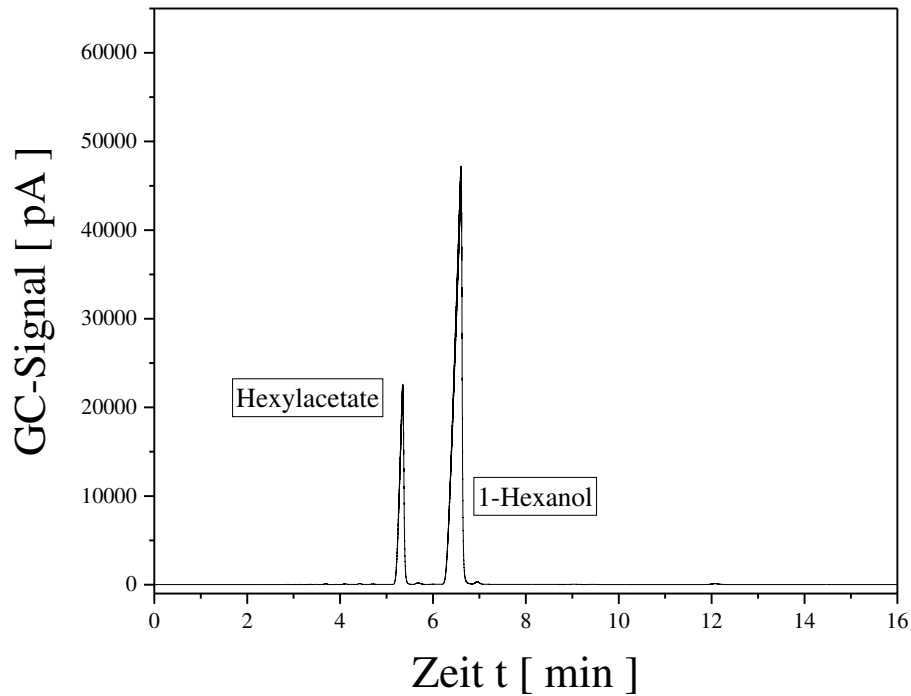
Anhang. Abb. 4. Aufgenommenes Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors für Probe I (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,01$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,09$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



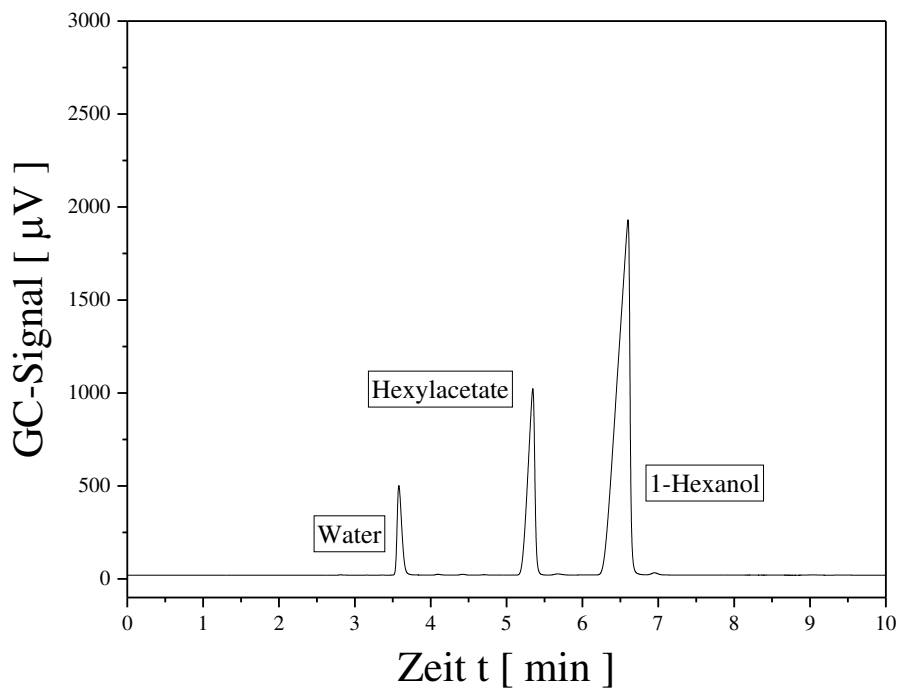
Anhang. Abb. 5. Aufgenommenes Chromatogramm des Wärmeleitfähigkeitsdetektor für Probe I (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,01$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,09$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



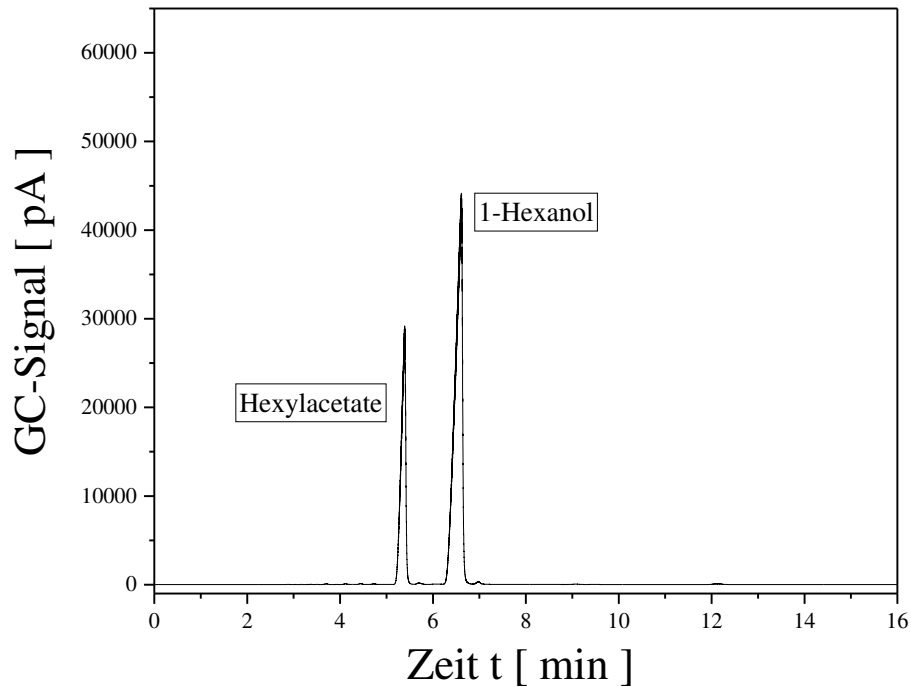
Anhang. Abb. 6. Aufgenommenes Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors für Probe II (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,018$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,082$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



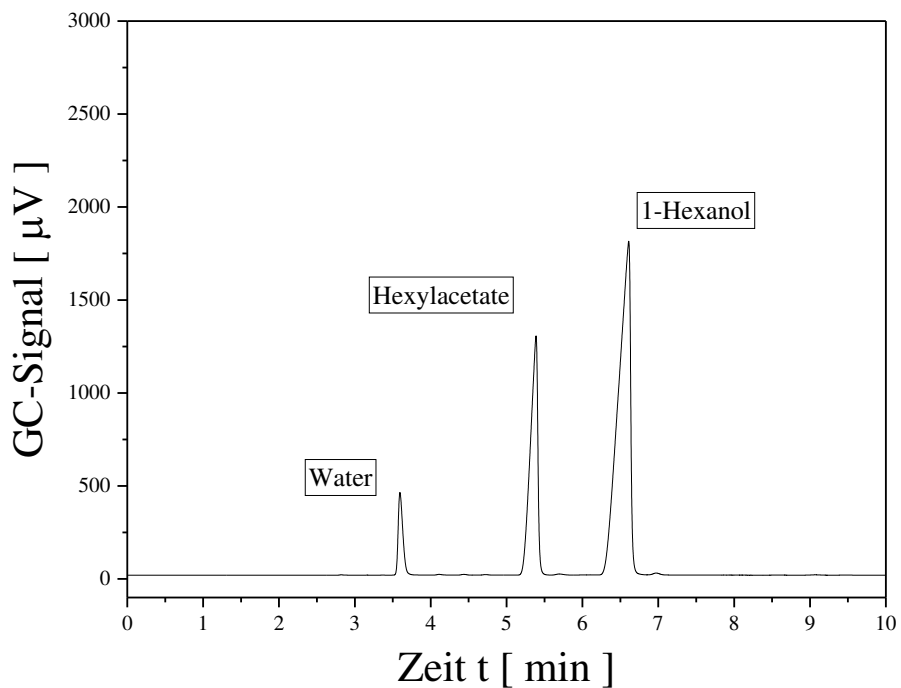
Anhang. Abb. 7. Aufgenommenes Chromatogramm des Wärmeleitfähigkeitsdetektor für Probe II (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,018$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,082$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



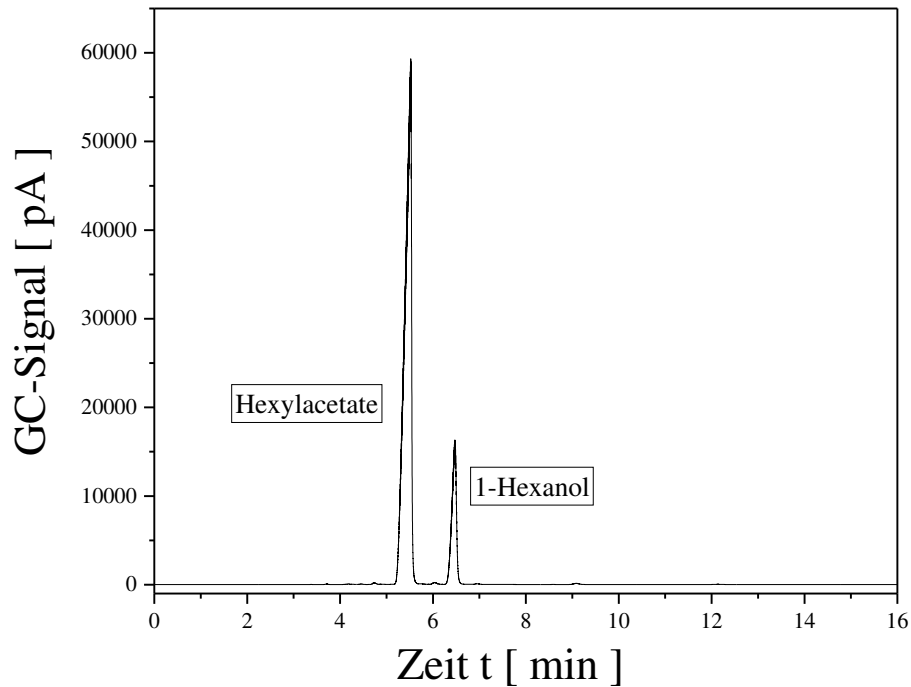
Anhang. Abb. 8. Aufgenommenes Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors für Probe III (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,025$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,075$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



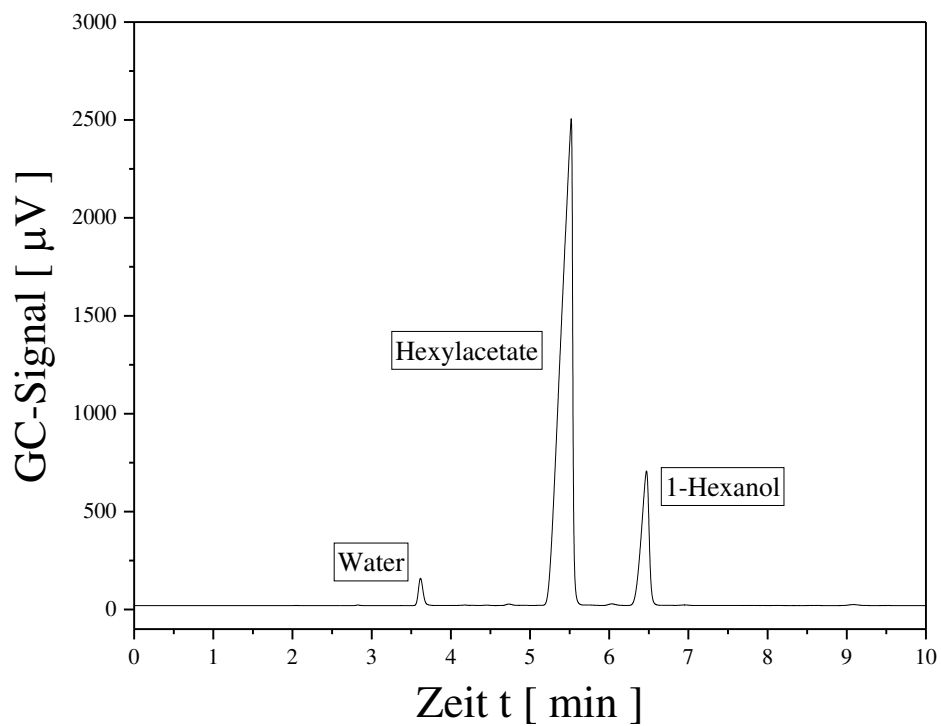
Anhang. Abb. 9. Aufgenommenes Chromatogramm des Wärmeleitfähigkeitsdetektor für Probe III (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,025$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,075$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



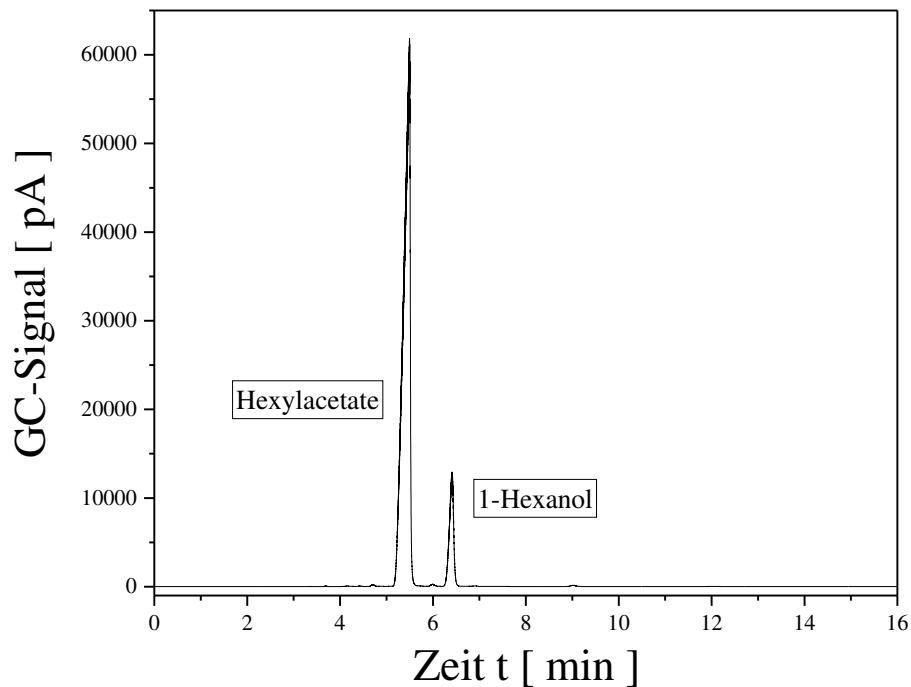
Anhang. Abb. 10. Aufgenommenes Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors für Probe IV (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,08$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,02$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



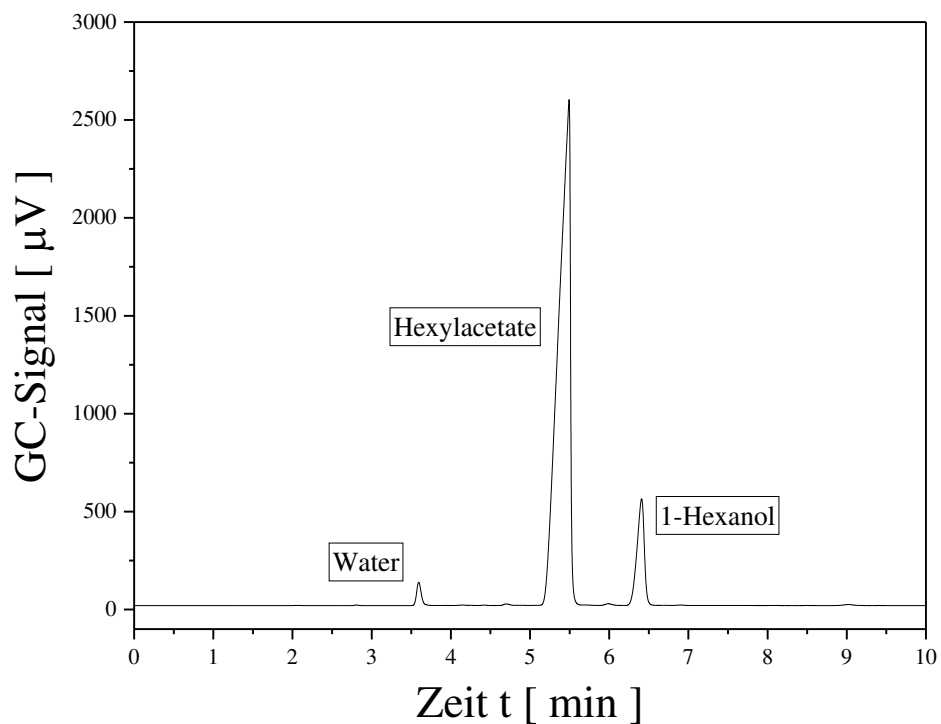
Anhang. Abb. 11. Aufgenommenes Chromatogramm des Wärmeleitfähigkeitsdetektor für Probe IV (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,08$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,02$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



Anhang. Abb. 12. Aufgenommenes Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors für Probe V (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,085$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,015$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.

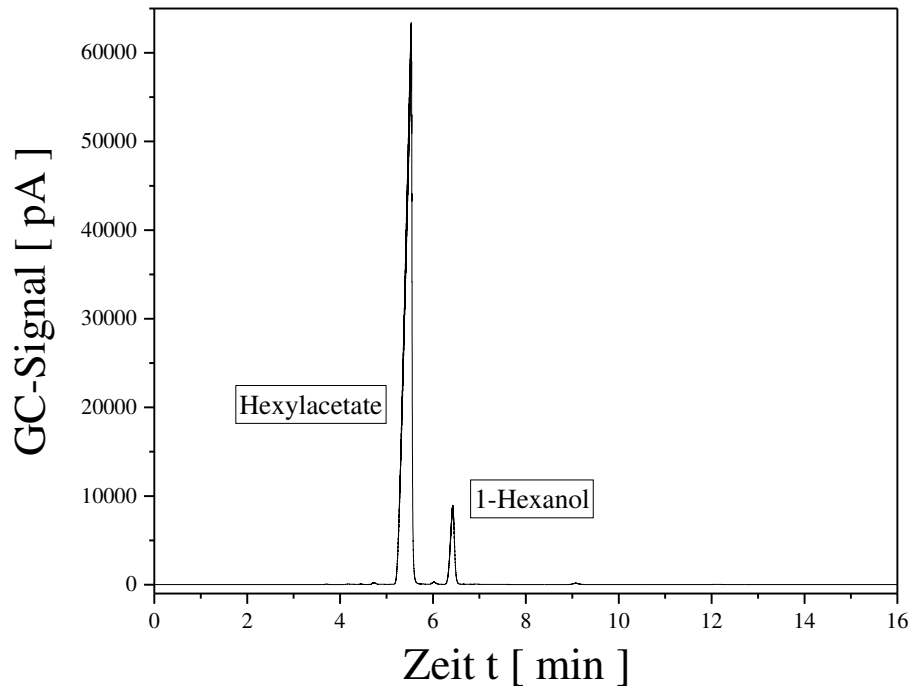


Anhang. Abb. 13. Aufgenommenes Chromatogramm des Wärmeleitfähigkeitsdetektor für Probe V (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,085$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,015$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15 \text{ K}$  im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.

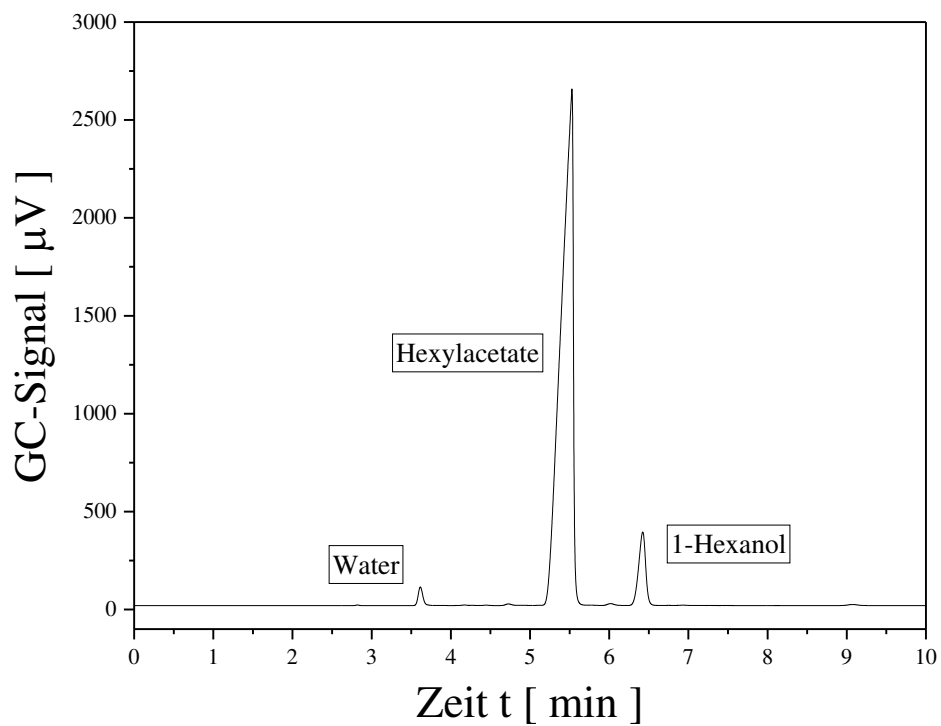




Anhang. Abb. 14. Aufgenommenes Chromatogramm des Flammenionisationsdetektors für Probe VI (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,09$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,01$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15$  K im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



Anhang. Abb. 15. Aufgenommenes Chromatogramm des Wärmeleitfähigkeitsdetektor für Probe VI (Einwaagekonzentrationen:  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,09$  und  $x_{\text{Hexanol}} = 0,01$ ) der wasserarmen Phase I bei  $T = 298,15$  K im ternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat.



## Anhang A7 – Messungen quaternäre Systeme

Anhang. Tab. 15. Mittlere, relative Abweichung  $\%ARD_x$   $\left(\%ARD_x = \left[ \frac{|x_1^{EXP} - x_1^{MOD}|}{x_1^{EXP}} \right] * 100 \right)$  zwischen fünf gemessenen Konoden <sup>[155]</sup> und fünf berechneten Konoden im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure bei T = 298,15 K.

	Konode	Messung <sup>[155]</sup>	Rechnung	mittlere, relative Abweichung $\%ARD_x$
$x_{\text{Wasser}}^I$	1	0,8386	0,8390	0,0477
$x_{\text{Hexanol}}^I$		0,0066	0,0136	106,3636
$x_{\text{Hexylacetat}}^I$		0,0008	0,0022	180,0000
$x_{\text{Essigsäure}}^I$		0,1540	0,1451	5,7597
$x_{\text{Wasser}}^{II}$		0,4878	0,4948	1,4432
$x_{\text{Hexanol}}^{II}$		0,1879	0,1778	5,3539
$x_{\text{Hexylacetat}}^{II}$		0,0605	0,0580	4,0661
$x_{\text{Essigsäure}}^{II}$		0,2638	0,2693	2,0773
$x_{\text{Wasser}}^I$	2	0,8249	0,8275	0,3164
$x_{\text{Hexanol}}^I$		0,0082	0,0151	84,2683
$x_{\text{Hexylacetat}}^I$		0,0012	0,0029	145,0000
$x_{\text{Essigsäure}}^I$		0,1656	0,1545	6,7331
$x_{\text{Wasser}}^{II}$		0,5052	0,5072	0,3880
$x_{\text{Hexanol}}^{II}$		0,1665	0,1602	3,7838
$x_{\text{Hexylacetat}}^{II}$		0,0593	0,0579	2,4283
$x_{\text{Essigsäure}}^{II}$		0,2690	0,2748	2,1524
$x_{\text{Wasser}}^I$	3	0,8066	0,8129	0,7835
$x_{\text{Hexanol}}^I$		0,0109	0,0174	59,2661
$x_{\text{Hexylacetat}}^I$		0,0021	0,0039	85,2381
$x_{\text{Essigsäure}}^I$		0,1805	0,1658	8,1330
$x_{\text{Wasser}}^{II}$		0,5312	0,5259	0,9996
$x_{\text{Hexanol}}^{II}$		0,1424	0,1412	0,8216
$x_{\text{Hexylacetat}}^{II}$		0,0540	0,0542	0,3704
$x_{\text{Essigsäure}}^{II}$		0,2723	0,2787	2,3430
$x_{\text{Wasser}}^I$	4	0,7242	0,7046	2,7078
$x_{\text{Hexanol}}^I$		0,0182	0,0276	51,3736
$x_{\text{Hexylacetat}}^I$		0,0132	0,0237	79,5455
$x_{\text{Essigsäure}}^I$		0,2437	0,2442	0,1847

$x_{\text{Wasser}}^{\text{II}}$		0,5595	0,6174	10,3414
$x_{\text{Hexanol}}^{\text{II}}$		0,0686	0,0488	28,9213
$x_{\text{Hexylacetat}}^{\text{II}}$		0,0701	0,0489	30,3138
$x_{\text{Essigsäure}}^{\text{II}}$		0,3018	0,2850	5,5567
$x_{\text{Wasser}}^{\text{I}}$	5	0,8427	0,8346	0,9600
$x_{\text{Hexanol}}^{\text{I}}$		0,0064	0,0146	128,5938
$x_{\text{Hexylacetat}}^{\text{I}}$		0,0006	0,0023	288,3333
$x_{\text{Essigsäure}}^{\text{I}}$		0,1503	0,1484	1,2375
$x_{\text{Wasser}}^{\text{II}}$		0,4787	0,5056	5,6131
$x_{\text{Hexanol}}^{\text{II}}$		0,2019	0,1728	14,4279
$x_{\text{Hexylacetat}}^{\text{II}}$		0,0574	0,0524	8,6934
$x_{\text{Essigsäure}}^{\text{II}}$		0,2620	0,2693	2,7672

Anhang. Tab. 16. Eigene experimentelle Messungen im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  für verschiedene Einwaagekonzentrationen bei  $T = 298,15 \text{ K}$ .

$x_{\text{Wasser}}^{\text{Feed}}$	$x_{1\text{-Hexanol}}^{\text{Feed}}$	$x_{\text{Essigsäure}}^{\text{Feed}}$	$\sigma \text{ [ mN / m ]}$	$T \text{ [ K ]}$	$\rho_1 \text{ [ g / cm}^3 \text{ ]}$	$\rho_2 \text{ [ g / cm}^3 \text{ ]}$
0,928	0,028	0,034	5,13	297,45	1,008	0,856
0,902	0,022	0,066	3,69	297,35	1,018	0,871
0,812	0,032	0,138	1,49	297,85	1,032	0,901
0,720	0,040	0,211	0,47	297,45	1,034	0,933

## Anhang A8 – Thermodynamische Standarddaten und Wärmekapazitäten

Anhang. Tab. 17. Standardbildungsenthalpie  $\Delta_B h_{0i}^+$  und Standardbildungsentropie  $\Delta_B s_{0i}^+$  bei Tabellierungsbedingungen ( $T^+ = 298,15 \text{ K}$  und  $P^+ = 1 \text{ bar}$ ) von Wasser, 1-Hexanol, Essigsäure und Hexylacetat.

	Wasser	1-Hexanol	Essigsäure	Hexylacetat
Standardbildungsenthalpie $\Delta_B h_{0i}^+$ [ kJ/mol ]	-285,83	-377,5	-484,5	-581,5
Standardbildungsentropie $\Delta_B s_{0i}^+$ [ J / molK ]	70	287,4	159,8	399,7
Quelle	[175]	[176]	[176]	[177]

Anhang. Tab. 18. Polynomische Ausdrücke und Koeffizienten der spezifischen, isobaren Wärmekapazität von Wasser, 1-Hexanol, Essigsäure und Hexylacetat.

	$A_i$ [ J/molK ]	$B_i$ [ J/molK <sup>2</sup> ]	$C_i$ [ J/molK <sup>3</sup> ]	$D_i$ [ J/molK <sup>4</sup> ]	$E_i$ [ JK <sup>3</sup> /mol ]	
Wasser [178]	-203,6060	1523,290	-3196,413	2474,455	3,855326	
	$c_{P,\text{Wasser}} = A_i + B_i \left( \frac{T}{1000} \right) + C_i \left( \frac{T}{1000} \right)^2 + D_i \left( \frac{T}{1000} \right)^3 + \frac{1000^2 E_i}{T^2}$					
	$A_i$ [ J/gK ]	$B_i$ [ J/gK <sup>2</sup> ]	$C_i$ [ J/gK <sup>3</sup> ]	$D_i$ [ J/gK <sup>4</sup> ]	$E_i$ [ J/gK <sup>5</sup> ]	$F_i$ [ J/gK <sup>6</sup> ]
1-Hexanol [179]	2,37095	-0,0851173	-0,195794	-0,00639224	0,053459	-0,0905721
	$c_{P,1\text{-Hexanol}} = A_i + B_i \left( \frac{T}{100} \right) + C_i \left( \frac{T}{100} \right)^2 + D_i \left( \frac{T}{100} \right)^3 + E_i \left( \frac{T}{100} \right)^4 + F_i \left( \frac{T}{100} \right)^5$					
	$A_i$ [ J/molK ]	$B_i$ [ J/molK <sup>2</sup> ]				
Essigsäure [180]	50,5326	0,2433				
	$c_{P,\text{Essigsäure}} = A_i + B_i T$					
	$A_i$ [ J/molK ]	$B_i$ [ J/molK <sup>2</sup> ]				
Hexylacetat [diese Arbeit]	152,18	0,36795				
	$c_{P,\text{Hexylacetat}} = A_i + B_i T$					

## Anhang A9 – Chemisches Gleichgewicht

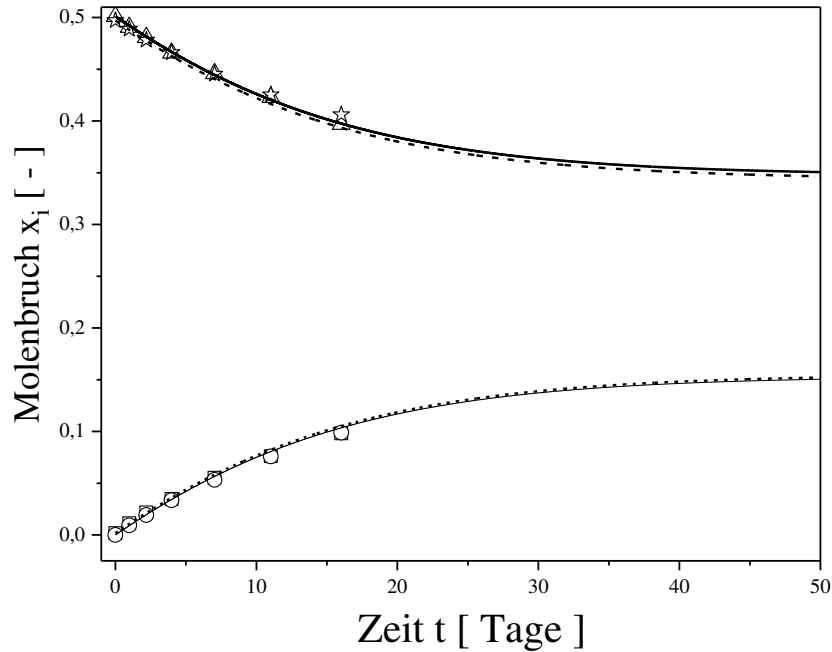
Anhang. Tab. 19. Angepasste Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_1$ , der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_2$ , der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und deren Mittelwerte bei  $T = 298,15 \text{ K}$ .

Probe	$k_1 [ 1/s ]$	$k_2 [ 1/s ]$	$K [ - ]$
I	$3,566 \cdot 10^{-7}$	$3,211 \cdot 10^{-7}$	1,11
II	$2,604 \cdot 10^{-7}$	$4,209 \cdot 10^{-7}$	0,61
III	$2,169 \cdot 10^{-7}$	$4,460 \cdot 10^{-7}$	0,48
IV	$6,349 \cdot 10^{-7}$	$6,674 \cdot 10^{-7}$	0,95
V	$2,558 \cdot 10^{-7}$	$2,904 \cdot 10^{-7}$	0,88
<b>Mittelwert</b>	<b><math>3,449 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b><math>4,291 \cdot 10^{-7}</math></b>	<b>0,81</b>

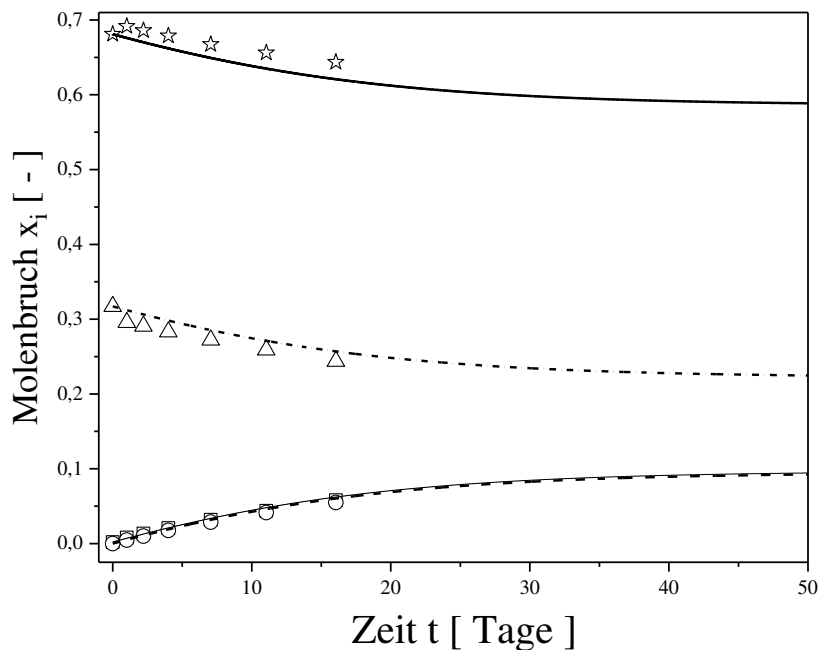
Anhang. Tab. 20. Angepasste Werte der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_1$ , der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_2$ , der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und deren Mittelwerte bei  $T = 353,9 \text{ K}$ .

Probe	$k_1 [ 1/s ]$	$k_2 [ 1/s ]$	$K [ - ]$
VI	$2,080 \cdot 10^{-5}$	$1,831 \cdot 10^{-6}$	11,36
VII	$5,618 \cdot 10^{-6}$	$6,953 \cdot 10^{-7}$	8,079
VIII	$1,286 \cdot 10^{-5}$	$3,547 \cdot 10^{-6}$	3,625
IX	$1,200 \cdot 10^{-5}$	$8,414 \cdot 10^{-7}$	14,26
X	$1,398 \cdot 10^{-5}$	$1,758 \cdot 10^{-6}$	7,952
<b>Mittelwert</b>	<b><math>1,305 \cdot 10^{-5}</math></b>	<b><math>1,734 \cdot 10^{-6}</math></b>	<b>9,05</b>

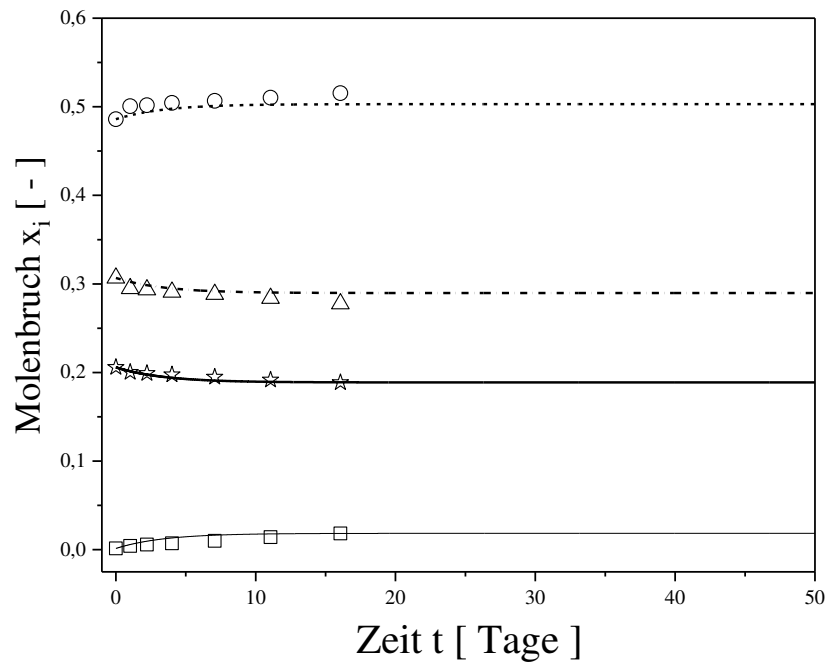
Anhang. Abb. 16. . Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 298,15 \text{ K}$  von Probe I. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).



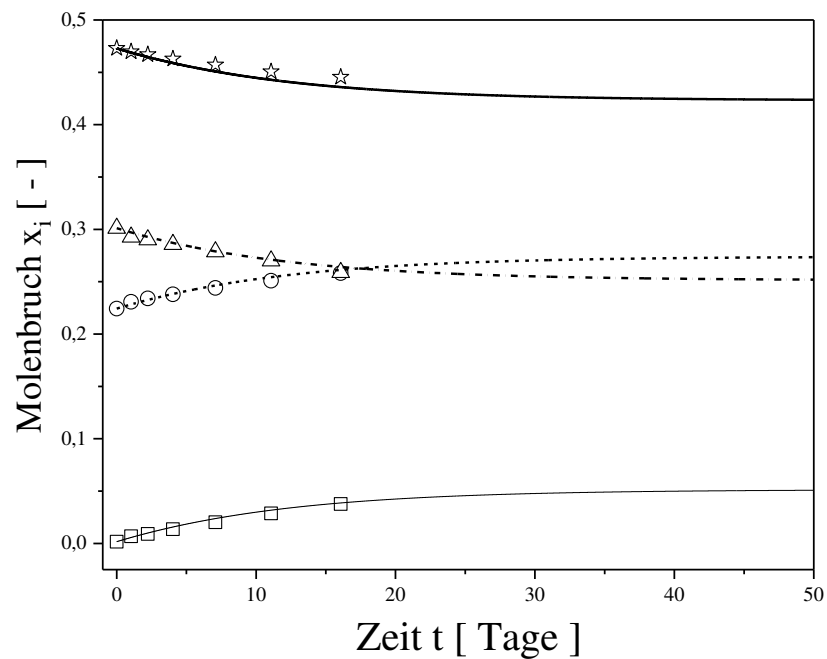
Anhang. Abb. 17. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 298,15 \text{ K}$  von Probe III. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).



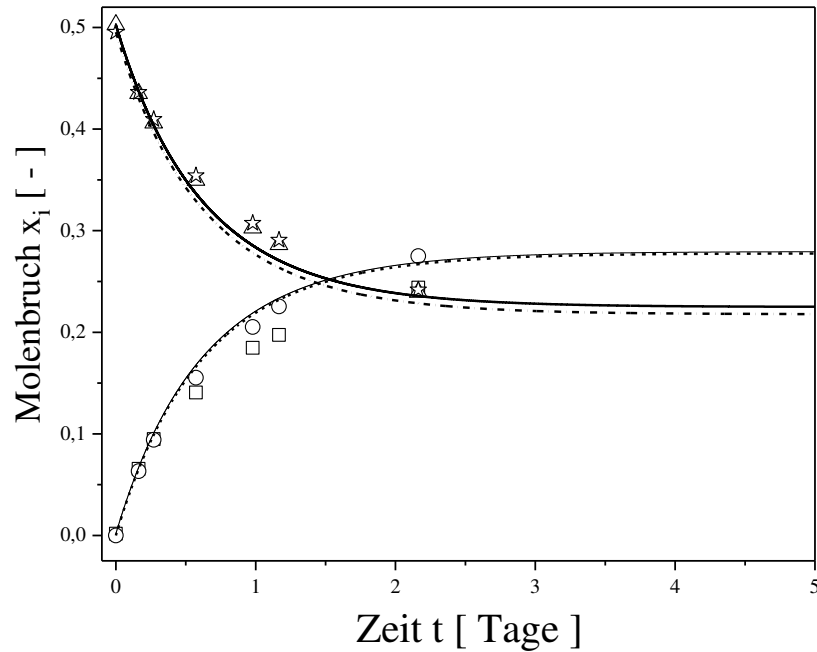
Anhang. Abb. 18. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 298,15 \text{ K}$  von Probe IV. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).



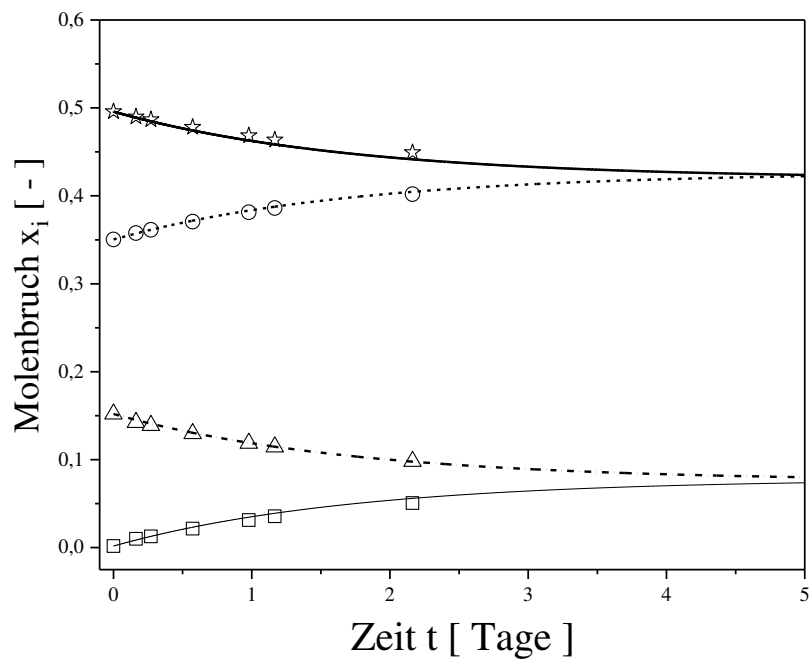
Anhang. Abb. 19. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 298,15 \text{ K}$  von Probe V. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).



Anhang. Abb. 20. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 353,9 \text{ K}$  von Probe VI. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).

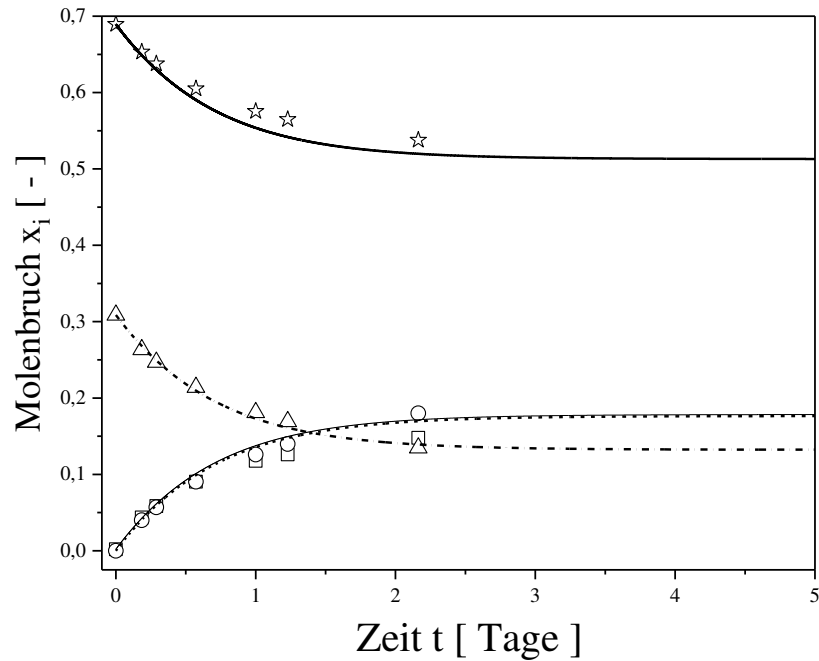


Anhang. Abb. 21. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 353,9 \text{ K}$  von Probe VII. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).

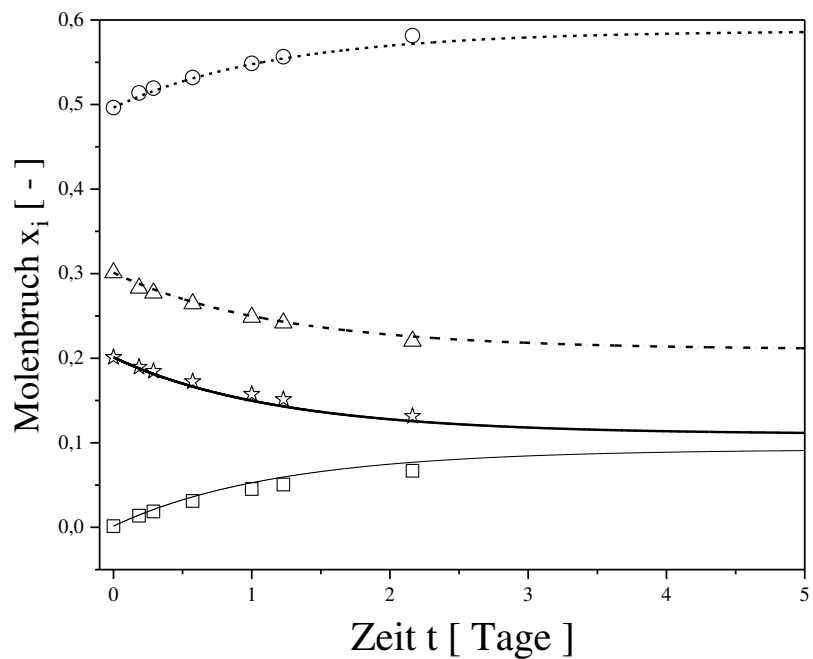




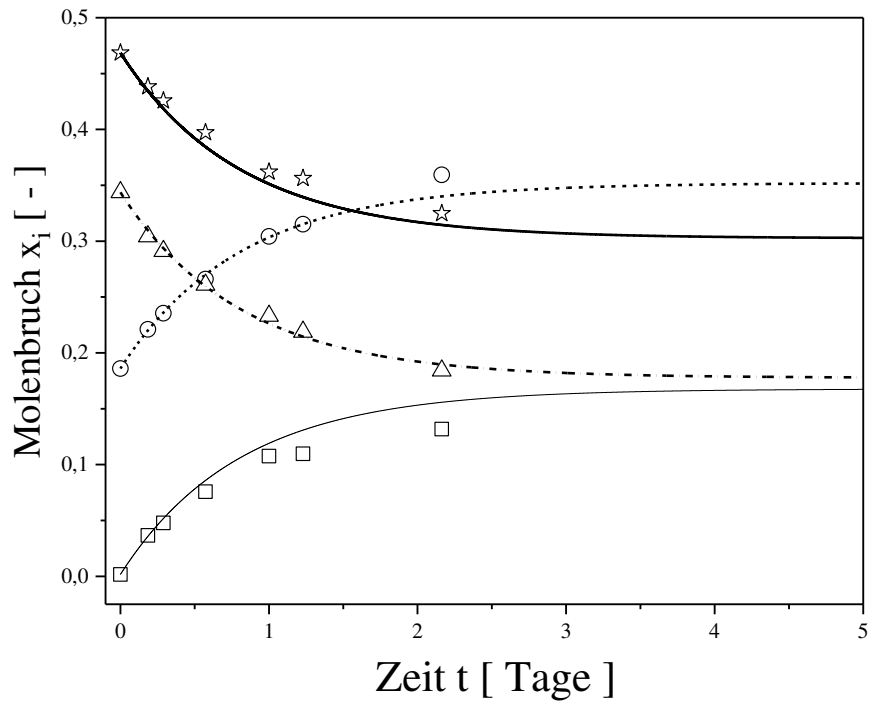
Anhang. Abb. 22. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 353,9 \text{ K}$  von Probe VIII. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).



Anhang. Abb. 23. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 353,9 \text{ K}$  von Probe IX. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).



Anhang. Abb. 24. Konzentrations-Zeit Diagramm der autokatalysierten Hexylacetatsynthese bei  $T = 353,9 \text{ K}$  von Probe X. Vergleich zwischen experimentelle Daten <sup>[155]</sup> (Sterne: 1-Hexanol, Dreiecke: Essigsäure, Kreise: Hexylacetat, Vierecke: Wasser) und Modellierung über die Reaktionszeitgesetze (dicke, durchgezogene Linie: 1-Hexanol, gestrichelte Linie: Hexylacetat, gepunktete, gestrichelte Linie: Essigsäure, dünne, durchgezogene Linie: Wasser).



## Anhang A10 – Zeitabhängige Messungen quaternäres System

Mischung I:

Anhang. Tab. 21. Zeitabhängige, experimentelle Messungen im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure (Mischung I) der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  für die Einwaagekonzentrationen  $x_{\text{Wasser}} = 0,4671$ ,  $x_{1\text{-Hexanol}} = 0$ ,  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,4421$  und  $x_{\text{Essigsäure}} = 0,0908$  bei  $T = 298,15$  K.

Zeit [ Tage ]	$\sigma$ [ mN / m ]	T [ K ]	$\rho_1$ [ g / cm <sup>3</sup> ]	$\rho_2$ [ g / cm <sup>3</sup> ]
0	10,21	24,70	1,015	0,876
10	9,88	24,93	1,014	0,877
24	9,46	24,82	1,014	0,877
32	9,53	24,93	1,014	0,877
38	9,44	25,09	1,014	0,877
52	9,33	25,07	1,013	0,878
59	9,24	25,18	1,013	0,878
73	9,17	24,75	1,013	0,878
89	8,76	24,80	1,013	0,878
101	8,52	24,66	1,013	0,878
122	8,19	24,81	1,013	0,878
150	8,16	24,87	1,012	0,878

Mischung II:

Anhang. Tab. 22. Zeitabhängige, experimentelle Messungen im quaternären System Wasser + 1-Hexanol + Hexylacetat + Essigsäure (Mischung II) der Grenzflächenspannung (Spinning-Drop Tensiometer) und der Dichte (Biegeschwinger) der schweren Phase  $\rho_1$  und der leichten Phase  $\rho_2$  für die Einwaagekonzentrationen  $x_{\text{Wasser}} = 0,4368$ ,  $x_{1\text{-Hexanol}} = 0,3460$ ,  $x_{\text{Hexylacetat}} = 0,1490$  und  $x_{\text{Essigsäure}} = 0,0682$  bei  $T = 298,15$  K.

Zeit [ Tage ]	$\sigma$ [ mN / m ]	T [ K ]	$\rho_1$ [ g / cm <sup>3</sup> ]	$\rho_2$ [ g / cm <sup>3</sup> ]
0	5,19	24,91	1,006	0,852
10	4,98	24,99	1,005	0,852
22	4,98	24,99	1,006	0,852
43	4,95	24,78	1,006	0,852
71	5,15	25,02	1,005	0,852
84	4,98	24,81	1,005	0,853
102	4,87	25,01	1,005	0,853