

Eine neue Theorie zur Berechnung der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften bei der Reaktivdestillation

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN

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

DISSERTATION

von

M.Sc. Fabian Eloi Brettschneider-Lazaro
aus Filderstadt

Tag der mündlichen Prüfung: 12.06.2025

Erstgutachterin: Prof. Dr. rer. nat. habil. Sabine Enders

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Tim Zeiner

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Leitung von Prof. Dr. rer. nat. habil. Enders während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Kältetechnik der Fakultät Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik am Karlsruher Institut für Technologie in den Jahren 2019 bis 2024.

An erster Stelle möchte ich mich ausdrücklich bei meiner Doktormutter Frau Prof. Enders bedanken. Während meines Masterstudiums am KIT mobilisierte sie meine Begeisterung für die Thermodynamik mit inspirierenden Vorlesungen und betreute schließlich meine Masterarbeit. Sie leistete während meiner Promotion nicht nur für meine wissenschaftliche, sondern auch menschliche Entwicklung einen bemerkenswerten Beitrag. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Andreas Danzer bedanken der mich mit seinen erfrischenden Thermodynamik Übungen ebenso in die Fänge dieses Fachgebiets führte. Genauso bildete das Arbeitsumfeld aus Kollegen innerhalb der Arbeitsgruppe stets einen lebhaften wissenschaftlichen Diskurs mit unvergesslichen erlebten gemeinsamen Stunden. David, Julian, Joe, Robin, Simon, Richy, Annika, Andreas, Jonas, Tom, Eric, Sebastian, Jens, Danke.

Mein Dank gilt auch Prof. Dr.-Ing. habil. Zeiner für das Erstellen des mit großem Aufwand verbunden Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Danke Vinz und Timo für die unvergesslichen Abenteuer, Treue und Unterstützung in den vielen gemeinsamen Jahren. Además quiero agradecer a Christian, Elvira y María por su compañía desde ya hace más de una década. Tanto como a Julieta, mi pareja, gracias por regalarme estos fructuosos años.

Auch bin ich meinen Geschwistern Maren und Julian und meinen Eltern Rolf und Ana zutiefst dankbar, dass sie mich stets unterstützend in meinem Leben begleiteten und den damit wegweisenden in meinem Werdegang beigetragen haben.

KURZFASSUNG

Die Reaktivdestillation kann in die zwei ihre zugrundeliegenden Operationen der Destillation und Reaktion aufgeteilt werden. Betrachtet man die Destillation lassen sich Oberflächeneigenschaften der vorliegenden flüssigen und gasförmigen Phase im Gleichgewicht mittels der Dichtegradiententheorie beschreiben. Die benötigten Gleichgewichtszustände, welche in der Dichtegradiententheorie verwendet werden, erhält man mittels einer Zustandsgleichung (EoS). Hiermit lassen sich Eigenschaften wie die Oberflächenspannung, Konzentrations- beziehungsweise Dichteprofile der Oberfläche und die Dicke der Oberfläche von Reinstoffen und Mischungen bestimmen. Die Variablen der Oberflächeneigenschaften sind in der Destillation durch Temperatur, Zusammensetzung und Dichten der vorliegenden Phasen gegeben. Im Falle der Reaktivdestillation wird das Phasengleichgewicht zusätzlich vom Reaktionsgleichgewicht beziehungsweise der Reaktionskinetik beeinflusst. Die Oberflächeneigenschaften erhalten somit die zusätzliche Variable der Zeit. Für den verwandten Fall der Reaktivextraktion wurde eine neue Theorie entwickelt, um die zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften zu beschreiben. Bisher wurden nur die zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften im inkompressiblen Fall modelliert. Der prinzipielle Unterschied bei der Reaktivextraktion ist, dass das Flüssig-Flüssig Gleichgewicht als inkompressibel betrachtet werden kann und die Modellierung mittels eines G^E -Modells ohne Zugang zu den Dichten erfolgen kann. Diese Dissertation behandelt die Erweiterung des Modells vom inkompressiblen auf den kompressiblen Fall, um somit für die Reaktivdestillation die Überlagerung von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht zu beschreiben. Das Modell ist in der Lage neben den Gleichgewichtszuständen die Oberflächeneigenschaften in Abhängigkeit der Reaktionskinetik beziehungsweise -Fortschritt zu bestimmen. Als Grundlage der Modellierung dient die Reaktion der Hexylacetatsynthese: 1-Hexanol + Essigsäure \rightleftharpoons Hexylacetat + Wasser. Es wird die Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) beziehungsweise die Associated Reference PC-SAFT (ARPC-SAFT) Zustandsgleichung für Wasser und dessen Mischungen verwendet. Die Parametrisierung der Zustandsgleichung erfolgt ausschließlich durch Anpassung an Reinstoffdaten. Es wird ein binärer Wechselwirkungsparameter verwendet, welcher

ausschließlich an Gas-Flüssig Gleichgewichtsdaten der binären Randsysteme angepasst wird. Die Reaktionskinetik wird mit den Aktivitäten, erhalten aus derselben Parametrisierung, an experimentelle Daten der Gleichgewichtsreaktion angepasst. Der Modellansatz ist in der Lage für ein quaternäres reagierendes System eine Vorhersage über die zeitlich und örtlich aufgelösten Oberflächeneigenschaften zu machen.

ABSTRACT

Reactive distillation can be divided into its two underlying operations, distillation and reaction. Considering the distillation, surface properties of the present liquid and gas phase in equilibrium can be described using the density gradient theory. The required equilibrium states, used in the density gradient theory, are obtained through an equation of state. This allows determining properties such as surface tension, concentration or density profiles of the surface, and the thickness of the surface for pure substances and mixtures. The variables of surface properties in distillation are given by temperature, composition, and densities of the present phases. In the case of reactive distillation, the phase equilibrium is additionally influenced by the reaction equilibrium or the reaction kinetics. Thus, surface properties acquire the additional variable of time. For the related case of reactive extraction, a new theory has been developed to describe time-dependent interfacial properties only of incompressible Systems. The fundamental difference in reactive extraction is that the liquid-liquid equilibrium can be considered incompressible, and modeling can be achieved by using a G^E-model without access to densities. This dissertation addresses the extension of the model from the incompressible to the compressible case, thus describing the overlap of phase and reaction equilibrium for reactive distillation. The model is capable of determining surface properties depending on the reaction progress in addition to equilibrium states. The modeling is based on the reaction of hexyl acetate synthesis: 1-hexanol + acetic acid \rightleftharpoons hexyl acetate + water. The PC-SAFT and the ARPC-SAFT equation of state for water and its mixtures in particular is used. The parameterization is based solely on adjustment to pure substance data. A binary interaction parameter is used and adjusted exclusively to gas-liquid equilibrium data of binary subsystems. The reaction kinetics are adjusted to experimental data of the equilibrium reaction using activities obtained from the same parameterization. The model approach can predict time- and spatially resolved surface properties for a quaternary reactive system.

„Si una persona nunca se contradice a sí misma, debe ser que nunca dice nada.“

Miguel de Unamuno 1864-1936

INHALTSVERZEICHNIS

ERSTGUTACHTERIN: PROF. DR. RER. NAT. HABIL. SABINE ENDERS	1
ZWEITGUTACHTER: PROF. DR.-ING. TIM ZEINER	1
1 EINLEITUNG	9
2 STAND DER LITERATUR	13
2.1 Auswahl der Zustandsgleichung	13
2.1.1 Reinstoffe	15
2.1.1.1 Wasser	15
2.1.1.2 Essigsäure	17
2.1.1.3 1-Hexanol	17
2.1.1.4 Hexylacetat	18
2.1.2 Binäre Mischungen	19
2.1.2.1 Wasser – Essigsäure	20
2.1.2.2 Wasser – 1-Hexanol	20
2.1.2.3 Wasser – Hexylacetat	21
2.1.2.4 Essigsäure – 1-Hexanol	21
2.1.2.5 Essigsäure – Hexylacetat	22
2.1.2.6 1-Hexanol – Hexylacetat	22
2.1.3 Ternäre Mischungen	23
2.1.4 Quaternär System	23
2.2 Grenzflächen	24
2.3 Das Reaktivsystem der Hexylacetatsynthese	27
3 THEORIE & MODELLIERUNG	32
3.1 Verwendete Modelle	32
3.1.1 PC-SAFT	32
3.1.2 ARPC-SAFT	36
3.1.3 Dichtegradiententheorie	40
3.1.4 Oberflächen-/ Grenzschichtanreicherung	44
3.2 Phasengleichgewichte	48
3.3 Reaktionsgleichgewicht & Reaktionskinetik	50

4 ERGEBNISSE & DISKUSSION	52
4.1 Alternative Berechnungsmethoden für Numerik, EoS & DGT	52
4.1.1 Parameteranpassung	52
4.1.2 Alternative Modellierung des Assoziationsbeitrages	55
4.1.3 Mehrkomponenten DGT-Lösungsverfahren	57
4.2 Phasengleichgewichte & Oberflächeneigenschaften	64
4.2.1 Reinstoffe	65
4.2.1.1 Wasser	66
4.2.1.2 1-Hexanol	82
4.2.1.3 Essigsäure	90
4.2.1.4 Hexylacetat	99
4.2.2 Binäre Mischungen	102
4.2.2.1 Essigsäure - Wasser	103
4.2.2.2 Wasser – 1-Hexanol	117
4.2.2.3 Wasser – Hexylacetat	119
4.2.2.4 Essigsäure – 1-Hexanol	121
4.2.2.5 Essigsäure – Hexylacetat	126
4.2.2.6 1-Hexanol – Hexylacetat	131
4.2.3 Festlegung der Parametrisierung der EoS & DGT	137
4.2.4 Vorhersagen der Ternären Mischungen	139
4.2.4.1 Essigsäure – 1-Hexanol – Hexylacetat	140
4.2.4.2 Wasser – Essigsäure – 1-Hexanol	143
4.2.4.3 Wasser – Essigsäure – Hexylacetat	145
4.2.4.4 Wasser – 1-Hexanol – Hexylacetat	148
4.2.5 Vorhersagen der quaternären Mischung	151
4.3 Modellierung der Veresterungsreaktion von Hexylacetat	153
4.4 Zeitabhängige Oberflächeneigenschaften	173
5 ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK	186
LITERATURVERZEICHNIS	190

1 EINLEITUNG

Die Reaktivdestillation ist ein hybrides Verfahren, bei dem chemische Reaktion und Destillation gleichzeitig in einem einzigen Apparat durchgeführt werden. Dies kann bei bestimmten Anwendungen erhebliche Vorteile, aber auch Herausforderungen mit sich bringen. Zu den Vorteilen gehört die Kosteneffizienz mit reduzierten Investitions- und Betriebskosten. Beispielsweise kann bei der Reaktivdestillation ein Azeotrop überwunden werden und es lassen sich aufwendige und kostspielige nachgeschaltete Destillationseinheiten einsparen. Weiterhin profitiert die Reaktivdestillation von einer erhöhten Ausbeute und Reinheit der Produkte, da die chemische Reaktion durch die kontinuierliche Abtrennung von Produkten bzw. Nebenprodukten sich positiv auf die Ausbeute und Produktreinheit auswirkt. Denkbar ist der Einsatz der Reaktivdestillation theoretisch für eine Vielzahl an Herstellungsprozessen, jedoch befinden sich oftmals die optimalen Bedingungen für Reaktion und Stofftrennung nicht im selben Bereich. Eine erfolgreiche Anwendung ist die Reaktivdestillation bei der Produktion von Methylacetat, welches als Grundchemikalie in mehreren Bereichen der chemischen Industrie auftritt. Ein konventioneller Prozess bestand aus einem Reaktor mit neun nachgeschalteten Destillationskolonnen [1]. Die Eastman Chemical Co. entwickelte für diesen Prozess ein Reaktivdestillationsverfahren [2], mit dem es möglich war in einer einzigen Prozesseinheit hochreines Methylacetat herzustellen und dabei auf mehrere nachgeschaltete Destillationskolonnen zu verzichten. Ein vorteilhafter Effekt ist auch die direkte Integration der Reaktionswärme, welche über die Verdampfung abgeführt wird. Folglich wird der Energiebedarf reduziert, und gleichzeitig die Prozesssicherheit positiv beeinflusst, da Hot-Spots vermieden werden [3]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Reaktivdestillation die Möglichkeit bietet Herstellungsprozesse ressourceneffizient zu gestalten.

Oberflächen- beziehungsweise Grenzflächeneigenschaften von Reinstoffen und Mischungen charakterisieren Größen wie die Oberflächenspannung und die Anreicherung von bestimmten Stoffen in der Grenzschicht. Über die Oberflächenspannung lassen sich beispielsweise Schaumverhalten auf einer

theoretischen Basis analysieren. Die Anreicherung unterschiedlicher Spezies in der Grenzschicht bilden mit ihren Konzentrationsprofilen eine Grundlage zur Berechnung des Stofftransports über die Grenzschicht hinweg oder auch die durch Oberflächenspannungsgradienten induzierte Konvektion, den Marangoni-Effekt [4]. Wird nun im Falle eines reaktiven Prozesses wie der Reaktivdestillation oder Reaktivextraktion das Phasengleichgewicht mit einer ablaufenden Reaktion überlagert, entsteht für die Oberflächeneigenschaften eine zusätzliche Variable, die Zeit. Danzer [5] und Danzer und Enders [6,7,8] entwickelten ein Modell zur Beschreibung der zeitabhängigen Grenzflächeneigenschaften in der Reaktivextraktion. Als Beispielreaktion für die theoretische Entwicklung dieses Modells [5-8] diente die Veresterungsreaktion von Hexylacetat. Die Hauptreaktion ist die Bildung des Esters aus den Edukten Essigsäure und 1-Hexanol, wobei Wasser als Nebenprodukt auftritt. Die Reaktion ist säurekatalysiert und läuft somit auch autokatalytisch durch die Dissoziation der Essigsäure ab. Die autokatalysierte Reaktion verläuft äußerst langsam und die Synthese erfolgt in der industriellen Prozessführung daher heterogenkatalysiert. Schmitt et al. [9], Schmitt und Hasse [10,11] und Schmitt [12] untersuchten die heterogenkatalysierte Hexylacetatsynthese mittels Reaktivdestillation. Die Synthese wurde dabei mit katalytischen Packungen im Labormaßstab und in einer Pilotanlage durchgeführt [9,12]. Es wurden die wichtigsten Prozessparameter bestimmt und dabei die Phasengleichgewichte [10], das chemische Gleichgewicht und die Reaktionskinetik experimentell untersucht [11]. Mittels eines Aktivitätskoeffizientenmodells konnte das Phasengleichgewicht, das chemische Gleichgewicht und die Reaktionskinetik in guter Übereinstimmung mit den Experimenten modelliert werden [9-12].

Oberflächeneigenschaften für die Reaktivdestillation wurden bisher nicht betrachtet. Die langsam ablaufende autokatalysierte Reaktion erlaubt die Annahme den Stofftransport für die Einstellung des Phasengleichgewichts zu vernachlässigen, da sich näherungsweise das Stoffgemisch zu jedem Reaktionszeitschritt bereits im Phasengleichgewicht befindet. Da die binären Randsysteme Wasser-Hexanol und Wasser-Hexylacetat auch ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht (LLE) ausbilden, kann im quaternären System während der ablaufenden Reaktion ebenfalls ein LLE mit einer organischen und wässrigen Phase entstehen. Das entstehende Entmischungsgleichgewicht eröffnet auch die Möglichkeit anstelle der

Reaktivdestillation eine Reaktivextraktion durchzuführen. Danzer [5] und Danzer und Enders [6-8] modellierten die Grenzflächeneigenschaften für die entmischten Flüssigkeiten mittels der inkompressiblen Dichtegradiententheorie (iDGT) [13]. Die iDGT beruht im Gegensatz zur Dichtegradiententheorie (DGT) auf der Annahme der Inkompressibilität der flüssigen Phasen. Somit kann ein Modell für die Gibbs-Exzessenthalpie (G^E -Modell), wie z.B. das Non-Random-Two-Liquid (NRTL) [14], eingesetzt werden [5-8]. Die aus dem G^E -Modell erhaltenen Aktivitäten, a_i , der vorliegenden Stoffe werden zum einen zur Berechnung der Phasengleichgewichte und zum anderen auch für die Berechnung der Reaktionskinetik verwendet. Hajjar und Enders [15,16,17] erweiterte die iDGT durch die Berücksichtigung des Stofftransport für Modellreaktionen. Nagl et al. [18,19,20] nutzen ebenfalls den Ansatz der iDGT [13] in Kombination mit dem Koningsveld-Kleintjens G^E -Modell [21] und modellieren dynamisch den Stofftransport über die Phasengrenze in realen LLE-Systemen [18,19], sowie auch reagierenden LLE-Systemen [20].

Die Annahme der Inkompressibilität kann jedoch nur auf das Entmischungsgleichgewicht und nicht bei der Anwesenheit einer Dampfphase angewendet werden. Somit lässt sich für die Berechnung der Oberflächeneigenschaften auf keinen Fall ein G^E -Modell verwenden, sondern erfordert die Anwendung einer Zustandsgleichung zur Berücksichtigung der Kompressibilität. Im Rahmen dieser Arbeit soll eine neue Theorie zur Beschreibung der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften unter Berücksichtigung der Kompressibilität entwickelt und anhand der experimentellen Daten aus der Literatur [9-12] validiert werden. Es sollen dabei folgende Fragestellungen beantwortet werden:

- Welche Zustandsgleichung ist in der Lage das komplexe VLE-Phasenverhalten der Reinstoffe, der entsprechenden binären und ternären Subsysteme, und der quaternären Mischung Wasser + Hexylacetat + 1-Hexanol + Essigsäure zu beschreiben, wobei die Komplexität durch die auftretenden Selbst- und Kreuzassoziationen begründet ist? Zustandsgleichungen beruhen auf Reinstoffparametern, die an thermodynamische Daten der reinen Stoffe angepasst werden. Die Beschreibung von Mischungen wird durch geeignete Kombinationsregeln für die Reinstoffparameter ermöglicht. In einigen Fällen

müssen diese Kombinationsregeln unter Verwendung von binären Daten korrigiert werden. Die auszuwählende Zustandsgleichung sollte in der Lage sein mittels der Reinstoffparameter und der Korrekturen ternäre und quaternäre Mischungen zu beschreiben. Weiterhin sollte die gewählte Zustandsgleichung auch in der Lage sein, die Reaktionskinetik in Kombination mit einem kinetischen Zeitgesetz zu beschreiben.

- Bei der Anwendung der DGT auf die sehr komplexe, quaternäre Mischung sind einige numerische Herausforderungen zu erwarten. Hierbei stellt sich die Frage, wie können diese Probleme effektiv gelöst werden?
- Können die Oberflächeneigenschaften der quaternären Mischung durch die Kombination der Zustandsgleichung mit der DGT berechnet werden? Mittels der DGT kann untersucht werden, wie die Oberflächeneigenschaften von der Zeit abhängen und welche Stoffe sich an der Oberfläche in Abhängigkeit der fortschreitenden chemischen Reaktion anreichern.

2 STAND DER LITERATUR

2.1 Auswahl der Zustandsgleichung

Die reaktive Mischung für die Hexylacetatsynthese bildet die Grundlage für die in dieser Arbeit entwickelte Theorie zur Berechnung der Oberflächeneigenschaften im Falle der Reaktivdestillation. Das quaternäre Reaktionsgemisch aus Essigsäure, 1-Hexanol, Wasser und Hexylacetat kann bei gegebenen Bedingungen sowohl ein LLE als auch ein VLE ausbilden. Die Beschreibung der Reaktivdestillation erfordert die Betrachtung der Kompressibilität und damit die Verwendung einer Zustandsgleichung. In der quaternären Mischung treten sowohl Kreuzassoziation als auch Selbstassoziation auf. Die Wertheim-Theorie [22,23,24,25] erlaubt die simultane Beschreibung der Kreuz- und Selbstassoziation und findet Anwendung in Kombination mit anderen Zustandsgleichungen, wie beispielsweise einer kubischen Zustandsgleichung [26,27,28]. Ein häufig verwendetes Beispiel ist die Cubic Plus Association (CPA)-EoS [29], welche die Soave-Redlich-Kwong Zustandsgleichung [27,28] mit der Wertheim-Theorie [22-25] verbindet. Die Wertheim-Theorie [22-25] wird auch zusammen mit verschiedenen Versionen der Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Zustandsgleichung [30,31,32,33] verwendet. Ein Beispiel ist die Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Zustandsgleichung [34,35], die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird. Im Gegensatz zu einem G^E -Modell kann eine EoS auch die Reinstoffe beschreiben, so dass die Reinstoffmodellparameter an experimentelle Daten der Reinstoffe angepasst werden können. Die PC-SAFT EoS beruht auf einer Störungstheorie, die als Referenzfluid harte Ketten betrachtet [36,37]. Die Eigenschaften eines reinen Stoffes werden dann durch die Addition verschiedener Wechselwirkungen, wie beispielsweise die Dispersion und die Assoziation, modelliert. Zusätzlich können auch polare Wechselwirkungen berücksichtigt werden [38,39,40]. Jeder reine unpolare Stoff erfordert drei Reinstoffparameter, die Segmentzahl m_i , den Segmentdurchmesser σ_i und die Dispersionsenergie ε_i . Im Falle von assoziierenden Molekülen benötigt man noch die Assoziationsenergie $\varepsilon^{A_iB_i}$ und das Assoziationsvolumen $k^{A_iB_i}$, sowie die Anzahl der Assoziationsstellen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die bisher in der Literatur

[34,35,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50,51] vorhandenen Reinstoffparameter für die hier vorliegenden Reinstoffe. Innerhalb der Wertheim-Theorie [22-25] muss ein Assoziationsmodell festgelegt werden [52]. Mögliche Assoziationsmodelle sind in der Abbildung 1 exemplarisch für Wasser skizziert. Für die hier auftretenden Stoffe wurden in der Literatur [34,35,41-51] unterschiedliche Assoziationsschemata diskutiert (Tabelle 1).

Tabelle 1:

Übersicht der Anwendung der PC-SAFT Zustandsgleichung für die vier Reinstoffe: Wasser, Essigsäure, 1-Hexanol, Hexylacetat unter Verwendung verschiedener Assoziationsschemen und Parametrisierungen.

Stoff	Assoziationsmodell	Quelle
Wasser	2B	[35,41,42*,43,44*,45,51]
	3B	[41,44*,45,46]
	4C	[41,42*,43,44*46,47,48**]
Essigsäure	1A	[46,49*]
	2B	[35,46,49*]
1-Hexanol	2B	[35]
Hexylacetat	-/-	[50]

*Verwendung der simplified PC-SAFT [53] (sPC-SAFT) EoS anstelle von PC-SAFT [34].

**Verwendung der ARPC-SAFT EoS [48] zur Beschreibung von Wasser, welche sich für Mischungen mit der PC-SAFT EoS [34] kombinieren lässt.

2.1.1 Reinstoffe

2.1.1.1 Wasser

Wasser bildet Wasserstoffbrücken aus. Dadurch besitzt es in Relation zur Molekülgröße einen hohen Schmelz- und Siedepunkt, eine äußerst große Oberflächenspannung und Wärmekapazität. Im Gegensatz zu anderen Stoffen weist Eis, als feste Form von Wasser, eine geringere Dichte als Wasser im flüssigen Zustand auf. Ebenso bildet flüssiges Wasser ein Dichtemaximum bei ca. 4°C aus, während andere Flüssigkeiten in der Regel eine mit der Temperatur monoton abnehmende Dichte aufweisen. Somit zeigt sich auch ein negativer thermischer Expansionskoeffizient α für Temperaturen zwischen 0 und 4 °C. Wasser weist bei 46 °C ein Minimum der isothermen Kompressibilität, k_T , und bei 35 °C ein Minimum der isobare Wärmekapazität, c_p , auf. Diese Eigenschaften stellen eine große Herausforderung an die Zustandsgleichung.

Die Assoziationsmodelle für Wasser basieren auf der Anzahl der möglichen Assoziationsstellen [52]. Die Wahl des Assoziationsmodells wird in der Literatur [43,54] kontrovers diskutiert. In der Originalarbeit von Gross und Sadowski [35] wurde Wasser mit zwei Assoziationsstellen (2B) betrachtet. In den letzten Jahren wurden verschiedene Modelle mit unterschiedlichen Parametersätzen entwickelt und diskutiert [35,41-47]. Forte et al. [54] diskutieren die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Ansätze. Niño-Amézquita et al. [47] konnten zeigen, dass mittels des 4C Modells die Oberflächenspannung von reinem Wasser am besten modelliert werden kann. Weiterhin wurden die Ergebnisse von PC-SAFT mit den Ergebnissen anderer Zustandsgleichungen (CPA-PR und CPA-SRK) für unterschiedliche Assoziationsmodelle verglichen [44].

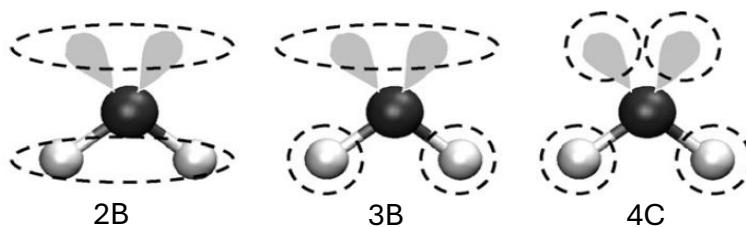


Abbildung 1: Assoziationsschemata

Schematische Darstellung unterschiedlicher Assoziationsmodelle für Wasser ([41]): Links: 2B Modell mit einer negativen und einer positiven Assoziationsstelle; Mitte: 3B Modell mit zwei negativen und einer positiven Assoziationsstelle; Rechts: 4C Modell mit zwei negativen und zwei positiven Assoziationsstellen.

Im Vergleich der vier Zustandsgleichungen (CPA-PR, CPA-SRK, SAFT-EOS, PC-SAFT) zeigt sich, dass die PC-SAFT EoS die Dampfdruckdaten am besten wiedergeben kann, jedoch den kritischen Punkt deutlich überschätzt, und die beiden CPA-Ansätze für die flüssig Dichte bessere Ergebnisse erzielen [41]. Cameretti und Sadowski [51] untersuchten wässrige Aminosäuresysteme im Rahmen von biotechnologischen Prozessen, und schlugen vor unter Verwendung des 2B Assoziationsschemas eine Temperaturabhängigkeit für den Segmentdurchmesser σ_i von Wasser einzuführen. Cameretti und Sadowski [51] erreichten somit eine akkurate Beschreibung der Flüssigdichte von Wasser im biologisch relevanten Bereich zwischen 273 und 373 K. Marshall [55] entwickelte eine alternative Störungstheorie für Wasser, die Associated Reference Perturbation Theory (APT), welche eine molekulare Anordnung in tetraedrische Strukturen von Wasser mitberücksichtigt und es prinzipiell erlaubt, dass Dichtemaximum, das Minimum der Wärmekapazität und das Minimum der isothermen Kompressibilität für flüssiges Wasser zu beschreiben. Die grundlegende Idee dieser Störungstheorie besteht darin, als Referenzfluid harte, assoziierende Kugeln zu betrachten, wobei vier Assoziationsstellen berücksichtigt werden [55]. Dieser störungstheoretische Ansatz [55] bildet die Grundlage der ARPC-SAFT EoS [48], welche Marshall [48] entwickelte, um die theoretische Grundlage der tetraedrischen Strukturen der APT EoS [55] auch innerhalb der etablierten PC-SAFT EoS [34,35] anzuwenden. Für die ARPC-SAFT EoS [48] dienen für das Referenzfluid somit die harten, assoziierenden Ketten. Die ARPC-SAFT EoS kann ebenfalls sowohl die Flüssigdichte, den Dampfdruck, den zweiten Virialkoeffizienten und das Minimum der isobaren Wärmekapazität von Wasser gut beschreiben [48]. ARPC-SAFT [48] verwendet als Reinstoffparameter für Wasser die Segmentzahl m_i , den Segmentdurchmesser σ_i die Dispersionsenergie ε_i , wobei für den Assoziationsbeitrag neben der Assoziationsenergie $\varepsilon^{A_i B_i}$ die Parameter r_c , dem kritischen Abstand für Assoziation, und θ_i , dem Orientierungswinkel für Assoziation, den klassischen Parameter $k^{A_i B_i}$ des Assoziationsvolumens ersetzen. In ARPC-SAFT [48] wird weiterhin auch ein polarer Beitrag [56] berücksichtigt, welcher die physikalische Größe des Dipolmoments von Wasser und dem anpassbaren Parameter x_p , dem Anteil der polaren Segmente verwendet.

2.1.1.2 Essigsäure

Essigsäure, ist eine organische Verbindung mit der Summenformel $C_2H_4O_2$. Sie gehört zur Gruppe der Carbonsäuren und zeichnet sich durch ihre Bedeutung in industriellen und biologischen Prozessen aus. Ein Essigsäuremolekül besitzt eine Carbonyl- und eine Hydroxylgruppe und bildet somit Wasserstoffbrücken aus. Essigsäure tendiert zur Dimerisierung in der flüssigen und in der Gasphase [57, 58]. Neben der Dimeren können auch Trimere oder Tetramere auftreten [57]. Dieses komplexe Assoziationsverhalten stellt die Modellierung der Essigsäure und ihrer Mischungen über Zustandsgleichungen vor Herausforderungen. Prinzipiell besitzt die Essigsäure zwei Assoziationsstellen, jeweils an der Hydroxyl- und an der Carbonylgruppe, die mit dem Assoziationsmodell 2B berücksichtigt werden [35]. Ribeiro et al. [49] untersuchen mehrere Parametersätze der sPC-SAFT [53] Zustandsgleichung unter Verwendung des 2B und 1A Assoziationsschemas und verglichen die Abweichung mehrerer thermodynamischer Größen. Sowohl für das 2B als auch das 1A Schema lassen sich Dampfdruckkurve und Flüssigdichte sehr gut wiedergeben. Die Festlegung des Assoziationsschemas beschreibt auch indirekt die Dimerisierung der Essigsäure. Hierbei besonders ist der hohe Anteil an Dimeren in der Gasphase. Diese Gegebenheit legt eine zusätzliche Berücksichtigung der Gasphasendichte in der Parametrisierung der EoS nahe. Für keine der für Essigsäure existierenden PC-SAFT Parametrisierungen, wurden die experimentellen Gasphasendichten in der Anpassung miteinbezogen.

2.1.1.3 1-Hexanol

1-Hexanol, mit der chemischen Formel $C_6H_{13}OH$, ist ein primärer Alkohol, der aus einer linearen Kohlenstoffkette mit sechs Kohlenstoffatomen und einer Hydroxylgruppe besteht. Aus thermodynamischer Sicht lassen sich dem Molekül zwei Assoziationsstellen an der Hydroxylgruppe zuordnen. Das 2B Assoziationsmodell mit der PC-SAFT EoS [35] liefert sehr gute Ergebnisse bei der Beschreibung der Flüssigdichte und der Dampfdruckkurve. Im Gegensatz zu Wasser und Essigsäure werden für 1-Hexanol nur vereinzelt alternativen Assoziationsmodelle, wie beispielsweise das 3B Schema [59] mit der SAFT-Variable Range (SAFT-VR) [60] EoS in der Literatur verwendet.

2.1.1.4 Hexylacetat

Hexylacetat, mit der Summenformel $C_8H_{16}O_2$, ist ein Ester, der aus der Reaktion von 1-Hexanol und Essigsäure synthetisiert werden kann. Das Molekül weist eine lineare Struktur auf, in der die Hexyl-Gruppe (C_6H_{13}) an das Carbonyl-C der Acetateinheit (C_2H_3O) gebunden ist. In der quaternären Mischung bildet Hexylacetat den Schwersieder mit einer Normalsiedetemperatur von etwa $158\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hexylacetat kann als unpolare Komponente betrachtet werden. Tihic et al. [50] bestimmten die Reinstoffparameter für die PC-SAFT Zustandsgleichung durch Anpassung an experimentelle Daten der Flüssigdichte und der Dampfdruckkurve. Kleiner und Sadowski [61] schlugen vor die induzierte Assoziation einzuführen. Die induzierte Assoziation kann für polare Moleküle, die selbst nicht assoziieren, aber in Mischung mit anderen Molekülen assoziieren können, betrachtet werden [62]. Somit lässt dieses Assoziationsmodell nur Kreuzassoziation in der Mischung mit anderen Komponenten zu, aber keine Eigenassoziation für den Stoff der zur induzierten Assoziation fähig ist. Kleiner und Sadowski [61] zeigten, dass dieser Ansatz zur Beschreibung des Phasengleichgewichts von Ethylacetat + Wasser zu einer geringfügigen Verbesserung führt. Dieser Ansatz wurde auch für Hexylacetat in der Literatur verwendet [63]. Mit steigender Kettenlänge des Acetats nimmt der polare Charakter ab, sodass die induzierte Assoziation von Hexylacetat keinen Einfluss haben dürfte.

2.1.2 Binäre Mischungen

Die Verwendung der PC-SAFT Zustandsgleichung für Mischungen erfordert einen binären Wechselwirkungsparameter, k_{ij} , für die Berechnung der dispersiven Wechselwirkungen. Dieser Parameter kann von der Temperatur abhängen. Die Tabelle 2 gibt einen Überblick über die in der Literatur [6,46,49,63,64,65] vorhandenen binären Wechselwirkungsparameter für die hier untersuchten binären Mischungen.

Tabelle 2:

Anwendung der PC-SAFT Zustandsgleichung auf die binären Subsysteme.

Komponente 1	Komponente 2	k_{ij} gefittet an	Quelle
Essigsäure (2B)	Wasser (2B)	VLE-binär	[46,49*,62,64]
Essigsäure (2B)	Wasser (3B)	VLE-binär	[46, 49*]
Essigsäure (2B)	Wasser (4C)	VLE-binär	[46,49*]
Essigsäure (1A)	Wasser (2B)	VLE-binär	[46,49*]
Essigsäure (1A)	Wasser (3B)	VLE-binär	[46, 49*]
Essigsäure (1A)	Wasser (4C)	VLE-binär	[46, 49*]
1-Hexanol (2B)	Wasser (2B)	LLE-binär	[6,65]
1-Hexanol (2B)	Wasser (4C)	LLE-binär	[6]
1-Hexanol (2B)	Essigsäure (2B)	LLE-ternär	[63]
Hexylacetat	Wasser (2B)	LLE-binär	[63]
Hexylacetat	Essigsäure (2B)	LLE-ternär	[63]
Hexylacetat	1-Hexanol (2B)	VLE-binär	[63]

*Verwendung der sPC-SAFT EoS [53].

2.1.2.1 Wasser – Essigsäure

Insbesondere das Gemisch aus Wasser und Essigsäure stellt sich für die chemische Industrie als sehr interessant dar. Essigsäure ist ein vielseitiges Lösungsmittel und Ausgangsstoff für die Herstellung zahlreicher Chemikalien wie beispielsweise Acetate oder Kunststoffe. In wässriger Lösung verhält sich Essigsäure als schwache Säure. Die Mischung Essigsäure + Wasser zeigt ein komplexes Assoziationsverhalten, bestehend aus der Selbstassoziation der beiden Stoffe und der Kreuzassoziation.

Für die PC-SAFT oder die CPA-Zustandsgleichungen ergeben sich durchschnittliche große binäre Wechselwirkungsparameter $0,05 < |k_{ij}| < 0,25$, unabhängig von dem verwendeten Assoziationsschemata für Wasser oder für Essigsäure [49,64]. Ribeiro et al. [49] untersuchen den Einfluss des Assoziationsschemas innerhalb der sPC-SAFT EoS auf das Flüssig-Dampf-Gleichgewicht (VLE) der binären Mischung Wasser und Essigsäure. Dabei wurde Wasser mit den 2B-, 3B- und 4C-Assoziationsschemata und Essigsäure mit dem 1A- und 2B-Assoziationsschemata beschrieben [49]. Unabhängig vom gewählten Assoziationsschema konnten die isobaren und isothermen VLE-Daten mittels der PC-SAFT nur bedingt zufriedenstellend beschrieben werden. Sowohl Ribeiro et al. [49] auch Yushu et al. [64] zeigten, dass der binäre Wechselwirkungsparameter von der Temperatur abhängt.

2.1.2.2 Wasser – 1-Hexanol

1-Hexanol bildet mit Wasser neben dem VLE eine Mischungslücke aus. Schmitt und Hasse [10] verwendeten das NRTL-Modell [14] und passten die Modellparameter an das experimentelle LLE an. Mit diesem Parametersatz konnte auch das VLE sehr gut beschrieben werden [10]. Veith et al. [65] verwendeten die Reinstoffparameter für 1-Hexanol von Groß und Sadowski [35] und die für Wasser von Cameretti und Sadowski [51] und berechneten die Mischungslücke, wobei ein linear temperaturabhängiger binärer Wechselwirkungsparameter verwendet wurde. Danzer und Enders [6] nutzten zum einen das NRTL-Modell und zum anderen die PC-SAFT Zustandsgleichung zur Beschreibung der binären Mischungslücke von 1-Hexanol und Wasser bei 1,013 bar. Dabei verwendeten Danzer und Enders [6] dieselben Reinstoffparameter für 1-Hexanol [35], aber für Wasser einmal das 2B-

Assoziationsmodell [35] und einmal das 4C Assoziationsmodell [47]. Für die Berechnung der Mischungslücke mit der PC-SAFT EoS war in beiden Fällen ein quadratisch temperaturabhängiger Wechselwirkungsparameter notwendig [6]. Bei der Beschreibung mit PC-SAFT ist vor allem die wasserarme Phase nur mit einer quadratischen Temperaturabhängigkeit von k_{ij} gut beschreibbar, wobei hier das 2B Assoziationsschema von Wasser den Verlauf der Mischungslücke qualitativ besser wiedergeben kann als das 4C Assoziationsschema [6].

2.1.2.3 Wasser – Hexylacetat

Die binäre Mischung Wasser und Hexylacetat bildet ebenfalls eine breite Mischungslücke aus, wobei die Temperatur kaum einen Einfluss auf den Verlauf der Mischungslücke hat [10]. Die Hexylacetatkonzentration im Wasser bleibt nahezu konstant, während der Wassergehalt in der organischen Phase mit steigender Temperatur leicht zunimmt [10]. Die Modellierung der breiten Mischungslücke [6,10] gelang mit dem NRTL-Modell [14] in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Modellierung basierend auf PC-SAFT [6,63] erfolgte mittels unterschiedlicher Beschreibung der Reinstoffe. Ascani et al. [63] verwendeten für Wasser das 2B Assoziationsschema und einen temperaturabhängigen Segmentdurchmesser σ_i [51]. Für Hexylacetat wurde eine induzierte Assoziation [61] angenommen und für den binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} eine lineare Temperaturabhängigkeit. Danzer und Enders [6] verwendeten für Wasser das Assoziationsschema 2B und vernachlässigten die induzierte Assoziation von Hexylacetat. Der binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} hängt linear von der Temperatur ab [6]. Danzer und Enders [6] zeigten, dass das NRTL-Modell [14] die experimentellen Daten [10,66] besser beschreibt als die PC-SAFT EoS.

2.1.2.4 Essigsäure – 1-Hexanol

Essigsäure und 1-Hexanol sind vollständig mischbar. Ascani et al. [63] passte den binären temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter für die PC-SAFT Gleichung an das ternäre LLE der Mischung 1-Hexanol-Wasser-Essigsäure an, wobei sowohl 1-Hexanol als auch Essigsäure mit zwei Assoziationsstellen betrachtet wurde und die Reinstoffparameter der Literatur [35] entnommen wurden.

2.1.2.5 Essigsäure – Hexylacetat

Die binäre Mischung von Essigsäure und Hexylacetat ist homogen mischbar. Ascani et al. [63] bestimmten den linear temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameter, k_{ij} , für die PC-SAFT EOS anhand des experimentellen Entmischungsgleichgewichtes der ternären Mischung Essigsäure + Hexylacetat + Wasser aus der Literatur [10]. Die Reinstoffparameter für Essigsäure mit zwei Assoziationsstellen wurden der Literatur [35] entnommen. Für Hexylacetat wurde die induzierte Assoziation [61] berücksichtigt und die Reinstoffparameter der Literatur [62,50] entnommen.

2.1.2.6 1-Hexanol – Hexylacetat

Hexanol und Hexylacetat ist homogen mischbar. Ascani et al. [63] bestimmten den temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameter, k_{ij} , anhand experimenteller VLE-Daten [10].

2.1.3 Ternäre Mischungen

Die Entmischungsgleichgewichte der folgenden ternären Mischungen Wasser + Hexanol + Hexylacetat, Wasser + Essigsäure + Hexylacetat, Hexanol + Essigsäure + Wasser wurde von Ascani et al. [63] mittels der PC-SAFT Eos berechnet. Ascani et al. [63] führten jedoch keinen detaillierten Vergleich mit experimentellen Daten aus der Literatur [10,67] durch. Die Mischung Hexanol + Essigsäure + Hexylacetat ist homogen mischbar. Mittels des NRTL-Modell [14] wurden von Schmitt und Hasse [10] und von Danzer und Enders [6] LLE Rechnungen durchgeführt, wobei die Berechnungen sehr gut mit den experimentellen Daten [5,10,66,68,69,70] übereinstimmen. VLE-Berechnungen wurden bisher noch nicht durchgeführt.

2.1.4 Quaternär System

Das Entmischungsgleichgewicht der quaternären Mischung wurde sowohl mit dem NRTL-Modell [14] von Schmitt und Hasse [10] und Danzer und Enders [8] in sehr guter Übereinstimmung mit experimentellen Daten [12] berechnet. Schmitt und Hasse [10] berechneten ebenfalls das VLE mit dem NRTL-Modell [14] und der Annahme einer idealen Gasphase, wobei eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [12] erzielt werden konnte. Ascani et al. [63] berechneten mittels PC-SAFT Zustandsgleichung ebenfalls die Entmischungsgleichgewichte. Das VLE wurde bisher noch nicht mit einer Zustandsgleichung berechnet.

2.2 Grenzflächen

Ein Modellansatz zur Beschreibung der Stoffübertragung zwischen zwei koexistierenden Phasen, wie zum Beispiel zwischen Gas und Flüssigkeit in einer Destillations- oder Absorptionskolonne, stellt die Zwei-Film-Theorie [71] dar. Die Theorie [71] besagt, dass in Systemen mit zwei Phasen, der Stofftransport durch zwei Filme erfolgt: einen Gasfilm und einen Flüssigkeitsfilm. Diese Filme sind dünn und liegen direkt an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Im Fall einer Absorptionskolonne beispielsweise tritt das Gas in Kontakt mit der Flüssigkeit, und der zu absorbierender Stoff diffundiert durch den Gasfilm von der Gasphase zur Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Dort erfolgt dann die Absorption in den Flüssigkeitsfilm, wo der Stoff in die Flüssigphase übergeht. Umgekehrt kann sich ein Stoff aus der Flüssigphase in den Gasfilm und dann in die Gasphase bewegen. Die Zwei-Film-Theorie berücksichtigt die Geschwindigkeiten der Stofftransportprozesse in beiden Filmen durch Widerstände, die diesen Transport behindern können. Dies ist beispielsweise der Diffusionswiderstand oder der Widerstand durch die Phasengrenzflächen. Sowohl der Gasfilm als auch der Flüssigfilm werden als laminar durchströmt angenommen. Die Diffusion findet nach dem Fick'schen Gesetz statt und die Konzentration des gelösten Stoffes verläuft linear in beiden Phasen. Diese vereinfachenden Annahmen ergeben eine Unstetigkeit an der Grenzschicht zwischen den beiden laminaren Filmen. Eine Anreicherung eines gelösten Stoffes ist somit ausgeschlossen. Die Zwei-Film Theorie [71] findet eine häufige Anwendung in der chemischen Industrie.

Eine andere Methode zur Beschreibung von Grenzflächen ist die klassische Dichtefunktionaltheorie (DFT) [72], welche numerisch sehr aufwendig ist, jedoch keine Anpassung eines zusätzlichen Parameters benötigt. Die Dichtegradiententheorie (DGT) [73,74] beschreibt eine Approximation der Dichtefunktionale in der DFT mittels einer Taylorreihenentwicklung, wobei hierfür ein neuer Parameter, der Einflussparameters κ_i der DGT, eingeführt wird. Für einen Reinstoff wird in der DGT nach Cahn und Hilliard [73] dieser praktisch an einen Wert für die Oberflächenspannung bei einer Temperatur angepasst. Poser und Sanchez [74] erweiterten die DGT für binäre Stoffsysteme, wobei im Falle von Mischungen der Einflussparameter der Mischung mittels Mischungsregeln bestimmt wird. Der Vorteil der DGT gegenüber der DFT ist der deutlich reduzierte

numerische Aufwand, wobei quantitativ vernachlässigbare Unterschiede in der Berechnung der Oberflächenspannung und der Partialdichteprofile in der Oberfläche auftreten [75]. Die DGT muss mit einer geeigneten Zustandsgleichung kombiniert werden. Für Phasengleichgewichtsberechnungen von inkompressiblen Mischungen ist die Verwendung von G^E -Modellen möglich, jedoch liefern G^E -Modelle keinen Zugang zur Dichte. Für inkompressive Mischungen sind die Konzentrationsverläufe innerhalb der Grenzschicht von Interesse, da sie Aufschluss über die Anreicherung von Stoffen in der Grenzschicht geben. Bei Verwendung von G^E -Modellen können diese Konzentrationsverläufe mit der iDGT [13] berechnet werden.

Deutlich aufwendiger sind molekulare Simulationen, welche eine Detailgenauigkeit auf molekularer Ebenen liefern können [z.B. 76,77,78,79]. Molekulare Simulationen beruhen auf angenommenen Kraftfeldern und lösen die Bewegungsgleichungen der klassischen Mechanik. Während der Simulationen werden die Trajektorien der Moleküle als Funktion der Zeit berechnet. Im Gleichgewichtszustand können dann anhand der Trajektorien mittels der statistischen Physik die thermodynamischen Eigenschaften berechnet werden [76]. Es konnte gezeigt werden, dass die mit der molekularen Simulation und der DGT berechneten Dichteprofile im VLE von binären und ternären Mischungen sehr gut übereinstimmen [80,81]. Bisher wurde die molekulare Simulation noch nicht auf reagierende Mischungen angewendet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die DGT eingesetzt.

Grenzflächeneigenschaften für die hier untersuchten Mischungen wurden in der Literatur [5,6,8,6] bezüglich des Entmischungsgleichgewichtes mittels der iDGT berechnet [13]. Ausgehend vom Entmischungsgleichgewicht wurden auch zeitabhängige Grenzflächeneigenschaften aufgrund einer chemischen Reaktion, die ohne Katalyse nur sehr langsam abläuft, betrachtet. Dabei wurde eine exzellente Übereinstimmung mit experimentellen Grenzflächenspannungen erreicht. Bezuglich des VLEs wurden bisher nur die reinen Stoffe betrachtet. Niño-Amézquita et al. [47] zeigten, dass die Oberflächenspannung von reinem Wasser unter Verwendung des 4C Assoziationsschema deutlich besser gelingt als bei Verwendung der 2B oder 3B Assoziationsschemata. Für 1-Hexanol und für Hexylacetat wurden in der Literatur [6] bereits Oberflächenspannungen als Funktion der Temperatur berechnet und der

sogenannte Einflussparameter bestimmt. Die Berechnung der Oberflächeneigenschaften von den hier betrachteten Mischungen steht noch aus.

2.3 Das Reaktivsystem der Hexylacetatsynthese

Hexylacetat (HexAc) wird, mit Wasser (H_2O) als Nebenprodukt, durch die Reaktion von 1-Hexanol (HexOH) und Essigsäure (HOAc) gebildet. Es ergibt sich die Reaktionsgleichung der Hauptreaktion:



Diese Reaktion ist eine typische säurekatalysierte, gleichgewichtslimitierte Veresterung. Da Hexylacetat als Schwersieder und Wasser als Leichtsieder im quaternären System vorliegen, können sie kontinuierlich aus der Reaktionszone in einer Reaktivdestillationskolonne abgetrennt werden, so dass hohe Umsätze erzielt werden können. Pöpken et al. [82] untersuchten die Hauptreaktion der Methylacetatsynthese mit den Edukten Methanol (MeOH) und Essigsäure und den Produkten Methylacetat (MeAc) und H_2O . Für die ebenfalls durch die Essigsäure autokatalysierte Veresterungsreaktion wurde folgende Reaktionskinetik aufgestellt [82]:

$$r_i = \frac{1}{\nu_i} \frac{dx_i}{dt} = a_{HOAc}^\alpha (k_1(T)a_{HOAc} a_{MeOH} - k_2(T)a_{MeAc}a_{H_2O}) \quad (2)$$

Dabei beschreibt r_i die Reaktionsgeschwindigkeit, ν_i den stöchiometrischen Koeffizienten des Stoffes i , k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskoeffizienten der Hin- und Rückreaktion, und a_i die Aktivitäten der Reaktanten. Der Exponent α beschreibt die Reaktionsordnung und kann den Wert $\alpha = 1$ oder $\alpha = 0,5$ annehmen [82]. Geht man von einer Katalyse mittels undissoziierter Essigsäure aus, $\alpha = 1$, entspricht dies formal einer trimolekularen Reaktion von zwei Molekülen Essigsäure mit einem Molekül Methanol für die Veresterungsreaktion, und eine Reaktion eines Moleküls Methylacetat, Wasser und Essigsäure für die Rückreaktion. Wenn man andererseits davon ausgeht, dass die Katalyse über solvatisierte Protonen erfolgt und die Dissoziation der Essigsäure durch die Brønsted-Gleichgewichtskonstante beschrieben werden kann, dann ergibt sich für a_{HOAc}^α mit $\alpha = 0,5$ eine Abhängigkeit der Reaktionskinetik mit dem Anteil an solvatisierten Protonen $x_{H_3O^+} \approx \sqrt{a_{HOAc}}$. Ebenfalls ergibt sich ein reduzierter Ansatz einer bimolekularen Reaktionskinetik mit $\alpha = 0$.

Die Reaktionskinetik aus der Literatur [82] wurde zum einen von Schmitt und Hasse [11] unter Verwendung von $\alpha = 1$ und von Danzer et al. [8] mit $\alpha = 0,5$ (Gl. (2)) auf die Hexylacetatsynthese angewendet. Im chemischen Gleichgewicht gilt $r_i = 0$ und es ergibt sich der Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstanten $K(T)$ und den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 der Hin- und Rückreaktion unabhängig der Reaktionskinetik:

$$K(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \frac{a_{HexAc} a_{H_2O}}{a_{HexOH} a_{HOAc}}. \quad (3)$$

Die Gleichgewichtskonstante $K(T)$ der Gl. (3) lässt sich alternativ über die integrierte Form der van't Hoff-Gleichung formulieren:

$$K(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_R g^+}{RT}\right) = \prod_i a_i^{v_i} \quad (4)$$

wobei die freie Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R g^+$ sich aus der Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R h^+$ und der Standardreaktionsentropie $\Delta_R s^+$ zusammensetzt:

$$\Delta_R g^+ = \Delta_R h^+(T, P) - T \Delta_R s^+(T, P). \quad (5)$$

Für die Bestimmung der Standbildungsenthalpie, $\Delta_B h_{0i}^+(T, P)$ und Standardbildungsentropie $\Delta_B s_{0i}^+(T, P)$ bei Reaktionsbedingungen gilt:

$$\Delta_B h_{0i}^+(T, P) = \Delta_B h_{0i}^+(T^+, P^+) + \int_{T^+}^T c_{p,i} dT + \int_{P^+}^P \left[v_i - T \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (6)$$

$$s_{0i}^+(T, P) = s_{0i}^+(T^+, P^+) + \int_{T^+}^T \frac{c_{p,i}}{T} dT + \int_{P^+}^P - \left(\frac{\partial v_i}{\partial T} \right)_P dP \quad (7)$$

Unter Vernachlässigung der Druckabhängigkeit in den Gln. (6) und (7) berechneten Schmitt und Hasse [11] aus tabellierten Daten [83,84,85] die Standardbildungsenthalpien $\Delta_B h_{0i}^+(T)$ und die Standardbildungsentropien $s_{0i}^+(T)$. Die Standardreaktionsenthalpie, $\Delta_R h^+$, und die Standardreaktionsentropie, $\Delta_R s^+$, ergibt sich aus:

$$\Delta_R h^+ = \sum_{i=1}^4 \nu_i \Delta_B h_{0i}^+ \quad (8)$$

$$\Delta_R s^+ = \sum_{i=1}^4 \nu_i \Delta_B s_{0i}^+ \quad (9)$$

wobei, ν_i der stöchiometrische Koeffizient entsprechend der Reaktionsgleichung (Gl.(2)) ist. Einsetzen dieser Größen in die Gl. (5) führt zur freien Standardreaktionsenthalpie und mittels der Gl. (4) zur Gleichgewichtskonstanten $K(T)$. Des Weiteren wurde die Gleichgewichtskonstante anhand experimenteller Daten der Zusammensetzung im Reaktionsgleichgewicht mit einem G^E -Modell (NRTL [14]) zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten bestimmt [11]. Unter der Voraussetzung, dass die Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R h^+$ im betrachteten Temperaturbereich konstant ist, wurde zusätzlich die integrierte Form der van't Hoff Gleichung verwendet:

$$\ln K(T) = a + \frac{b}{T} \quad \text{mit } a = \ln K(T^*) + \frac{\Delta_R h^+}{RT^*} \quad \text{und } b = -\frac{\Delta_R h^+}{R}, \quad (10)$$

wobei $K(T)$ mittels Anpassung der Parameter a und b an experimentelle Daten der Zusammensetzungen im Reaktionsgleichgewicht der heterogenkatalysierten Reaktion bestimmt wurde [11]. Schmitt und Hasse [11] zeigten hiermit, dass die Bestimmung von $K(T)$ aus thermodynamischen Standarddaten nach den Gln. (6) und (7) zu einer umgekehrten Temperaturabhängigkeit, wie die Bestimmung mittels der Gl. (10) führt. Demnach verschiebt sich mit steigender Temperatur das Reaktionsgleichgewicht nach Gl. (10) in Richtung der Produkte, während die aus Standarddaten bestimmte Gleichgewichtskonstante $K(T)$ eine Verschiebung in Richtung der Edukte vorhersagt. Es wurde erstens festgestellt [11], dass die aus Standarddaten bestimmte Gleichgewichtskonstante und ihre Abhängigkeit von der Temperatur fehlerhaft ist. Es wurde zweitens ebenfalls eine Abhängigkeit der Startzusammensetzung des Reaktionsgemisches festgestellt [11], welche aus thermodynamischer Sicht nicht vorhanden sein dürfte. Schmitt und Hasse [11] schlussfolgern drittens eine unzureichend genaue Beschreibung der Aktivitäten in der Reaktionskinetik über das NRTL-Modell. Danzer und Enders [8] verwendeten jedoch die alternative Formulierung der Reaktionskinetik unter Berücksichtigung der solvatisierten Protonen (Gl. (2)). Des

Weiteren schlugen Danzer und Enders [8] vor, die Reaktionsgleichgewichtskonstante anhand der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion zu bestimmen. Den Aktivitätskoeffizienten der Kationen wird vereinfachend mit dem Wert 1 angenommen, wobei die Konzentration $x_{H_3O^+}$ über die Dissoziationskonstante $pK_S = 4,75$ von Essigsäure in reinem Wasser bei 25 °C [86] bestimmt wird [8]. Danzer und Enders [8] kommen ebenfalls zu den zuvor genannten drei Entschlüssen von Schmitt und Hasse [11].

3 THEORIE & MODELLIERUNG

Dieses Kapitel beinhaltet die Methoden, welche grundlegend für das Verständnis von Oberflächeneigenschaften und der Bestimmung der Zeitabhängigkeit sind. Die Ermittlung dieser Größen erfordert den Einsatz fortgeschrittener numerischer Methoden, die eine effiziente Berechnung ermöglichen. Den Kern der verwendeten Modelle bilden in dieser Dissertation die PC-SAFT [34,35] und ARPC-SAFT [48] EoS sowie die Dichtegradiententheorie [73,74].

3.1 Verwendete Modelle

3.1.1 PC-SAFT

PC-SAFT [34,35] ist eine Zustandsgleichung aus der Familie der SAFT-Modelle, welche die Berechnung der residuellen freien Energie von Reinstoffen und Mischungen erlaubt. Die freie Energie A eines Systems kann über die Summe der freien Energie eines idealen Gases A^{ideal} und der residuellen freien Energie A^{res} bestimmt werden:

$$A = A^{ideal} + A^{res} \quad (11)$$

Die residuelle freie Energie setzt sich in PC-SAFT [34] für unpolare Stoffe aus zwei Beiträgen zusammen:

$$A^{res} = A^{hc} + A^{disp}. \quad (12)$$

In reduzierten Größen mit:

$$a = \frac{A}{RT}. \quad (13)$$

ausgedrückt ergibt sich die residuelle freie Energie a^{res} mit:

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp}. \quad (14)$$

Dabei beschreibt a^{hc} den abstoßenden Beitrag von harten Ketten und a^{disp} die anziehenden dispersiven Wechselwirkungen. Diese beiden Beiträge werden für einen

reinen unpolaren Stoff, i , über drei anpassbare Parameter beschrieben: der Segmentzahl m_i den Segmentdurchmesser σ_i und die Dispersionsenergie ε_i . Der Beitrag der harten Ketten a^{hc} wird bei PC-SAFT nach Chapman et al. [31,32] beschrieben und berechnet sich für eine Mischung [34]:

$$a^{hc} = \bar{m}a^{hs} - \sum_{i=1}^N x_i (m_i - 1) \ln(g_{ij}^{hs}) \quad (15)$$

Die Größe a^{hs} ist der harte Kugelbeitrag zur freien Energie und g_{ij}^{hs} die Radialverteilungsfunktion zwischen Molekül i und j , wobei \bar{m} die arithmetische Mischungsgröße der Reinstoffparameter m_i ist. Zur Berechnung des Gesamtbeitrages a^{hc} ersetzt zur Bestimmung von g_{ij}^{hs} der temperaturabhängige Segmentdurchmesser d_i den temperaturunabhängigen Segmentdurchmesser σ_i [34]:

$$d_i = \sigma_i \left[1 - 0.12 \exp\left(-3 \frac{\varepsilon_i}{kT}\right) \right] \quad (16)$$

wobei k die Boltzmann-Konstante ist. Der Dispersionsbeitrag wird basierend auf der Barker und Henderson Störungstheorie zweiter Ordnung [87,88] formuliert, wobei sich der Dispersionsbeitrag a^{disp} in zwei Beiträge a_1 und a_2 aufteilen lässt [34]:

$$a^{disp} = a_1 + a_2 \quad (17)$$

Für PC-SAFT [34] ergibt sich für den Dispersionsbeitrag harter Ketten:

$$a^{disp} = -2\pi\rho I_1 \overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho C_1 I_2 \overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (18)$$

mit

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right) \sigma_{ij}^3 \quad (19)$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j m_i m_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right)^2 \sigma_{ij}^3 \quad (20)$$

wobei I_1 und I_2 Integrale der Radialverteilungsfunktion harter Ketten des Dispersionsbeitrages darstellen und mit den universellen PC-SAFT Parametern bestimmt

werden [34]. C_1 in der Gl. (18) ist eine zusammengefasste Größe, welche die Abhängigkeit der Kompressibilität enthält [34]. Die Reinstoff Parameter m_i , σ_i und ε_i können für einen unpolaren Stoff festgelegt werden, indem sie in der Regel an experimentelle Dampfdruck- und Flüssigdichtedaten angepasst werden. Für die Berechnung von Mischungen werden die konventionellen Mischungsregeln für den Segmentdurchmesser σ_{ij} (21) und der Dispersionsenergie ε_{ij} (22) verwendet:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (21)$$

$$\varepsilon_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \quad (22)$$

Der Mischungsparameter ε_{ij} kann dabei korrigiert werden, indem der binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} an binäre VLE- oder LLE-Messdaten angepasst wird.

PC-SAFT ist additiv für Beiträge der freien Energie aufgebaut (Gl.(14)) und lässt sich somit mit anderen Beiträgen zur freien Energie erweitern. Gross und Sadowski [35] erweiterten für assoziierende Stoffe die PC-SAFT um einen Assoziationsbeitrag a^{as} :

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} + a^{as} \quad (23)$$

wobei sich a^{as} nach Huang und Radosz [52] berechnet.

$$a^{as} = \sum_{i=1}^N x_i \sum_{A_i=1}^{N_{as}} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (24)$$

Die Größe X^{A_i} stellt dabei den freien Molenbruch der Assoziationsstelle A_i an einer Komponente i dar. Dabei muss zur Modellierung eines Stoffes die Anzahl der Assoziationsstellen, beziehungsweise ein Assoziationsschema zur Berechnung von X^{A_i} gewählt werden [52]:

$$X^{A_i} = \left(1 + \rho \sum_{i=1}^N x_i \sum_{B_i=1}^{N_{as}} X^{B_i} \Delta^{A_i B_i} \right)^{-1} \quad (25)$$

Die Berechnung der Assoziationsstärke $\Delta^{A_i B_i}$ erfolgt mit zwei stoffspezifischen Parametern: Der Assoziationsenergie $\varepsilon^{A_i B_i}$ und dem Assoziationsvolumens $\kappa^{A_i B_i}$. Für die Selbstassoziation zwischen den Stellen A_i an B_i ergibt sich [52]:

$$\Delta^{A_i B_i} = g_{ij}^{hs} \kappa^{A_i B_i} \sigma_{ij}^3 \left(\exp \left(\frac{\varepsilon^{A_i B_i}}{kT} \right) - 1 \right) \quad (26)$$

Um Kreuzassoziation zwischen zwei assoziierende Komponenten i und j zu berücksichtigen müssen Mischungsregeln [89] festgelegt werden:

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j}) \quad (27)$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)} \right)^3 \quad (28)$$

Neben dem Assoziationsbeitrag ist auch beispielsweise ein Beitrag zu Berücksichtigung von Dipol-oder Quadrupolwechselwirkungen möglich [38-40]:

$$a^{res} = a^{hc} + a^{disp} + \dots + a^{dipol} \quad (29)$$

Die Bestimmung von a^{dipol} kann nach unterschiedlichen Ansätzen erfolgen. Nach Gross und Vrabec [39] entweder nur mittels des experimentell zugänglichen Dipolmoments μ_i^{dipol} , oder nach Jorg und Chapman [38] mit noch einem zusätzlich anpassbaren Parameter des polaren Anteils x_p . In dieser Arbeit wird der polare Term nur bei der Beschreibung von Wasser über ARPC-SAFT [48] verwendet.

3.1.2 ARPC-SAFT

Die Zustandsgleichung ARPC-SAFT basiert auf PC-SAFT und kann sowohl Wasser als Reinstoff als auch Mischungen mit Wasser beschreiben. Bei der Abwesenheit von Wasser reduzieren sich die ARPC-SAFT Gleichungen [48] auf die von PC-SAFT [34]. Für die Berechnung der freien Energie von Wasser $a^{res,w}$ ergibt sich für ARPC-SAFT [48]:

$$a^{res,w} = a^{hc} + a^{disp,w} + a^{assoc,w} + a^{polar} \quad (30)$$

Die Referenz des harten Kettenterms a^{hc} bleibt aus PC-SAFT erhalten, während sich für den dispersiven Beitrag ein neuer Term $a^{disp,w}$ ergibt, welcher durch den Assoziationsterm $a^{assoc,w}$ beeinflusst wird. Der Polarterm a^{polar} berechnet sich nach Jorg und Chapman [38] und wird zur Beschreibung von Wasser mitberücksichtigt. Eine weitere Änderung für den Fall von Wasser ist die Annahme eines temperaturunabhängigen Segmentdurchmessers [48]. Bei ARPC-SAFT wird somit in allen Beiträgen zur freien Energie Wasser nur mit dem Hartkugeldurchmesser σ_w beschrieben:

$$d_w = \sigma_w. \quad (31)$$

Der Assoziationsterm $a^{assoc,w}$ in der Gl. (30) wird mittels des 4C Assoziationsschemas (Abbildung 1) beschrieben, wobei der Parameter des Assoziationsvolumens $\kappa^{A_w B_w}$ durch die Parameter des Bindungswinkels θ_w und dem zur Assoziation notwendigen kritischen Abstand r_c ersetzt wird. Die freie Energie $a^{assoc,w}$ in der Gl. (30) wird mit Gl. (24) berechnet, wobei für reines Wasser mit vier Assoziationsstellen für den freien Molenbruch X^{A_w} gilt [48]:

$$X^{A_w} = \left(1 + 4\pi \rho P^{A_w B_w} \sigma_w^3 f^{A_w B_w} I_{hs}^{W,W} X^{A_w} \right)^{-1} \quad (32)$$

Die Gl. (32) ersetzt für Wasser die Berechnungsvorschrift für den freien Molbruch (Gl. (25)). Für das Potenzial zwischen zwei Assoziationsstellen werden „conical square well“-Assoziationsstellen [33] angenommen. Dabei ist $P^{A_w B_w}$ in der Gl. (32) die Wahrscheinlichkeit, dass die Assoziationsstelle A_w mit Donatoreigenschaften und die Assoziationsstelle B_w mit Akzeptoreigenschaften für eine Assoziation richtig zueinander orientiert sind:

$$P^{A_w B_w} = \frac{(1 - \cos \theta_{A_w})^2}{4} = \frac{(1 - \cos \theta_{B_w})^2}{4} \quad (33)$$

Die Gl. (33) enthält die Annahme, dass entsprechend des 4C Assoziationsschemas [52] die beiden Bindungswinkel θ_{A_w} und θ_{B_w} gleich groß sind. Im Assoziationsschema 4C (Abbildung 1) existieren jeweils zwei Assoziationsstellen mit Donatoreigenschaften und mit Akzeptoreigenschaften. $f^{A_w B_w}$ in der Gl. (32) ist die Mayer-Funktion für die Assoziation zwischen einem Donator und einem Akzeptor:

$$f^{A_w B_w} = \exp\left(\frac{\varepsilon^{A_w B_w}}{kT}\right) - 1 \quad (34)$$

und $I_{hs}^{w,w}$ ist das Integral der Radialverteilungsfunktion harter Kugeln im Bindungsvolumen.

Bei ARPC-SAFT werden tetraedrisch angeordnete Wassermoleküle mit Hilfe eines vollständig assoziierten Fluids und harten Kugeln als Referenz beschrieben [48]. Dabei wird von einer tetraedrischen Anordnung der Wassermoleküle zueinander ausgegangen. Die Korrelationsfunktion $g_{tet}(x)$ eines teilweise tetraedrisch angeordneten Fluids, mit $x = r/\sigma_w$ und dem Abstand r zwischen zwei Molekülen, wird mit der Gl. (35) mittels des Integrals $I_{tet}(\lambda)$ über eine gesamte Potenzialreichweite λ in zwei Bereiche unterteilt: $\sigma_w < r < r_c$ und $r_c < r < \lambda$ [48].

$$I_{tet}(\lambda) = \int_1^{r_c/\sigma_w} x^2 g_{tet}(x) dx + \int_{r_c/\sigma_w}^{\lambda/\sigma_w} x^2 g_{tet}(x) dx \quad (35)$$

und

$$I_{tet}(\lambda) = \frac{1}{\pi \rho \sigma_w^3} + I_{hs}(\lambda) - I_{hs}(r_c). \quad (36)$$

Der erste Term der Gl. (36) [48] stellt die Lösung des Integrals für ein vollständig assoziiertes Fluid innerhalb der Schale $r < r_c$ dar. $I_{hs}(\lambda)$ beschreibt das harte Kugel Integral für die Obere Integrationsgrenze und $I_{hs}(r_c)$ die untere Integrationsgrenze für den kritischen Abstand r_c . Zur Bestimmung von $I_{hs}(r_c)$ wird eine polynomiale Anpassung [48]

an die Realfunktionslösung von Chang und Sandler [90,91] in Korrelation der Packungsdichte η , mit $0 < \eta < 0,74$, verwendet:

$$I_{hs}(r_c) = -6.008621\eta^4 + 3.339672\eta^3 - 0.077981\eta^2 + 0.823879\eta + 0.445403 \quad (37)$$

Die Koeffizienten des Polynoms sind in Abhängigkeit der zwei Reinstoffparameter beziehungsweise deren Verhältnis am Abstand $r = r_c/\sigma_w$ konstant. Für die Packungsdichte η gilt:

$$\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sum_i^N x_i m_i d_i^3. \quad (38)$$

Weiterhin ersetzen die Integrale I_1 und I_2 der PC-SAFT EoS [34] bei ARPC-SAFT den harten Kugel Beitrag $I_{hs}(\lambda)$. Es ergibt sich für die Gesamtbeiträge I_1^w und I_2^w [48]:

$$\begin{aligned} I_1^w &= I_1 + \chi_4 \left(\frac{1}{\pi \rho \sigma_w^3} - I_{hs}(r_c) \right) \\ I_2^w &= I_2 + \frac{\partial}{\partial \rho} \left[\rho \chi_4 \left(\frac{1}{\pi \rho \sigma_w^3} - I_{hs}(r_c) \right) \right] \end{aligned} \quad (39)$$

Die Tetraederstruktur kann nur realisiert werden, wenn alle vier Assoziationsstellen aktiv sind. Der freie Molenbruch X^{A_w} wird mit der Annahme von $I_{hs}^{w,w} = I_{hs}(r_c)$ in Gl. (32) verwendet um den Anteil an tetraedrisch angeordneten Molekülen χ_4 zu bestimmen [55]:

$$\chi_4 = (1 - X^{A_w})^4, \quad (40)$$

Der anziehende Beitrag $a^{disp,w}$ in einer Mischung mit Wasser berechnet sich für ARPC-SAFT [48] mit:

$$a^{disp,w} = a_1 + a_2, \quad (41)$$

und

$$a_1 = -2\pi\rho \bar{I}_1 \sum_i \sum_j \sigma_{ij}^3 m_i m_j x_i x_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_b T} \right), \quad (42)$$

$$a_2 = - \frac{\pi \rho \bar{m} \bar{I}_2 \sum_i \sum_j \sigma_{ij}^3 m_i m_j x_i x_j \left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_b T} \right)}{1 + \frac{\partial P_{hc}}{\partial \rho} \frac{k_b T}{\partial \rho}}.$$

Der mit der Gl. (40) berechnet Wert für χ_4 beeinflusst somit die Berechnung der reduzierten freien Energie der Dispersion. Die Integrale I_1 und I_2 der PC-SAFT EoS (Gl. (18)) erweitern sich für ARPC-SAFT in einer Mischung durch \bar{I}_1 beziehungsweise \bar{I}_2 [48]:

$$\begin{aligned} \bar{I}_1 &= \sum_i x_i I_1^k \\ \bar{I}_2 &= \sum_i x_i I_2^k \quad \text{mit } I_j^k = \begin{cases} I_j^w & \text{für } k = \text{Wasser} \\ I_j & \text{andernfalls} \end{cases} \end{aligned} \quad (43)$$

Die Parameter $\varepsilon^{A_i B_i}$ und $\kappa^{A_i B_i}$ der PC-SAFT EoS [35] bestimmen die Assoziationsstärke $\Delta^{A_i B_i}$ entsprechend der Gl. (26). Für die Berechnung der Kreuzassoziation von Wasser und einem Stoff i wird bei ARPC-SAFT die mit PC-SAFT gekoppelte Assoziationsstärke $\Delta^{A_w B_i}$ bestimmt [48]:

$$\Delta^{A_w B_i} = \sqrt{4\pi \sigma_w^3 P^{A_w B_w} I_{hs}(r_c) g_{hs}(\sigma_i) \sigma_i^3 \kappa^{A_i B_i}} \quad (44)$$

ARPC-SAFT führt zu einer verbesserten Beschreibung der Flüssigdichte und weiteren thermodynamischen Eigenschaften von Wasser [48]. Die acht Reinstoffparameter der EoS sind in der Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3:
ARPC-SAFT Parameter für Wasser.

m_i [-]	σ_i [\AA]	ε_i [K]	$\varepsilon_i^{A_i B_i}$ [K]	θ_i [$^\circ$]	r_c [\AA]	μ_i^{Dipol} [D]	$x_{p,i}$	Quelle
1,0	2,796	218,9	1795,27	38,70	3,71	1,85	0,641	[48]

3.1.3 Dichtegradiententheorie

Cahn und Hilliard [73] formulierten die Dichtegradiententheorie, wobei sie eine flache Grenzfläche zwischen zwei koexistierenden Phasen als inhomogenes System betrachteten. Unter Betrachtung eines Gradienten senkrecht zur Grenzfläche, der z -Koordinate, leiteten Cahn und Hilliard [73] einen theoretischen Ansatz zur Berechnung der freien Energie \bar{a} eines inhomogenen Systems (Gl. (45)) her, welches einen in z -Richtung räumlichen Gradienten einer intensiven skalaren Größe wie der Dichte $\nabla\rho$ oder der Zusammensetzung aufweist. Der Zustand im inhomogenen System wurde dabei mit einer Taylorreihenentwicklung um den Entwicklungspunkt $\bar{a}_0(\rho)$ ausgedrückt [73]:

$$\bar{a}(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho) = \bar{a}_0(\rho) + \left(\partial \frac{\partial \bar{a}}{\partial \nabla^2\rho} \right)_0 \nabla\rho^2 + \left(\partial \frac{\partial^2 \bar{a}}{\partial (\nabla\rho)^2} \right)_0 \partial(\nabla\rho)^2 \quad (45)$$

Am Entwicklungspunkt wird die freie Energie $\bar{a}_0(\rho)$ mit dem Bezugszustand eines homogenen Systems beschrieben. Zur Bestimmung einer analytischen Lösung der Gl. (45) wird in der Dichtegradiententheorie der Einflussparameter κ_i zur Beschreibung der lokalen freien Energie eines reinen Stoffes in der Grenzschicht, eingeführt [73]:

$$\bar{a}_0(\rho) = \kappa_i \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2. \quad (46)$$

Die Ausdrücke für die Oberflächenspannung Gl. (47) und für die Ortsauflösung der Oberfläche Gl. (48) eines reinen Stoffes ergeben sich nach Cahn und Hilliard [73] mit:

$$\sigma = \sqrt{2} \int_{\rho^V}^{\rho^L} \sqrt{\kappa \Delta\Omega} d\rho. \quad (47)$$

$$z - z_0 = 2 \int_{\frac{\rho^V+\rho^L}{2}}^{\rho^*} \sqrt{\frac{\kappa}{\Delta\Omega}} d\rho \quad (48)$$

wobei für das großkanonische Potenzial $\Delta\Omega$ gilt:

$$\Delta\Omega = \bar{a}_0(\rho)\rho + P^{LV} - \mu^{EQ}\rho. \quad (49)$$

Gl. (49) wird ausgewertet, indem die lokale Dichte $\rho(z)$ im Dichteraum zwischen ρ^V und ρ^L diskretisiert vorgegeben wird. Der Einflussparameter κ_i für einen reinen Stoff ist somit abhängig von der verwendeten EoS, beziehungsweise deren Parametrisierung. Der Einflussparameter κ_i ist ein stoffabhängiger anpassbarer Parameter. Die Bestimmung von κ_i geschieht über die Anpassung an experimentelle Daten der Reinstoffoberflächenspannung σ in Abhängigkeit der Temperatur T entlang der Dampfdruckkurve. Die Temperaturabhängigkeit von κ_i kann entweder vernachlässigt werden Gl. (50), oder auch als linear Gl. (51) beziehungsweise quadratisch abhängig Gl. (52) parametrisiert werden:

$$\kappa_i = \text{const.} \quad (50)$$

$$\kappa_i = \kappa_{i0} + \kappa_{i1}T \quad (51)$$

$$\kappa_i = \kappa_{i0} + \kappa_{i1}T + \kappa_{i2}T^2 \quad (52)$$

Die Cahn und Hilliard-Theorie [73] wurde von Poser und Sanchez [74] zur Anwendung auf Mischungen erweitert, Gln. (53) und (54):

$$\sigma = \sqrt{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa^* \Delta \Omega} d\rho_1 = \sqrt{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sqrt{\kappa^* \left(\bar{a}_0(\rho) \rho - \sum_i^{NC} \rho_i \mu_i^{EQ} + P^{LV} \right)} d\rho_1 \quad (53)$$

$$z - z_0 = \sqrt{2} \int_{\frac{\rho^V + \rho^L}{2}}^{\rho^*} \sqrt{\frac{\kappa^*}{\Delta \Omega}} d\rho_1 \quad (54)$$

Im Falle eines Reinstoffsystems reduzieren sich Gln. (53) und (54) auf den Formalismus nach [73]. Für die Berechnung von Mischungen wurde kein neuer anpassbarer Parameter eingeführt. Der Einflussparameter der Mischung κ^* beruht dabei nur auf den Reinstoffparametern κ_i . Nach Poser und Sanchez berechnet sich κ^* mit:

$$\kappa^* = \sum_i^{NC} \sum_j^{NC} \kappa_{ij} \left(\frac{d\rho_i}{d\rho_+} \right) \left(\frac{d\rho_j}{d\rho_+} \right) \quad (55)$$

κ_{ij} wird dabei über das geometrische Mittel aus den Reinstoffparametern κ_i bestimmt:

$$\kappa_{ij} = \sqrt{\kappa_i \kappa_j} \quad (56)$$

Die Partialdichten ρ_i sind für einen Zustand in der inhomogenen Oberfläche voneinander abhängig. Die Ableitungen der Dichten in Gl. (55) können für ein kleines Dichteinkrement in der Oberfläche mit

$$\left(\frac{d\rho_i}{d\rho_+} \right) \approx \left(\frac{\Delta\rho_i}{\Delta\rho_+} \right) \quad (57)$$

angenähert werden. Die gegenseitige Abhängigkeit der Partialdichten zur Berechnung des Dichteprofils $\rho_i(z)$ der Oberfläche in einem Mehrkomponentensystem ist in der Änderung des großkanonischen Potenzials entlang der Grenzschicht enthalten. Es resultiert ein nicht-lineares Gleichungssystem, welches durch die Vorgabe der Partialdichte ρ_+ eines Stoffes gelöst werden kann. Für ein binäres Stoffsystem ergibt sich nach Poser und Sanchez [74] dabei ein eindimensionales Gleichungssystem:

$$0 = \sqrt{\kappa_2} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \rho_1} \right)_{\rho_2} - \sqrt{\kappa_1} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \rho_2} \right)_{\rho_1} \quad (58)$$

Die Ableitungen des Großkanonischen Potenzials lassen sich an der Stelle z in der Oberfläche mit den chemischen Potenzialen μ_i ausdrücken.

$$\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \rho_i} \right)_{\rho_{i \neq j}} = (\mu_i^{EQ} - \mu_i(\rho)_z) = \Delta\mu_i(\rho)_z \quad (59)$$

Einsetzen der Gl. (59) in Gl. (58) liefert:

$$0 = \sqrt{\kappa_2} \Delta\mu_1(\rho)_z - \sqrt{\kappa_1} \Delta\mu_2(\rho)_z . \quad (60)$$

Die in der inhomogenen Phase vorliegende Dichte $(\rho)_z$ setzt sich zusammen aus den Partialdichten der Stoffe:

$$(\rho)_z = \sum_{i=1}^{NC} \rho_i \quad (61)$$

Die Partialdichte des Stoffes $i = 1$ wird beispielsweise linear diskretisiert zwischen den Partialdichten in der Bulkphase ρ_1^V und ρ_1^L vorgegeben. Die Partialdichte des anderen

Stoffes ist somit als Nullstelle von Gl. (60) bestimmbar. Die Bestimmung des chemischen Potenzials erfolgt dabei über die zuvor festgelegte Zustandsgleichung. In dieser Arbeit werden Mehrkomponentensystem von bis zu vier Stoffen modelliert, daher erweitert sich das Gleichungssystem der Gl. (60) für jeden weiteren Stoff $n > 2$ um eine Gleichung. Für ein n-Komponenten System ergibt sich;

$$\vec{0} = \begin{pmatrix} \sqrt{\kappa_2} & \sqrt{\kappa_1} & 0 & \cdots & 0 \\ \sqrt{\kappa_3} & 0 & \sqrt{\kappa_1} & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sqrt{\kappa_n} & 0 & 0 & \cdots & \sqrt{\kappa_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta\mu_1(z) \\ -\Delta\mu_2(z) \\ \vdots \\ -\Delta\mu_{n\neq i}(z) \end{pmatrix} \quad (62)$$

Die Festlegung der Bezugsdichte ρ_+ darf beim Berechnen der Dichteprofile nicht beliebig erfolgen. Im Falle einer Anreicherung eines Stoffes i in der Oberfläche, kann die Partialdichte ρ_i entlang der z -Achse in einer Oberfläche ein Maximum ausbilden. Um das Gleichungssystem (62) zu lösen, kann jedoch als Vorgabe nur ein Dichteprofil des Stoffes i mit monoton steigender beziehungsweise fallender Funktion zwischen den beiden Bulkphasengrößen ρ_i^V und ρ_i^L verwendet werden. Ist es bekannt, dass sich ein Stoff in einer gegebenen Mischung nicht anreichert, so kann dieser als Bezug für die Partialdichte ρ_+ verwendet werden. Im Kapitel 0 wird ein Ansatz zur Vorgabebestimmung von ρ_+ ohne Kenntnis über das Anreicherungsverhalten diskutiert. Sind die nicht ortsaufgelösten Dichteprofile aller in der Mischung vorliegenden Stoffe nach Lösen der Gl. (62) bestimmt, lässt sich die Oberflächenspannung mit Gl. (53) und die Ortsauflösung der Partialdichten mit Gl. (54) berechnen.

3.1.4 Oberflächen-/ Grenzschichtanreicherung

Mit der Dichtegradiententheorie [73,74] und Gl. (62) lassen sich die Dichteprofile von n -Komponentensystemen innerhalb einer Oberfläche in Abhängigkeit der Ortskoordinate z bestimmen. Die Dichteprofile geben Einsicht über mögliche Anreicherungen, beziehungsweise stofflichen Oberflächenexzessen. Ein Oberflächenexzess Γ_i eines Stoffes in einer gegebenen Mischung hängt dabei von den in der Oberfläche vorliegenden Konzentrationen x_i beziehungsweise den Partialdichten ρ_i ab. Um den Oberflächenexzess Γ_i eines Stoffes zu bestimmen können für ein binäres VLE-System nach Da Gama und Evans [92] die Partialdichten $\rho_i(z)$ beider Stoffe in Relation gesetzt werden:

$$C(z) = \frac{\rho_1(z)}{x_1^L} - \frac{\rho_2(z)}{x_2^L} \quad (63)$$

Die Größe $C(z)$ ist dabei ein Maß des lokal in der Oberfläche vorliegenden Stoffexzesses bezogen auf die beiden Konzentrationen x_1^L und x_2^L in der flüssigen Bulkphase. Unter der Annahme, dass die Bulkdichten der Gasphase ρ_i^V vernachlässigt werden können, erhält man durch Integration von $C(z)$ über die Ausdehnung der Oberfläche in z Richtung den Oberflächenexzess Γ_i des Stoffes i in Bezug auf den anderen vorliegenden Stoff [92]:

$$\Gamma_1 = -x_1 \int_{-\infty}^{\infty} C(z) dz \quad (64)$$

Nach Gl. (94) beträgt $C(z)$ an der Stelle der flüssigen Bulkphase den Wert Null, aber nimmt einen endlichen Wert sowohl in der Oberfläche als auch an der Gas-Bulkphase an. Um die Gasphase mitzuberücksichtigen verwenden Da Gama und Evans [92] den verallgemeinerten Ansatz der „Symmetrischen Trennfläche“:

$$\Gamma_1 = -\alpha_1 \int_{-\infty}^{\infty} \Delta C(z) dz . \quad (65)$$

Dabei lässt sich $\Delta C(z)$ mit den beiden Partialdichten ρ_i^L der flüssigen Bulkphase bestimmen:

$$\Delta C(z) = \frac{\rho_1(z) - \rho_1^L}{\alpha_1} - \frac{\rho_2(z) - \rho_2^L}{\alpha_2} \quad (66)$$

wobei für die symmetrisierten Konzentrationen α_i gilt:

$$\alpha_i = \frac{\rho_i^L - \rho_i^V}{\Delta\rho^{LV}} \quad (67)$$

mit

$$\Delta\rho^{LV} = (\rho_1^L + \rho_2^L) - (\rho_1^V + \rho_2^V). \quad (68)$$

In Kombination mit der DGT kann die Gl. (65) hiermit auf eine Oberfläche eines binären VLE angewandt werden. Wadewitz und Winkelmann [93] verwendeten ebenfalls den Ansatz der „Symmetrischen Trennfläche“ in Kombination mit der DFT zur Berechnung von Oberflächeneigenschaften realer binärer VLE-Systeme. Um den berechneten Oberflächenexzess Γ_i experimentell zu validieren, nutzten Wadewitz und Winkelmann [93] das Konzept der Gibbs'sche Trennfläche [94] (Abbildung 2). Dabei kann ein Oberflächenexzess Γ_i innerhalb der Oberfläche definiert werden, indem man annimmt, dass in einer planaren Oberfläche eines Mehrkomponentensystems mit der Anzahl NC an Stoffen, jeder Stoff i mit einer bestimmten Molanzahl n_i in der Oberfläche vorliegt.

Um den Oberflächenexzess Γ_i eines Gleichgewichtsystems zu formulieren, kann dies alternativ über die Änderung der freien Enthalpie dG^L beschrieben werden:

$$dG^L = -S^LdT + V^LdP + \sum_i^{NC} \mu_i^L dn_i^L + \sigma dO = 0 \quad (69)$$

wobei, L die flüssige Bulkphase, S^L die Entropie, V^L das Volumen und σ die Oberflächenspannung der Oberfläche O , bezeichnet. Nach Gibbs-Duhem gilt:

$$S^LdT - V^LdP + \sum_i^{NC} n_i^L d\mu_i^L + O d\sigma = 0. \quad (70)$$

Aus der Kombination der Gl. (69) und (70) erhält man die Gibbs'sche Gleichung für Grenzflächen:

$$-S^L dT + V^L dP + \sum_i^{NC} n_i^L d\mu_i^L + O d\sigma = 0. \quad (71)$$

Bei konstanter Temperatur T und Druck P ergibt sich die Änderung der Oberflächenspannung $d\sigma$ als:

$$d\sigma = - \sum_i^{NC} \frac{n_i^L}{O} d\mu_i^L. \quad (72)$$

Der Oberflächenexzess Γ_i wird über das Verhältnis der Stoffmenge n_i^L zur Oberfläche O definiert:

$$\Gamma_i = \frac{n_i^L}{O}. \quad (73)$$

und man erhält

$$d\sigma = - \sum_i^{NC} \Gamma_i d\mu_i^L \quad (74)$$

Die Anwendung der Gl. (74) auf ein binäres Stoffsysteum liefert:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1^L - \Gamma_2 d\mu_2^L. \quad (75)$$

Um den Oberflächenexzess einer Komponente zu bestimmen, wird mit der Anwendung des Konzepts der Gibbs'schen Trennfläche (Abbildung 2) der Oberflächenexzess Γ_i auf den Oberflächenexzess des anderen Stoffes bezogen. Dabei wird dem Oberflächenexzess $\Gamma_{j \neq i}$ der Wert Null zugewiesen.

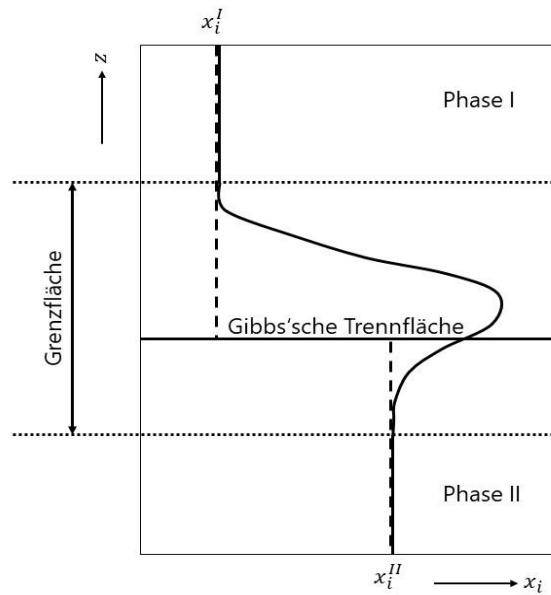


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Gibbs'schen Trennfläche

Zusätzlich lässt sich das chemische Potential μ_1^L über die Aktivität a_1 formulieren und man erhält:

$$d\sigma = -\Gamma_1 d\mu_1^L \rightarrow -d\sigma = \Gamma_1 RT \ln da_1^L \quad (76)$$

und nach Umformung damit den Oberflächenexzess Γ_1 :

$$\Gamma_1 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_1^L} \right)_{T,P}. \quad (77)$$

Mit Gl. (77) lässt sich der Oberflächenexzess über experimentell zugängliche Größen beschreiben. Zur Anwendung auf experimentelle Daten bietet sich an Gl. (77) in Abhängigkeit der Konzentration x_i^L und Aktivitätskoeffizienten γ_1^L , anstelle von a_1^L zu formulieren:

$$\Gamma_1 = - \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_1^L} \right)_{T,P} \frac{x_1}{RT} \left(1 + \left(\frac{\partial \ln \gamma_1^L}{\partial \ln x_1^L} \right)_{T,P} \right)^{-1}. \quad (78)$$

Der Aktivitätskoeffizient γ_1^L muss jedoch mittels Anwendung eines geeigneten G^E-Modells oder einer Zustandsgleichung bestimmt werden. Liegen dabei experimentelle Daten für die Oberflächenspannung σ in Abhängigkeit der Konzentration x_i^L vor, kann so Γ_1 bestimmt werden.

3.2 Phasengleichgewichte

Eine Phase ist definiert durch einen homogenen Bereich, in welchem keine Gradienten der thermodynamischen Zustandsgrößen auftreten. Das Phasengleichgewicht bezieht sich auf einen Zustand in einem thermodynamischen System, in dem die verschiedenen Phasen eines Stoffes oder Stoffgemischs, zum Beispiel fest, flüssig, gasförmig, miteinander im Gleichgewicht stehen. Das bedeutet, dass die chemischen Potentiale eines Stoffes in den verschiedenen Phasen gleich sind und es keinen Nettostoffaustausch zwischen den Phasen gibt. In einem Phasengleichgewicht bleiben die Zustandsgrößen des Systems, Temperatur, Druck, und Zusammensetzung konstant, solange keine äußeren Einflüsse das System stören. In den vorliegenden Phasen I, II... bis k ist dies gegeben durch das thermische Gleichgewicht der Temperatur T,

$$T^I = T^{II} = \dots = T^k \quad (79)$$

dem mechanischen Gleichgewicht des Druckes P,

$$P^I = P^{II} = \dots = P^k \quad (80)$$

und dem stofflichen Gleichgewicht ausgedrückt durch das chemische Potential μ_i eines Stoffes i .

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^k \quad (81)$$

Hieraus resultiert die Gibbs'sche Phasenregel:

$$Ph = K - F + 2 \quad (82)$$

Die mögliche Anzahl der vorliegenden Gleichgewichtsphasen Ph ist somit festgelegt durch die Anzahl der Komponenten K und den Freiheitsgraden F . Änderungen in der Temperatur T , dem Druck P und dem chemischen Potential μ_i sind stets abhängig voneinander und durch die Gibbs-Duhem Gleichung mit der Entropie S , dem Volumen V und der Stoffmenge n_i bestimmt:

$$-SdT + VdP + \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i = 0 \quad (83)$$

Unter Verwendung einer Zustandsgleichung zur Bestimmung eines Phasengleichgewichts von N -Komponentensystemen muss folgendes nichtlineares Gleichungssystem gelöst werden:

$$\begin{aligned} T^I &= T^{II} = \dots = T^N \\ P^I &= P^{II} = \dots = P^N \\ \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^N \quad \text{mit } i = 1, 2, \dots, n. \end{aligned} \tag{84}$$

3.3 Reaktionsgleichgewicht & Reaktionskinetik

Für das Reaktivsystem der Hexylacetatsynthese wird angenommen, dass die autokatalysierte Reaktion nur in der Flüssigbulkphase stattfindet. Das im vorherigen Kapitel aufgestellte nicht-lineare Gls. (84) des Phasengleichgewichts erweitert sich unter zusätzlicher Berücksichtigung des überlagerten Reaktionsgleichgewichtes der Hexylacetatsynthese daher um eine Gleichung:

$$\begin{aligned} T^I &= T^{II} = \dots = T^N \\ P^I &= P^{II} = \dots = P^N \\ \mu_i^I &= \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^N \quad \text{mit } i = 1, 2, \dots, n \end{aligned} \tag{85}$$

$$K(T) = \frac{k_1(T)}{k_2(T)} = \prod_i a_i^{\nu_i}.$$

Zur Lösung des Gls. (85) müssen die Werte von $K(T)$, beziehungsweise das Verhältnis von $k_1(T)$ und $k_2(T)$ der verwendeten Gleichgewichtsreaktion bekannt sein. Mittels des Gls. (85) kann der Superpositionszustand, der Überlagerung von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht, berechnet werden.

Im Falle, dass die Temperaturabhängigkeit von $k_1(T)$ und $k_2(T)$ bekannt ist, kann unter Verwendung der Reaktionskinetik der Hexylacetatsynthese (Gl. (2)) und beispielsweise des Runge-Kutta Verfahrens 4. Ordnung zur Lösung der Differentialgleichung (Gl. (2)), der stoffliche Umsatz aller Komponenten mittels einer Zustandsgleichung in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes bestimmt werden.

4 ERGEBNISSE & DISKUSSION

4.1 Alternative Berechnungsmethoden für Numerik, EoS & DGT

Die Ergebnisse in dieser Arbeit entstanden alle durch die eigenständige Programmierung aller notwendiger mathematischer Operationen, um ein besseres Verständnis für das Verhalten der verwendeten Zustandsgleichung und der DGT zu erlangen. Dabei entstand unter anderem ein auf dem Newtonverfahren basierendes Parameteranpassungsverfahren für Zustandsgleichungen, eine alternative Formulierung des Segmentdurchmesser σ_i für die Assoziation und eine Berechnungsmethode zur Bestimmung der Vorgabedichte in der DGT. Die in diesem Kapitel (4.1) vorgestellten Methoden lassen sich dabei teilweise durch fertige Algorithmen oder Programme ersetzen und haben keinen Einfluss auf die Qualität der Zielmodellierung der Berechnung von zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften.

4.1.1 Parameteranpassung

Das in dieser Arbeit formulierte Parametermatrix-Newtonverfahren (PMN) wird für die PC-SAFT EoS [34, 35] und für Untersuchungen mit der ARPC-SAFT EoS angewendet und wird daher hier ausformuliert. Es existieren allgemeinbekannte Verfahren zur Parameteroptimierung. PMN stellt einen robusten, rechenaufwendigen Optimierungsalgorithmus zur speziellen Anwendung für Zustandsgleichungen dar. Für die Anwendung einer Zustandsgleichung werden Reinstoffparameter an experimentelle Reinstoffdaten und gegebenenfalls an binären Mischungsdaten angepasst werden. Dies ergibt ein Optimierungsproblem im Zusammenhang mit Zustandsgleichungen im Rahmen von ca. $1 < par_n < 10$ für eine Anzahl n anpassbaren Parametern par_n . Für die Bestimmung eines unbekannten Parameters, par_i , wie beispielsweise dem binären Wechselwirkungsparameter k_{ij} , eignet sich das eindimensionale Newtonverfahren. Dabei bildet $f_{min}(par_i)$ in Abhängigkeit des zu bestimmenden Parameters, par_i , die Zielfunktion zur Minimierung:

$$par_{n+1} = par_n - \alpha \frac{f_{min}(par_n)}{f_{min}'(par_n)} \quad (86)$$

wobei α ein Dämpfungsfaktor ist. Die Funktion $f_{min}(par)$ in der Gl. (86)) beinhaltet die Abweichung der berechneten zu experimentellen Daten. Die Form der Abweichung kann dabei willkürlich gewählt werden. Es eignet sich beispielsweise die Summe der Fehlerquadrate zwischen den modellierten Daten, z_{calc} , und den Messdaten, z_{exp} .

$$f_{min} = \sum_1^{n_{exp}} \left(\frac{z_{calc}}{z_{exp}} - 1 \right)^2 \quad (87)$$

wobei die Summation über alle Messdaten, n_{exp} , erfolgt. Die Zielfunktion f_{min} kann nur im Idealfall den Wert Null erreichen. Das hier so bezeichnete Parametermatrix-Newtonverfahren (PMN) basiert auf dem linearen Newtonverfahren. Für die gleichzeitige Anpassung mehrerer Parameter wird die Matrix für $par_{i,j}$ mit der Anzahl i an Parametersätzen und Anzahl j der anzupassenden Parameter aufgestellt (Tabelle 4):

Tabelle 4:

Matrixdarstellung der Parametersätze i mit den Parametern j mit $par_{i,j}$ für das PMN-Verfahren.

	j	0	1	...	n
i		$par_{i,0}$	$par_{i,1}$	$par_{i,\dots}$	$par_{i,n}$
0	$par_{0,j}$	$par_{0,0}$	$par_{0,1}$	$par_{0,\dots}$	$par_{0,n}$
1	$par_{1,j}$	$par_{1,0}$	$par_{1,1}$	$par_{1,\dots}$	$par_{1,n}$
...	$par_{\dots,j}$	$par_{\dots,0}$	$par_{\dots,1}$	$par_{\dots,\dots}$	$par_{\dots,n}$
n	$par_{n,j}$	$par_{n,0}$	$par_{n,1}$	$par_{n,\dots}$	$par_{n,n}$
$n + 1$	$par_{n+1,j}$	$par_{n+1,0}$	$par_{n+1,1}$	$par_{n+1,\dots}$	$par_{n+1,n}$

Der letzte Parametersatz j $par_{n+1,j}$ ist dabei der minimierte Parametersatz. Die Anpassung mittels PMN erfolgt iterativ durch Anwendung der Gl. (86) auf den ersten Parameter $j = 0$ des Parametersatzes $i = 0$, $par_{0,0}$. Für einen Iterationsschritt i wird nun für jeden $par_{0,j}$ ein Iterationsschritt mit der Gl. (86) bis $j < n$ durchgeführt. Dies wird iterativ so lange für den Parametersatz i wiederholt, bis sich ein Minimum in der Änderung

jedes Parameters j ergibt. Es wird ein lokales Minimum erreicht. Der Parametersatz $n + 1$ wird jeweils durch den Parametersatz mit der geringsten Abweichung von f_{min} ersetzt. Um die Abhängigkeiten der Parameter zu untersuchen kann für den zweiten Iterationsschritt i der Parameter $par_{1,j=0}$ prozentual $x\%$ mit $par_{1,j=0} = par_{1,j=0} * (\pm 1,0 * x)$ ausgelenkt werden. Es wird die iterative Minimierung für die positive und negative Auslenkung ausgewertet und die mit geringerem f_{min} als Parametersatz $par_{1,j}$ gespeichert. Es wird so iterative durch Auslenkung jedes Parameters j ein neues lokales Minimum gesucht. Es zeigt sich eine gute Konvergenz für den Dämpfungsfaktor $\alpha = 0,3$ mit einer prozentualen Auslenkung $x\% = 3$. Im Falle der Anpassung von Zustandsgleichungen mit Parametern, welche physikalische Eigenschaften eines Stoffes repräsentieren, kann ein Wertebereich für den jeweiligen Parameter als Einschränkung vorgegeben werden.

Eine Zielfunktion zur Anwendung des PMN-Verfahrens kann im Rahmen von Zustandsgleichungen beispielsweise über die Anzahl an experimentellen Daten N_{exp} summierten Abweichungen der modellierten $Z_{N_{exp}}^{calc}$ gegenüber der experimentellen Größe $Z_{N_{exp}}^{exp}$ formuliert werden:

$$AAD\% = f_{min} = \sum_0^{N_{exp}} 100 \left(\frac{Z_{N_{exp}}^{calc}}{Z_{N_{exp}}^{exp}} - 1 \right). \quad (88)$$

4.1.2 Alternative Modellierung des Assoziationsbeitrages

Zur Bestimmung von α^{as} wird in Gl. (26) und (28) für 1-Hexanol und Essigsäure ein neuer Ansatz untersucht, welcher anstelle von σ_i , σ_j und σ_{ij} den temperaturabhängigen Segmentdurchmesser d_i beziehungsweise d_{ij} für Mischungen verwendet:

$$\Delta^{A_iB_i} = g_{ij}^{hs} \kappa^{A_iB_i} d_{ij}^3 \left(\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_iB_i}}{kT}\right) - 1 \right) \quad (89)$$

Der temperaturabhängige Parameter d_i findet in der PC-SAFT EoS auch Anwendung bei der Bestimmung der Radialverteilungsfunktion g_{ij}^{hs} beziehungsweise den Beiträgen zur freien Energie α^{hc} und α^{disp} . Es existieren Ansätze, welche diese Temperaturabhängigkeit durch den konstanten Wert von σ_i ersetzen [48], oder eine von Gl. (16) abweichende Temperaturabhängigkeit einführen [95]. Der neue verwendete Ansatz in der Gl. (89) hat nur Einfluss auf die Berechnung der freien Energie der Assoziation α^{as} , da hierfür eine alternative Temperaturabhängigkeit eingeführt wird. Anhand der Reinstoffmodellierung von 1-Hexanol und Essigsäure wird folgende Fragestellungen behandelt:

- Welchen quantitativen und qualitativen Einfluss auf die Modellierung physikalischer Eigenschaften von 1-Hexanol und Essigsäure hat die Verwendung von Gl. (89)?

Die Verwendung von Gl. (89) wird mit der Nomenklatur des Assoziationschemas und dem Suffix „(d)“ gekennzeichnet, beispielsweise 2B(d). Bei der Berechnung des Assoziationsbeitrages zur freien Energie von Mischungen ist zusätzlich der Mischungsparameter des Assoziationsvolumens $\kappa^{A_iB_j}$ abhängig von den Segmentdurchmessern σ_i und σ_j (Gl. ((28))). Somit ergibt sich bei der Berechnung der freien Energie der Assoziation von Mischungen unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit für den Segmentdurchmesser die alternative Mischungsregel, indem σ_i und σ_j durch d_i und d_j ersetzt werden:

$$\kappa^{A_iB_j} = \sqrt{\kappa^{A_iB_i} \kappa^{A_jB_j}} \left(\frac{\sqrt{d_i d_j}}{\frac{1}{2}(d_i + d_j)} \right)^3 \quad (90)$$

Für Mischungen lässt sich auch im Falle von Kreuzassoziation der Ansatz unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit mit der standardmäßigen Betrachtung der Assoziation ohne Temperaturabhängigkeit kombinieren. Hierzu ergibt sich in Gl. (89) für d_{ij} die kombinierte Mischungsgröße d_{ij}^* , wobei die Komponente i in der Assoziation ohne und die Komponente j mit Temperaturabhängigkeit beschrieben wird:

$$d_{ij}^* = \frac{1}{2}(\sigma_i + d_j) \quad (91)$$

Gl. (90) wird dementsprechend ebenfalls neu formuliert:

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i B_i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_i d_j}}{\frac{1}{2}(\sigma_i + d_j)} \right)^3 \quad (92)$$

4.1.3 Mehrkomponenten DGT-Lösungsverfahren

Um in einer binären Mischung abschätzen zu können, welcher Stoff sich gegebenenfalls anreichert, kann die Gl. (78) der Gibbs'schen Trennfläche betrachtet werden. Es ist in der Gl. (78) ersichtlich, dass das Vorzeichen des Oberflächenexzesses maßgeblich durch den idealen Einfluss bestimmt wird, während der nicht-ideale Anteil über die Ableitung des Aktivitätskoeffizienten γ_i^L nach dem Molanteil x_i^L nur bei ausgeprägtem Nicht-Idealverhalten, mit $(\gamma_i^L/\partial x_i^L)_{T,P} < -1$ in der Gl. Gl. (78), zu einem Vorzeichenwechsel von Γ_i führen kann. Für eine ideale binäre Mischung lässt sich die Gl. (78) umformulieren zu:

$$\Gamma_1 = -\frac{x_1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_1^L} \right)_{T,P}. \quad (93)$$

Nach Gl. (93) ist das Vorzeichen des Oberflächenexzess Γ_1 durch die Steigung der Oberflächenspannung der Mischung zwischen den beiden Reinstoffen gegeben. Ein positiver Oberflächenexzess Γ_i ist möglich, wenn die Reinstoffoberflächenspannung des Stoffes i kleiner als die des anderen Stoffes ist. Um den Oberflächenexzess weiter zu untersuchen wird die Ableitung von Γ_i (Gl. (65)) nach der Ortskoordinate z in der Oberfläche $(d\Gamma_i/dz)_{T,P}$ als der lokale Oberflächenexzess der Komponente i in einem binären Stoffsysteem bezeichnet mit ϕ_i bezeichnet.

$$\left(\frac{d\Gamma_i}{dz} \right)_{T,P} = \phi_i = -\alpha_i \Delta C(z) \quad (94)$$

ϕ_i lässt sich mit dem Prinzip der symmetrischen Trennfläche [93] formulieren über die Multiplikation symmetrischen Trennung $\Delta C(z)$ und den symmetrierten Konzentrationen α_i . Mittels der Gl. (94) lässt sich der lokale Oberflächenexzess einer Komponente i relativ zur anderen Komponente an einer Stelle z in der Oberfläche bestimmen. Im Folgenden werden bei konstanter Temperatur T und Druck P zwei Grenzfälle für eine binäre Mischung aus Stoff A und B betrachtet.

- Grenzfall:** Die Oberflächenspannungen beider Reinstoffe $\sigma^{0,i}$ unterscheiden sich stark: $\sigma^{0,A} \gg \sigma^{0,B}$ oder $\sigma^{0,A} \ll \sigma^{0,B}$.

Der 1. Grenzfall tritt häufig dann auf, wenn in einer binären Mischung eine der Komponenten überkritisch vorliegt. Betrachtet man die reinen Stoffe, so beträgt für den überkritischen Stoff die Oberflächenspannung null, da keine Phasengrenzfläche existiert, wobei der andere Stoff einen endlichen Wert aufweist. Zur Lösung des Gls. (62) kann somit die Partialdichte des anderen Stoffes als Vorgabe ρ_+ verwendet werden, da eine positive Anreicherung nach Gl. (93) unwahrscheinlich ist. Für eine binäre Mischung aus Stoff A und B ist der beispielhafte Verlauf des Oberflächenexzesses Γ_B über den Molanteil x_A für den 1. Grenzfall in Abbildung 3 dargestellt. Für das Beispielsgemisch aus A und B wird zur Betrachtung des 1. Grenzfallen angenommen, dass $\sigma^{0,A} \gg \sigma^{0,B}$. Somit ist Γ_B für alle Zusammensetzungen positiv, und Γ_A muss stets einen negativen Wert haben.

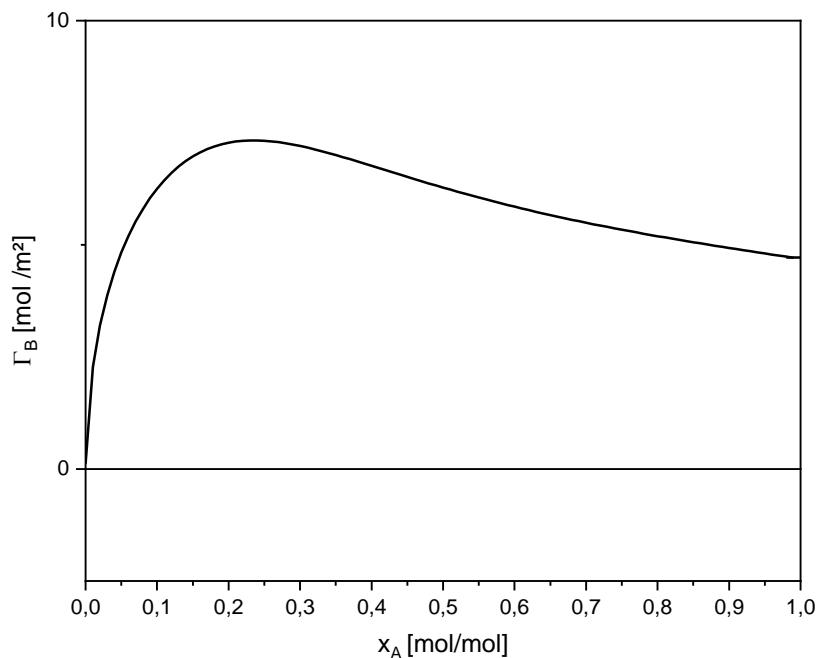


Abbildung 3: Γ_B – 1. Grenzfall

Beispiel für den Oberflächenexzess Γ_B in einem binären Gemisch aus Stoff A und B in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

Betrachtet man nur den Oberflächenexzess Γ_i , ist nicht ausgeschlossen, dass die Komponente A einen positiven lokalen Oberflächenexzess mit einem Maximum im Partialdichteprofil ausbilden kann. Für eine gegebene Zusammensetzung ist der lokale Oberflächenexzess der Mischung aus A und B für den 1. Grenzfall in Abbildung 4 dargestellt. Für Systeme, welche dem 1. Grenzfall entsprechen durchläuft der lokale

Oberflächenexzess einer Komponente i entlang der Ortskoordinate z in der Oberfläche ebenfalls keinen Vorzeichenwechsel.

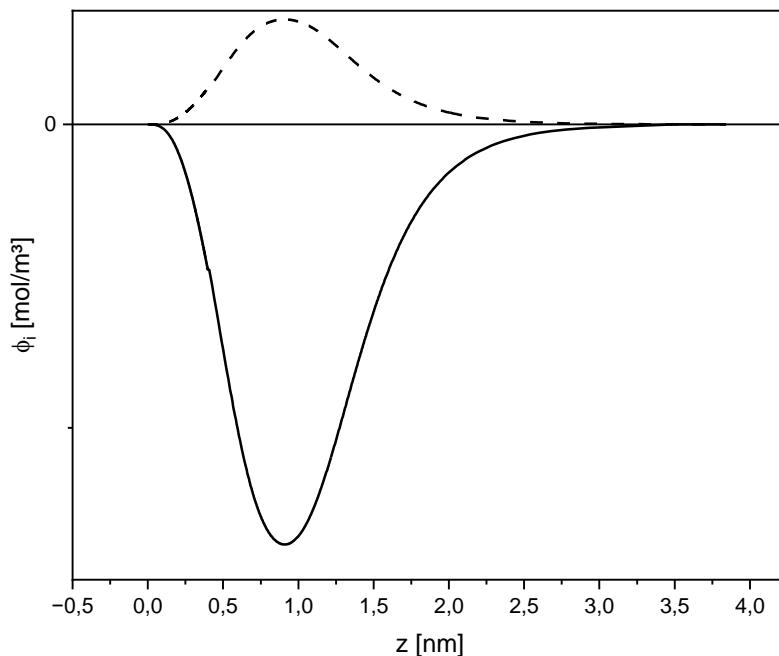


Abbildung 4: ϕ_i – 1. Grenzfall

Vergleich der lokalen Anreicherung nach Gln. (66) und (67) eines Stoffes A (—) und Stoffes B (---) für eine gegebene Zusammensetzung der Flüssigphase entlang der Ortskoordinate z innerhalb einer Oberfläche.

2. Grenzfall: Die Oberflächenspannungen beider Reinstoffe sind ähnlich oder gleich: $\sigma^{0,A} \approx \sigma^{0,B}$.

Im 2. Grenzfall ist eine Abschätzung des Oberflächenexzesses unter der Annahme einer idealen Mischung mit Gl. (93) nicht mehr zulässig, da der Gradient der Oberflächenspannung über die Molkonzentration zwingend ein Vorzeichenwechsel durchläuft. Für das Gl. (62) ist die Wahl der vorzugebenen Partialdichte ρ_+ damit nicht mehr eindeutig. Der Oberflächenexzess eines Stoffes kann bei zunehmend ähnlicher Oberflächenspannung der Reinstoffe in der Mischung positiv oder negativ ausfallen. Die Ausbildung eines Maximums in der Partialdichte ist für beide Stoffe, in Abhängigkeit der vorliegenden Zusammensetzung möglich. Denkbar ist es auch, dass für eine gegebene Zusammensetzung beide Stoffe an unterschiedlichen Stellen innerhalb der Oberfläche ein Maximum der Partialdichte ausbilden. Die in dieser Arbeit untersuchten Reinstoffe zeigen mit der Ausnahme von Wasser eine ähnliche Oberflächenspannung und Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung. Zur Untersuchung des 2. Grenzfalls

wird für die Mischung aus A und B angenommen, dass $\sigma^{0,A} \approx \sigma^{0,B}$. Hierfür ist in Abbildung 5 der Oberflächenexzess Γ_B über die Molkonzentration x_A aufgetragen.

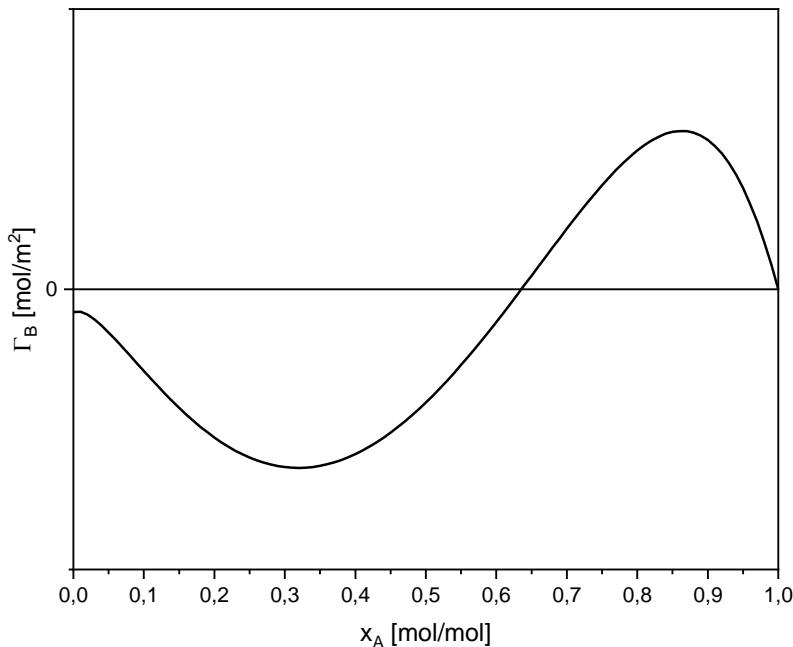


Abbildung 5: Γ_B – 2. Grenzfall

Beispiel für den Oberflächenexzess Γ_B in einem binären Gemisch aus Stoff A und B in Abhängigkeit der Zusammensetzung.

In Abbildung 5 ist zu erkennen, dass der Oberflächenexzess Γ_B für geringere Konzentrationen des Stoffes B negativ, und für höhere positiv ausfällt. Um das gesamte Konzentrationsspektrum mit der DGT berechnen zu können, muss eine Variation der vorgegebenen Partialdichte ρ_+ stattfinden. Gibt man das Dichteprofil mittels einer linearen Interpolation zwischen den Bulkphasen Partialdichten vor, ergibt sich für das Dichteinkrement $\Delta\rho_i$ eines Stoffes i mit der Anzahl $N_{\Delta\rho}$ an Stützstellen $n_{\Delta\rho}$ in der Oberfläche:

$$\Delta\rho_i = \frac{(\rho_i^L - \rho_i^V)}{N_{\Delta\rho}} \quad (95)$$

Zur Abschätzung der Anreicherung wird die Partialdichte an der ersten Stützstelle $(\rho_i)_{z+1}$ in der Oberfläche über eine lineare Annäherung der Partialdichten aller Stoffe mit dem Inkrement $\Delta\rho_i$ berechnet:

$$(\rho_i)_{z+1} = \rho_i^V + \Delta\rho_i \quad (96)$$

Ohne das Gls. (62) der DGT zu lösen, kann an dieser Stelle mit Gl. (65) der lokale Oberflächenexzess jedes Stoffes abgeschätzt werden. Demnach wird der Stoff i mit dem geringsten Wert des so abgeschätzten Oberflächenexzesses Γ_i , als Vorgabe der Partialdichte ρ_+ verwendet. Anschließend wird das Gl. (62) für die ersten zwei Stützstellen gelöst. In einer binären Mischung mit festgelegten Molkonzentrationen in der flüssigen Phase kann an einer Stelle z in der Oberfläche der lokale Oberflächenexzess $\alpha_i \Delta C(z)$ eines Stoffes mit den Gln. (66) und (67) bestimmt werden. Sobald die Dichteprofile an den ersten zwei Stützstellen, $1_{\Delta\rho}$ und $2_{\Delta\rho}$, mit der DGT gelöst sind, kann der Gradient des lokalen Oberflächenexzesses an der dritten Stelle $3_{\Delta\rho}$ entlang der Diskretisierung $n_{\Delta\rho}$ linear abgeschätzt werden.

$$d(\phi_i)_{3_{\Delta\rho}} = (\phi_i)_{2_{\Delta\rho}} - (\phi_i)_{1_{\Delta\rho}} \quad (97)$$

Aus dem lokalen Oberflächenexzess und dessen Steigung kann abgeschätzt werden, ob sich eine Komponente an einer Stelle $n_{\Delta\rho}$ in der Oberfläche anreichert, und ob der lokale Oberflächenexzess zunimmt oder abnimmt. Für den vorzgebenden Stoff mit ρ_+ lassen sich folgende drei Bedingungen formulieren:

Bedingung 1: $(\phi_i)_{n_{\Delta\rho}} < 0$

Bedingung 2: $(d\phi_i)_{n_{\Delta\rho}} < 0$ (98)

Bedingung 3: $(d\rho_i)_{n_{\Delta\rho}} > 0$

Ist für den Stoff i der lokale Oberflächenexzess und dessen Steigung monoton fallend, und der Gradient der Partialdichte positiv, so kann dieser an der Stelle $n_{\Delta\rho} + 1$ für die Partialdichte ρ_+ festgelegt werden. Dies kann für jede beliebige Stelle $n_{\Delta\rho} > 2$ nach Lösen des Partialdichteprofils unter Berücksichtigung der Bedingungen (98) angewendet werden und hat zum Vorteil, dass die manuelle Festlegung des Bezugsstoffes für ρ_+ entfällt. Die Bedingungen (98) lassen sich auch aus der grafischen Darstellung des lokalen Oberflächenexzesses (Abbildung 6) ableiten. Dabei trifft die erste Bedingung in der Gl. (98) für den Stoff A im Bereich der Oberfläche zwischen $z = 0$ bis $z = 1,67 \text{ nm}$ zu und für Stoff B im Bereich darüber. Die zweite Bedingung in der Gl. (98) entspricht der negativen Steigung des lokalen Oberflächenexzesses. Für die Berechnung des

Partialdichteprofils einer Oberfläche ausgehend von der Gasbulkphase ($z = 0$) in Richtung der Flüssigbulkphase ($z = \infty$) ist eine korrekte Lösung der DGT nur gewährleistet, solange das Partialdichteprofil des vorgegebenen Stoffes eine positive Steigung besitzt. Ein Maximum der Partialdichte ist somit theoretisch für den Stoff B an der Stelle des Maximums der lokalen Anreicherung bei ca. $z = 1,25 \text{ nm}$ und für den Stoff A bei ca. $z = 2 \text{ nm}$ möglich. Die vorzugebende Partialdichte ρ_+ ist somit nach den Bedingungen (98) für das Beispiel in Abbildung 6 im Bereich $z = 0$ bis $z = 1,67 \text{ nm}$ der Stoff A: $\rho_+ = \rho_A$. Eine positive Anreichung hat nicht zwingend ein Maximum der Partialdichte zur Folge und daher gilt für $z > 1,67 \text{ nm}$ weiterhin $\rho_+ = \rho_A$ im Falle, dass die dritte Bedingung in der Gl. (98) zutrifft. Trifft die dritte Bedingung in der Gl. (98) nicht zu, findet ein Wechsel der vorgegebenen Partialdichte mit $\rho_+ = \rho_B$ ab der Stelle bei $z = 2 \text{ nm}$ statt. Für Mischungen, welche dem 1. Grenzfall entsprechen durchläuft der lokale Oberflächenexzess eines Stoffes keinen Vorzeichenwechsel und es kann, für alle Zusammensetzungen des binären Systems, die Komponente mit negativem Oberflächenexzess für ρ_+ verwendet werden.

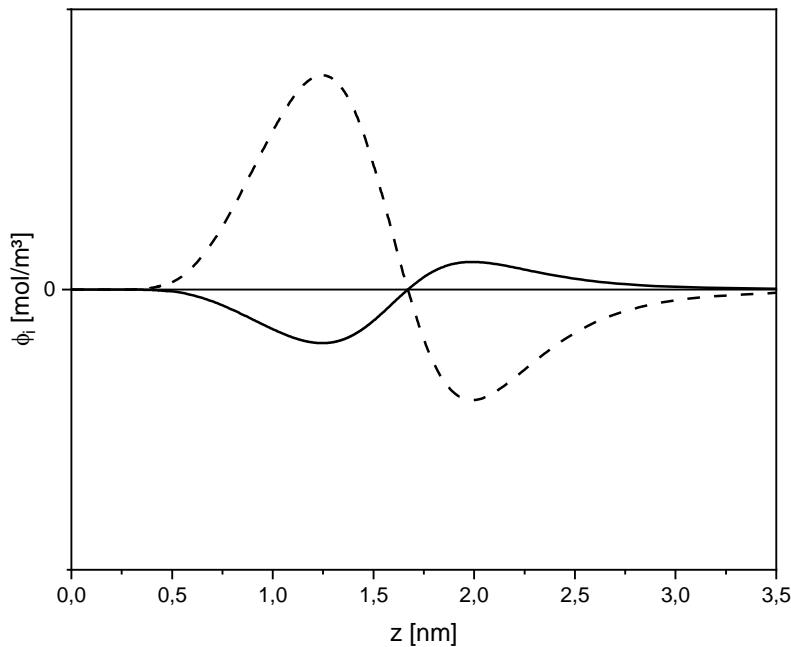


Abbildung 6: Beispiel des 2. Grenzfalles einer lokalen Anreicherung einer binären Mischung aus Stoff A und B

Vergleich der lokalen Anreicherung nach Gln. (66) und (67) eines Stoffes A (—) und Stoffes B (---) für eine gegebene Zusammensetzung der Flüssigphase entlang der Ortskoordinate z innerhalb einer Oberfläche.

Gl. (97) ist jedoch so nur mit einer gleichmäßig diskretisierten Oberfläche anwendbar. Bei einer ungleichmäßigen Verteilung der Stützstellenbreite $\Delta n_{\Delta\rho}$ mit

$$\Delta n_{\Delta\rho} = (\rho_i)_{n+1_{\Delta\rho}} - (\rho_i)_{n_{\Delta\rho}} \quad (99)$$

muss zusätzlich die Änderung der Stützstellenbreite in Gl. (97) mitberücksichtigt werden:

$$d(\phi_i)_{n_{\Delta\rho}} = \frac{(\phi_i)_{n-1_{\Delta\rho}} - (\phi_i)_{n-2_{\Delta\rho}}}{\Delta n_{\Delta\rho}} \quad (100)$$

Es ist vorteilhaft für Regionen bei hohen Dichtegradienten kleine Stützstellenbreiten, $\Delta n_{\Delta\rho}$, und bei niedrigen Dichtegradienten in der Oberfläche große Stützstellenbreiten, $\Delta n_{\Delta\rho}$, zu verwenden, da für hohe Gradienten eine erhöhte Anzahl an Stützstellen notwendig ist.

4.2 Phasengleichgewichte & Oberflächeneigenschaften

Für das Reaktivsystem der Stoffe Essigsäure, 1-Hexanol, Hexylacetat und Wasser werden in diesem Kapitel die Modellierung der Reinstoff- sowie den Mischungseigenschaften in Bezug auf Phasengleichgewichte und Oberflächeneigenschaften vorgestellt. Das Vorgehen beinhaltet dabei:

- a) Untersuchung einer alternativen Temperaturabhängigkeit des Segmentdurchmessers σ_i für die Beschreibung der freien Energie der Assoziation.
- b) Definition eines Algorithmus zur Vorgabe der Bezugs-Partialdichte ρ_+ für die DGT in Mischungen, als alternative zur manuellen Vorgabe.
- c) Untersuchung der Reinstoffeigenschaften und Modellierung der Reinstoffparameter der EoS für die vier Reinstoffe.
- d) Untersuchung von Oberflächeneigenschaften und Bestimmung des Einflussparameters κ_i der DGT aller Reinstoffe.
- e) Untersuchung binärer VLE-Systeme und Bestimmung des binären Wechselwirkungsparameters k_{ij} der binären Subsysteme.
- f) Modellierungen und Vorhersagen der Phasen- und Oberflächeneigenschaften der Reinstoffe, der binären und ternären Subsysteme, und der quaternären Mischung Wasser + Essigsäure + 1-Hexanol + Hexylacetat.

4.2.1 Reinstoffe

Die Reinstoffe werden mit der PC-SAFT Zustandsgleichung, beziehungsweise ARPC-SAFT für Wasser modelliert. Die Parametrisierung der EoS und der DGT für die Reinstoffe wird in diesem Kapitel festgelegt. Die dabei getroffene Wahl bildet die Grundlage zur Entwicklung des späteren Modells der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften. Die Modellierung der Zustandsgleichung hängt stark von der Komplexität des Assoziationsverhaltens des Stoffes ab. Als einziger nicht-assozierender Stoff wird Hexylacetat nur mit den drei Reinstoffparametern m_i , σ_i und ε_i der PC-SAFT EoS beschrieben. Wasser stellt mit der Ausbildung von Tetraederstrukturen einen komplexen Fall dar und wird umfassender in Hinsicht der Reinstoffeigenschaften mit ARPC-SAFT untersucht. 1-Hexanol zeigt kein außerordentliches Assoziationsverhalten wie Wasser oder Essigsäure, wobei sich für Essigsäure diverse mögliche Modellierungsansätze (Tabelle 1) ergeben.

4.2.1.1 Wasser

Für die PC-SAFT EoS stellt sich die Parametrisierung von Wasser innerhalb des Vierstoffsystems $H_2O + HOAc + HexOH + HexAc$ als sehr komplex dar (Kapitel 2.1). Die Modellierung verschiedener physikalischer Eigenschaften von Wasser wird umfangreich mit drei Modellansätzen vergleichend betrachtet:

- PC-SAFT 2B mit den Parametern aus der Literatur [35]
- PC-SAFT 4C mit den Parametern aus der Literatur [43]
- ARPC-SAFT, mit den Parametern aus der Literatur [48]

Die Parametrisierung für das PC-SAFT 4C Modell [43] wurde als Vergleichsmodell gewählt, da es im Vergleich mit anderen Parametrisierungen die besten Ergebnisse für die Flüssigdichte [54] liefert, wobei diese grundlegend für die Qualität der Ergebnisse mit der DGT ist. Mit der ARPC-SAFT EoS wird der flüssigen Phase von Wasser eine Tetraederstruktur unterstellt, welche damit die Abbildbarkeit der physikalischen Eigenschaften von Wasser verbessert [48]. Um die drei Modellansätze umfangreich zu vergleichen, werden für Wasser folgende Reinstoffeigenschaften des Flüssig-Gas Gleichgewichts modelliert:

- Dampfdruckkurve P^{LV} Abbildung 7
- Gleichgewichtsdichten $\rho^{L,V}$ Abbildung 8, Abbildung 9
- Verdampfungsenthalpie Δh^{LV} Abbildung 10
- Wärmekapazitäten c_p^L, c_v^L Abbildung 11, Abbildung 12
- isotherme Kompressibilität k_T Abbildung 13
- isobarer Ausdehnungskoeffizient α_p Abbildung 14
- Schallgeschwindigkeit ω Abbildung 15
- Freier Molenbruch X^A Abbildung 16
- Oberflächenspannung σ^{LV} Abbildung 17
- Oberflächendicke Δz Abbildung 18
- Dichteprofile $\rho(z)$ Abbildung 19

Die Parameter aus der Literatur [35], [43], [48], wurden an die in Tabelle 5 zusammengefassten Daten angepasst.

Tabelle 5:

Anpassungsdaten für Wasser aus der Literatur.

EoS	Exp. Daten zur Anpassung	Temperaturbereich
PC-SAFT 2B [35]	$P_{exp}^{LV}, \rho_{exp}^L$ [96]	273 – 647 K
PC-SAFT 4C [43]	$P_{exp}^{LV}, \rho_{exp}^L$ [97]	275 – 640 K
ARPC-SAFT [48]	$P_{exp}^{LV}, \rho_{exp}^L$ [98]	273 – 580 K

Dampfdruckkurve

Die prozentualen Abweichungen $AAD\%$ der Dampfdruckkurve sind in Abbildung 7 dargestellt. Der Wert von $AAD\%$ wird mit der Gl. (88) berechnet. Die Abweichung der Werte zu den Dampfdruckdaten aus der Referenzgleichung (ref) von Wagner und Pruß [97] sind in Abbildung 7 dargestellt und für die Flüssigdichte ρ^L in Abbildung 8. Das 4C Assoziationsschema zeigt die größte Abweichung zur Dampfdruckkurve von Wasser, wobei das 2B Assoziationsschema und ARPC-SAFT im Temperaturbereich zwischen $325 < T < 450 \text{ K}$ geringe Abweichungen zur Dampfdruckkurve der Referenzgleichung [97] aufweisen. Erst ab ca. 500 K und unter 325 K erzielt das PC-SAFT 4C Modell wiederum bessere Ergebnisse.

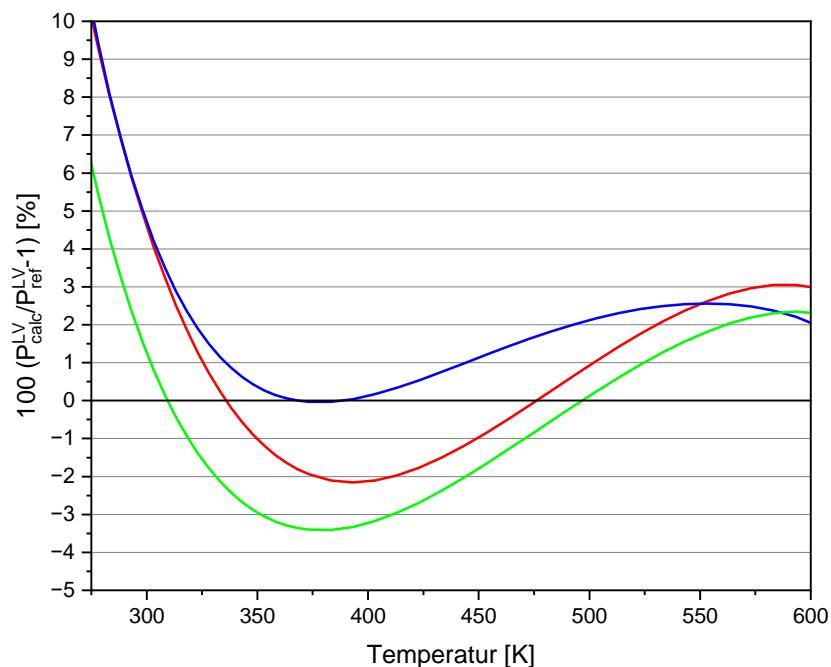


Abbildung 7: Dampfdruckkurve-Abweichung Wasser

Vergleich der Referenzdaten [97] mit den berechneten ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43] der Dampfdruckkurve von Wasser.

Gleichgewichtsdichten

Deutlich größere Unterschiede zwischen den Modellierungsansätzen zeigen sich bei der Beschreibung der Flüssigdichte ρ^L in Abbildung 8. ARPC-SAFT und PC-SAFT 4C zeigen in einem weiten Temperaturbereich sehr gute Ergebnisse für die Flüssigdichte. PC-SAFT 2B unterschätzt die Flüssigdichte deutlich. Ebenso überschätzen alle drei Modellansätze die Lage des kritischen Punktes bei ca. 647,1 K, wobei PC-SAFT 4C in der Nähe des kritischen Punktes bessere Ergebnisse erzielt als ARPC-SAFT und PC-SAFT 2B. Die deutlich bessere Beschreibung der Flüssigdichte durch das ARPC-SAFT und PC-SAFT 4C Modell kann für die Anwendung mit der DGT zum Vorteil sein. Keines der drei Modelle bildet das Dichtemaximum von Wasser in der flüssigen Phase ab. Betrachtet man die Gasphase, Abbildung 9, beschreiben alle drei Modellansätze die Gasdichte ρ^V mit sehr geringen Abweichungen bis ca. 550 K.

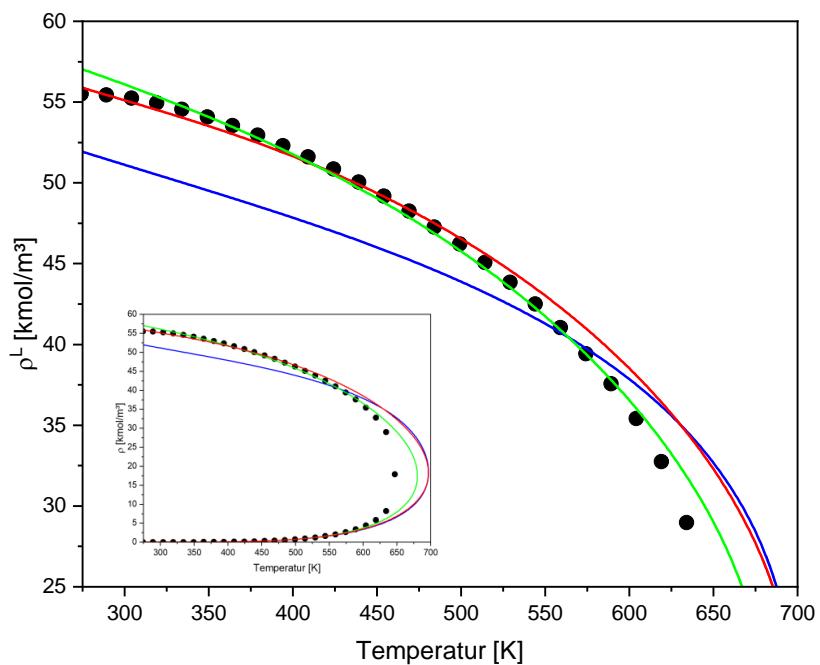


Abbildung 8: Flüssigdichte Wasser

Vergleich der Referenzdaten [97] ●, mit den berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43]) Flüssigdichten von Wasser. Das Insert zeigt die Flüssig- und Gasdichten.

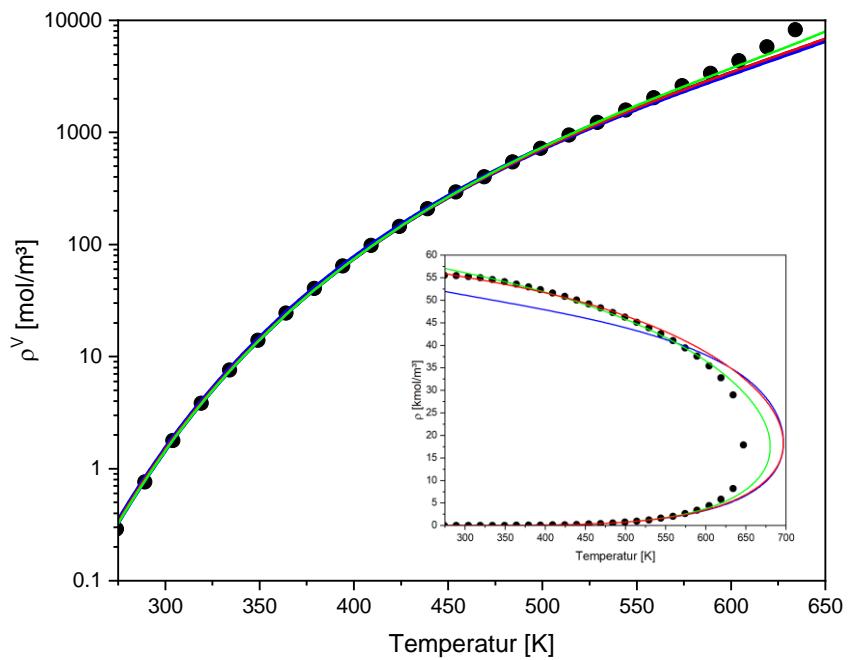


Abbildung 9: Gasdichte Wasser

Vergleich der Referenzdaten ([97] ●) mit den berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43]) Gasdichte von Wasser. Das Insert zeigt die Flüssig- und Gasdichten.

Verdampfungsenthalpie

Auch die Verdampfungsenthalpie Δh^{LV} (Abbildung 10) wird von allen drei Modellansätzen gut beschrieben, wobei bei Temperaturen kleiner als 400 K alle drei Modellansätze die Verdampfungsenthalpie leicht unterschätzen. Ab 400 K zeigen alle drei Modelle eine zunehmende Überschätzung der Verdampfungsenthalpie bis hin zum kritischen Punkt. Die Abweichung des 4C Assoziationsschemas fällt dabei am geringsten aus, da der modellierte kritische Punkt mit ca. 675 K am nächsten zum Referenzwert von $641,1\text{ K}$ liegt.

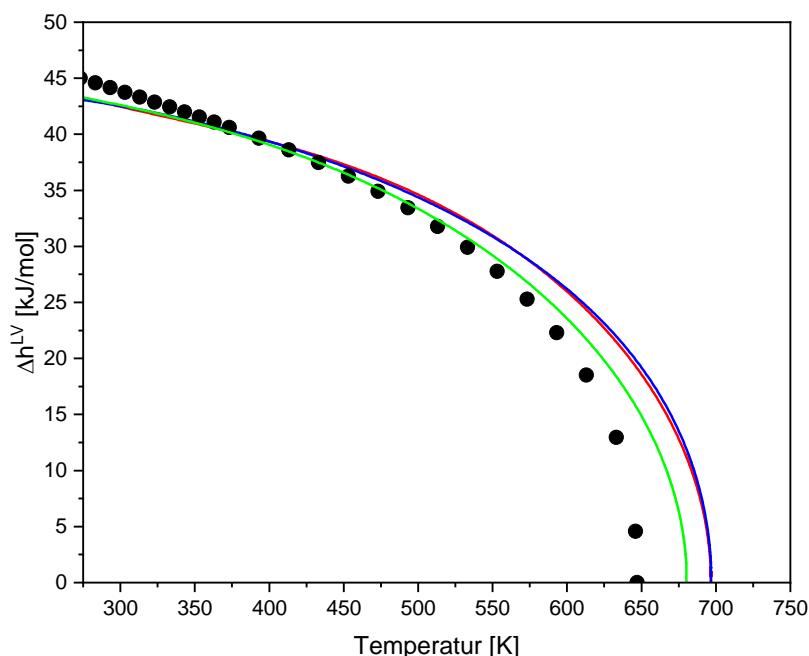


Abbildung 10: Verdampfungsenthalpie Wasser

Vergleich der Referenzdaten ([97] ●), mit den berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43]) Verdampfungsenthalpien von Wasser.

Isobare Wärmekapazität

Der ideale Beitrag zur isobaren Wärmekapazität muss neben der Zustandsgleichung zur Berechnung des absoluten Wertes der Wärmekapazität zusätzlich bestimmt werden. In Verbindung mit der PC-SAFT beziehungsweise ARPC-SAFT EoS wird dieselbe Formulierung der Referenzdaten [97] zur Berechnung der idealen isobaren Wärmekapazität c_p^0 verwendet. Betrachtet man die isobare Wärmekapazität c_p (Abbildung 11), ist zu erkennen, dass ARPC-SAFT ein Minimum ausbildet und damit zwar nicht quantitativ, aber qualitativ das Referenzwert Minimum [97] von c_p von Wasser bei ca. 308 K wiedergeben kann. Das 4C Assoziationsschema zeigt zwar kein Minimum, jedoch mit ARPC-SAFT vergleichbar geringe Abweichungen im Temperaturbereich von $275 < T < 550$ K. Das 2B Assoziationsschema zeigt für den gesamten Temperaturbereich einen ähnlichen Verlauf wie das PC-SAFT 4C Modell, jedoch zeigen sich für Temperaturen unter 400 K deutliche größere Abweichungen zum Referenzwert von c_p über die Temperatur.

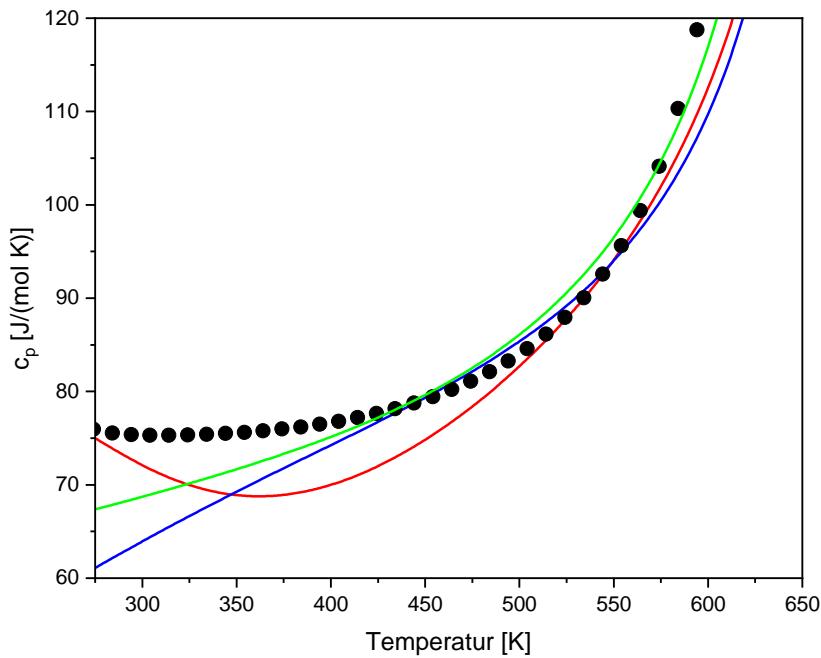


Abbildung 11: Isobare Wärmekapazität Wasser

Vergleich der Referenzdaten ([97] ●) mit den berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43]) isobaren Wärmekapazität in der Flüssigphase von Wasser.

Isochore Wärmekapazität

Der ideale Beitrag für die isochore Wärmekapazität ist mit $c_v^0 = c_p^0 - R$ festgelegt. Für die isochoren Wärmekapazität c_v (Abbildung 12) zeigen alle drei Modellansätze größere Abweichungen im Temperaturbereich bis ca. 500 K. Die negative Steigung der Referenzwerte [97] von c_v wird qualitativ am besten von ARPC-SAFT wiedergegeben. Das 2B und 4C Assoziationsschema zeigen hingegen eine positive Steigung über die Temperatur mit der Ausbildung eines Maximums bei ca. 525 K (PC-SAFT 2B), beziehungsweise 375 K (PC-SAFT 4C). Auffällig ist, dass nur ARPC-SAFT den qualitativen Verlauf von c_v wiedergeben kann und auch ein Minimum bei ca. 444 K vorhersagt, welches in den Referenzwerten [97] bei ca. 589 K nahe dem kritischen Punkt liegt.

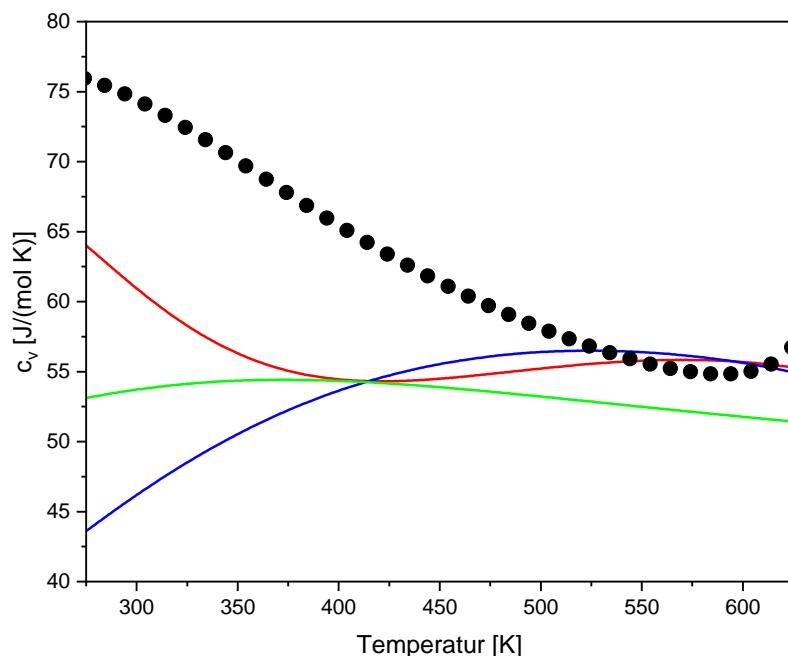


Abbildung 12: isochore Wärmekapazität Wasser

Vergleich der Referenzdaten [97] ●, mit den berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43]) isochoren Wärmekapazität in der Flüssigphase von Wasser.

Isotherme Kompressibilität

Weiterhin zeigt Wasser als Anomalie ein Minimum der isothermen Kompressibilität κ_T bei 319 K [97], (Abbildung 13). Mit der Modellierung von ARPC zeigt sich ein Minimum bei ca. 290 K. PC-SAFT 4C bildet zwar kein Minimum aus, jedoch zeigt es die geringsten Abweichungen im Vergleich mit PC-SAFT 2B und ARPC-SAFT bei der Modellierung der isothermen Kompressibilität. Das 2B Assoziationsschema ergibt die größten Abweichungen im gesamten Temperaturbereich.

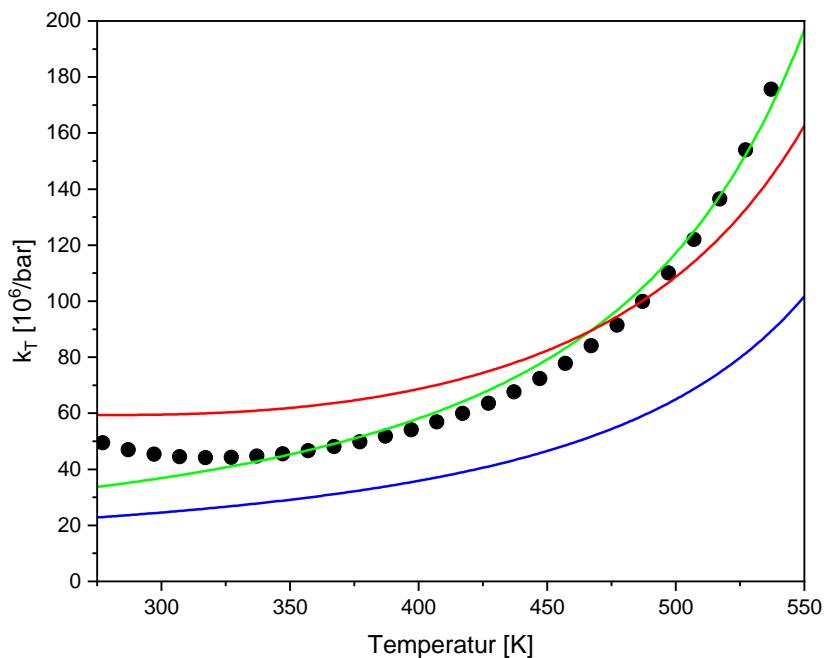


Abbildung 13: Isotherme Kompressibilität Wasser

Vergleich der Referenzdaten ([97], ●) mit den berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43]) isothermen Kompressibilität in der Flüssigphase von Wasser.

Isobarer Ausdehnungskoeffizient

Eine weitere Anomalie ist ein Übergang in den Negativbereich der Referenzwerte für den Ausdehnungskoeffizient α_p (Abbildung 14), für Temperaturen im Bereich der Dichteanomalie unter 277 K [97]. Alle drei Modellansätze sind nicht in der Lage diese Temperaturabhängigkeit abzubilden und behalten einen nahezu konstanten positiven Wert bis ca. 350 K bei. Für den Temperaturbereich darüber erreicht man von diesen drei Modellen nur mit PC-SAFT 4C eine gute quantitative Beschreibung. Bei mittleren Temperaturen von 350 und 500 K erreicht ARPC-SAFT ebenfalls eine gute Abschätzung. Mit dem 2B Assoziationsschema unterschätzt man den Ausdehnungskoeffizienten für Temperaturen größer als 350 K mit größeren Abweichungen.

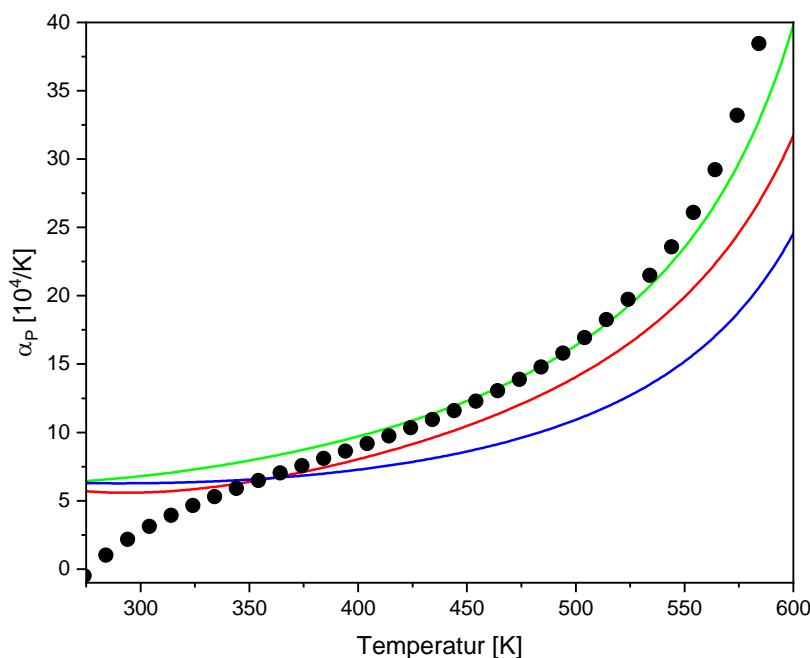


Abbildung 14: Isobarer Ausdehnungskoeffizient Wasser

Vergleich der Referenzdaten ([97], ●) mit den berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43]) isobaren Ausdehnungskoeffizienten in der Flüssigphase von Wasser.

Schallgeschwindigkeit

Auch die Schallgeschwindigkeit ω (Abbildung 15) von Wasser in der flüssigen Phase zeigt eine Anomalie mit einem Maximum. ARPC-SAFT kann sowohl dieses Maximum gut wiedergeben als auch quantitativ die Temperaturabhängigkeit gut beschreiben. PC-SAFT 2B überschätzt die Schallgeschwindigkeit im gesamten Temperaturbereich der (Abbildung 15) deutlich, während PC-SAFT 4C quantitativ gute Ergebnisse liefert, aber kein Maximum abbildet.

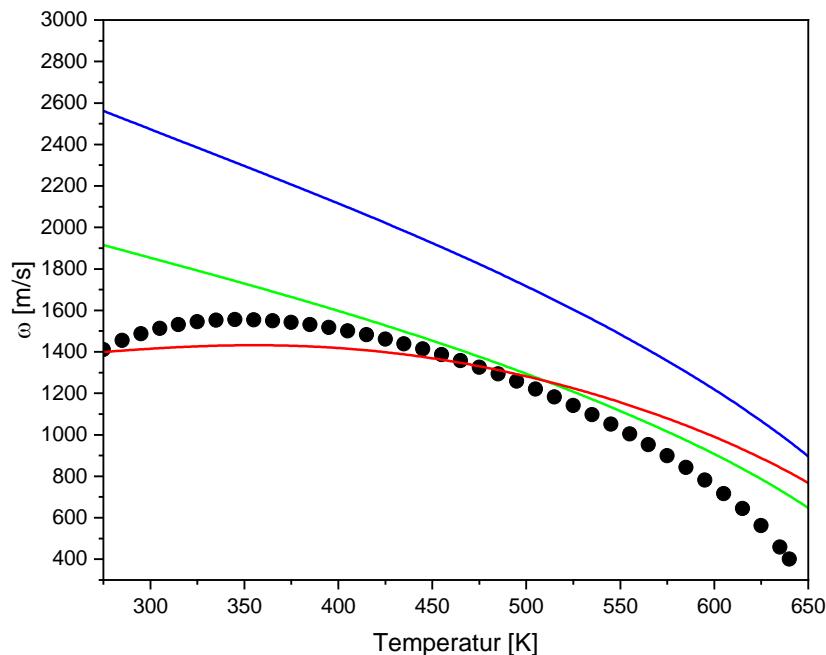


Abbildung 15: Schallgeschwindigkeit Wasser

Vergleich der Referenzdaten ([97], ●) mit den berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur[43]) Schallgeschwindigkeiten in der Flüssigphase von Wasser.

Freier Molenbruch

In die Modellierung der Tetraederstruktur mit AR-PC-SAFT fließt der freie Molenbruch X_i^A ein. Es existieren experimentelle Daten von Luck [99], welche mit denen aus der EoS berechneten in Abbildung 16 verglichen werden. PC-SAFT 2B und 4C unterschätzen die experimentellen Werte mit großen Abweichungen, während ARPC-SAFT diese nur leicht unterschätzt.

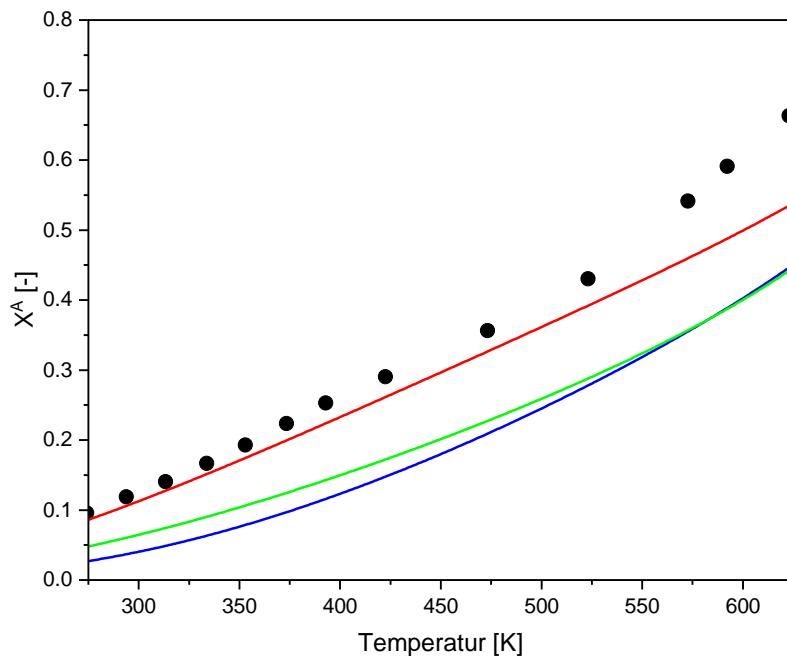


Abbildung 16: Freier Molenbruch Wasser

Vergleich des experimentellen ([99], ●) mit dem berechneten (ARPC-SAFT —, mit den Parametern aus der Literatur [48], PC-SAFT 2B —, mit den Parametern aus der Literatur [35] und 4C —, mit den Parametern aus der Literatur [43]) freien Molbruch von Wasser.

Oberflächenspannung

Mit der Parametrisierung von κ_i (Tabelle 6) für die Dichtegradiententheorie lässt sich die Oberflächenspannung modellieren (Abbildung 17). Es findet ein Vergleich mit experimentellen Daten von Vargaftik et al. [100] statt. Es lässt sich mit allen drei Modellen die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung für einen großen Temperaturbereich gut darstellen. Mit ARPC-SAFT wird für κ_i , sowohl mit als auch ohne linearer Temperaturabhängigkeit berechnet.

Tabelle 6:

Einflussparameter der DGT mit $\kappa_i = \kappa_{i0} + \kappa_{i1}T$ für Wasser unter Verwendung der experimentellen Daten aus der Literatur [100].

EoS	$\kappa_{i0} \left[\frac{J m^5}{mol^2} \right] 10^{-20}$	$\kappa_{i1} \left[\frac{J m^5}{K mol^2} \right] 10^{-20}$	Quelle κ_i
ARPC-SAFT [48]	2,9101	-0,0037	Diese Arbeit
	1,53	0,0	Diese Arbeit
PC-SAFT 2B [35]	1,435	0,0	[47]
PC-SAFT 4C [43]	1,3785	0,0	Diese Arbeit

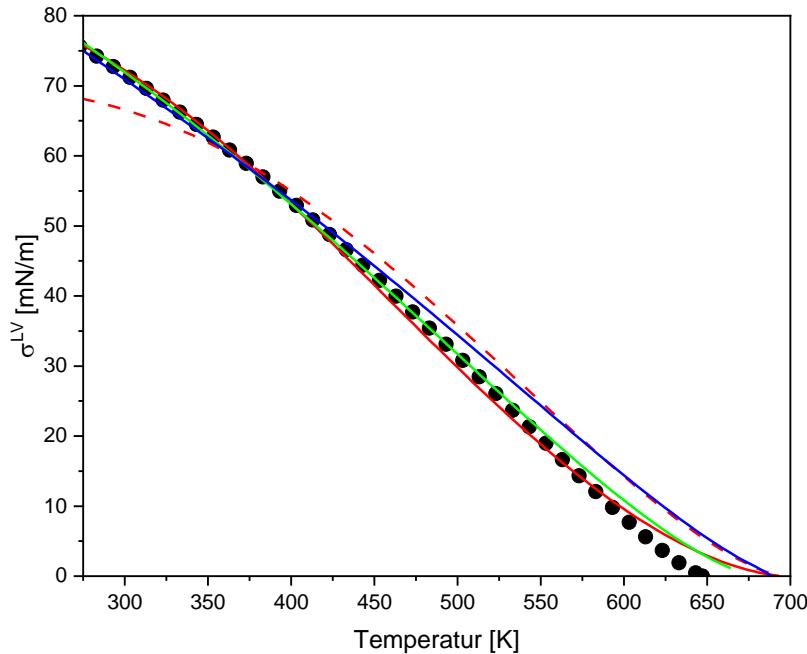


Abbildung 17: Oberflächenspannung Wasser

Vergleich der experimentellen (● [100]) mit den berechneten (ARPC-SAFT [48] — $\kappa_i(T)$, - - - $\kappa_i = 0$, mit den angepassten Parametern aus Tabelle 6, PC SAFT 2B [35] —, mit dem Parameter κ_i aus der Literatur [47] und 4C [43] — mit dem angepassten Parameter κ_i aus Tabelle 6) Oberflächenspannung von Wasser.

Oberflächendicke

Die Oberflächendicke Δz in Abhängigkeit der Temperatur (Abbildung 18) des inhomogenen Systems zwischen der Gas- und Flüssigbulkphase lässt sich nicht experimentell validieren. Der Verlauf der Oberflächendicke, der mit PC-SAFT 2B oder PC-SAFT 4C berechnet wurde, ist monoton steigend und die mit allen drei Modellen berechneten Δz -Werte nähern sich am kritischen Punkt dem Wert $\Delta z = \infty$ an. Interessant ist, dass ARPC-SAFT ein Minimum bei ca. 450 K ausbildet. Es ist denkbar, dass in Anbetracht der anderen Anomalien für Wasser ein solches Verhalten möglich ist. Die Berechnung in Abbildung 18 wurde mit ARPC-SAFT und einem temperaturabhängigen κ_i -Wert für die DGT durchgeführt. Berücksichtigt man keine Temperaturabhängigkeit von κ_i , zeigt sich ebenfalls ein Minimum in der Oberflächendicke Δz als Funktion der Temperatur.

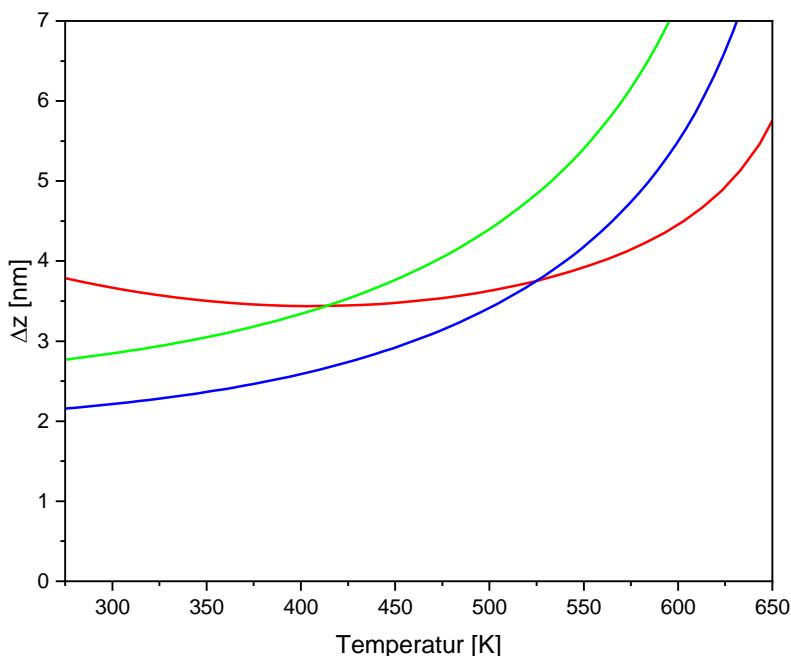


Abbildung 18: Oberflächendicke Wasser

Mit ARPC-SAFT (— $\kappa(T)$ [48]), PC-SAFT 2B (— [34]) und PC-SAFT 4C (— [43]) und den κ_i Parametern aus Tabelle 6 berechnete Oberflächendicke Δz in Abhängigkeit der Temperatur für Wasser

Dichteprofile

Die in der Abbildung 19 gezeigten Dichteprofile zeigen die örtliche Dichte von der Gasphase ($z = 0$) bis zur Flüssigphase ($z = \Delta z$). Das Minimum in der Oberflächendicke als Funktion der Temperatur muss sich auch in den Dichteprofilen bei verschiedenen Temperaturen widerspiegeln. Es wird nur die Modellierung von ARPC-SAFT betrachtet, da nur die Berechnungsergebnisse mit ARPC-SAFT ein Minimum der Oberflächendicke aufweisen (Abbildung 18). Die gestauchten Dichteprofile $\rho(z)$ in der Abbildung 19 führen zu dem Minimum in der Oberflächendicke (Abbildung 18).

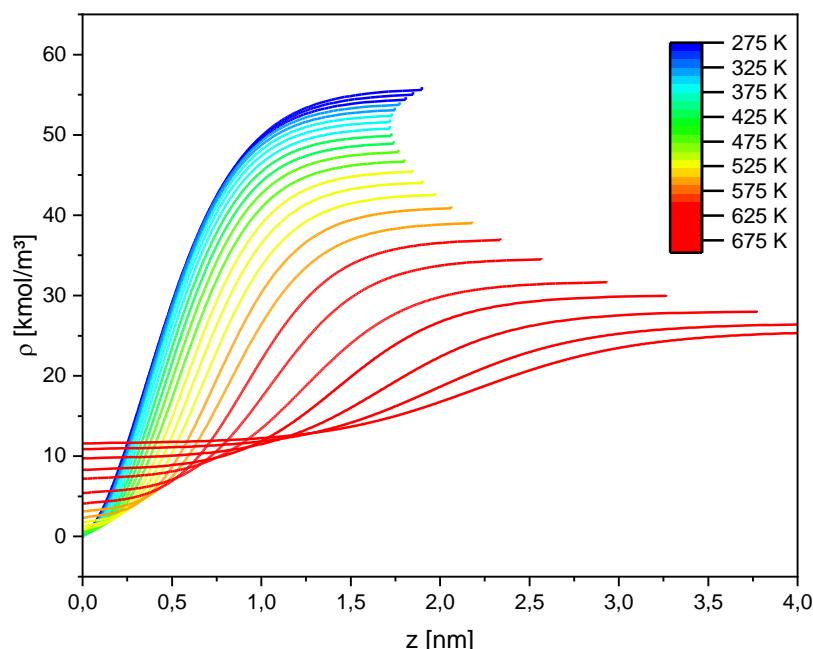


Abbildung 19: Dichteprofile Wasser

Mit ARPC-SAFT (— [48], und $\kappa_i(T)$ aus Tabelle 6) berechnete Dichteprofile $\rho(z)$ in Abhängigkeit der Temperatur für Wasser.

Vergleich der Modellierungsmöglichkeiten

PC-SAFT 2B zeigt Vorteile bei der Beschreibung der Dampfdruckkurve (Abbildung 7), ist aber auf Grund der unzureichend guten Beschreibung der Flüssigdichte weniger gut geeignet für die Verwendung mit der DGT.

PC-SAFT 4C Modell erreicht eine sehr gute Beschreibung der Flüssigdichte (Abbildung 8), jedoch auf Kosten der Genauigkeit bei der Modellierung der Dampfdruckkurve (Abbildung 7). Ebenfalls lässt sich mit diesem Modellansatz auch eine sehr gute Beschreibung der Oberflächenspannung erreichen (Abbildung 17).

ARPC-SAFT erzielt sowohl eine sehr gute Beschreibung der Flüssigdichte (Abbildung 8) als auch der Dampfdruckkurve (Abbildung 7). Es ist als einziger Modellansatz in der Lage mehrere Anomalien von Wasser zumindest qualitativ abzubilden. Dazu gehören die thermodynamischen Größen: isobare Wärmekapazität (Abbildung 11), isotherme Kompressibilität (Abbildung 13) und Schallgeschwindigkeit (Abbildung 15). ARPC-SAFT sagt eine weitere unbestätigte Anomalie des Minimums in der Oberflächendicke voraus (Abbildung 18).

ARPC-SAFT kann mit einer hohen Genauigkeit an die Größen ρ^L und P^{LV} angepasst werden. Das Einbeziehen der Tetraederstruktur von Wasser führt auch zu einer Verbesserung der qualitativen Beschreibung von Wasser für mehrere physikalischen Größen (Abbildung 10-Abbildung 16). Für die Beschreibung von Mischungen, lässt sich die ARPC-SAFT mittels Mischungsregeln [48] mit der PC-SAFT EoS [34, 35] kombinieren. In dieser Arbeit wird auf Grund der zuvor aufgeführten Vorteile die ARPC-SAFT für die Berechnungen von Mischungen weiterverfolgt. Zur Anwendung der DGT wird für weitere Berechnungen der Oberflächeneigenschaften der Reinstoffparameter mit linearer Temperaturabhängigkeit (Tabelle 6) verwendet.

4.2.1.2 1-Hexanol

Die in der Literatur vorhandene Parametrisierung mit PC-SAFT für 1-Hexanol [35] verwendet das 2B Assoziationsschema und ist in der Lage die Flüssigdichte und Dampfdruckkurve sehr gut abzubilden [35]. In der Literatur [35] wird eine Abweichung im Temperaturbereich 228 bis 610 K von 0,58 % für die Dampfdruckkurve und 0,71 % für die Flüssigdichte im Vergleich mit experimentellen Daten [101] angegeben. 1-Hexanol zeigt kein spezielles Assoziationsverhalten wie beispielsweise die Tetraeder Strukturen von Wasser oder der Dimerisierung von Essigsäure, welches in der Modellierung des Assoziationsbeitrages berücksichtigt werden sollte. Damit eignet sich 1-Hexanol gut um den Einfluss der mit Gl. (89) eingeführten Änderung zur Berechnung des Assoziationsbeitrages α^{as} zu untersuchen. Um diese Änderung zu quantifizieren, wird die Modellierung der Dampfdruckkurve und Flüssigdichten von 1-Hexanol mit drei Modellansätzen vergleichend betrachtet:

- PC-SAFT 2B mit den Parametern aus der Literatur [35].
- PC-SAFT 2B(d) mit den Parametern aus der Literatur [35].
- PC-SAFT 2B(d) mit der Neuanpassung des Parameters $\varepsilon^{A_i B_i}$

Die Neuanpassung des PC-SAFT 2B Modells mit Verwendung von Gl. (89) findet dabei ausgehend von dem Parametersatz aus der Literatur [35] statt. Es wird nur der Parameter der Assoziationsenergie $\varepsilon^{A_i B_i}$ neuangepasst, da durch die Verwendung von Gl. (89) eine veränderte Temperaturabhängigkeit der Assoziation resultiert und diese direkt von $\varepsilon^{A_i B_i}$ abhängt. Für die Optimierung des Parameters $\varepsilon^{A_i B_i}$ wird angenommen, dass der Dampfdruck deutlich stärker von diesem Parameter abhängt als die Flüssigdichte. Es wird das Newton-Verfahren zur Minimierung der Gl. ((88)) angewandt und es ergibt sich die in Tabelle 7 gezeigte neue Parametrisierung für das PC-SAFT 2B(d) Modell von 1-Hexanol. Der Wert des angepassten Parameters $\varepsilon^{A_i B_i}$ ändert sich dabei um 0,7 % im Vergleich zum ursprünglichen Parameter aus der Literatur [35], beziehungsweise um den positiven Betrag von 20 K.

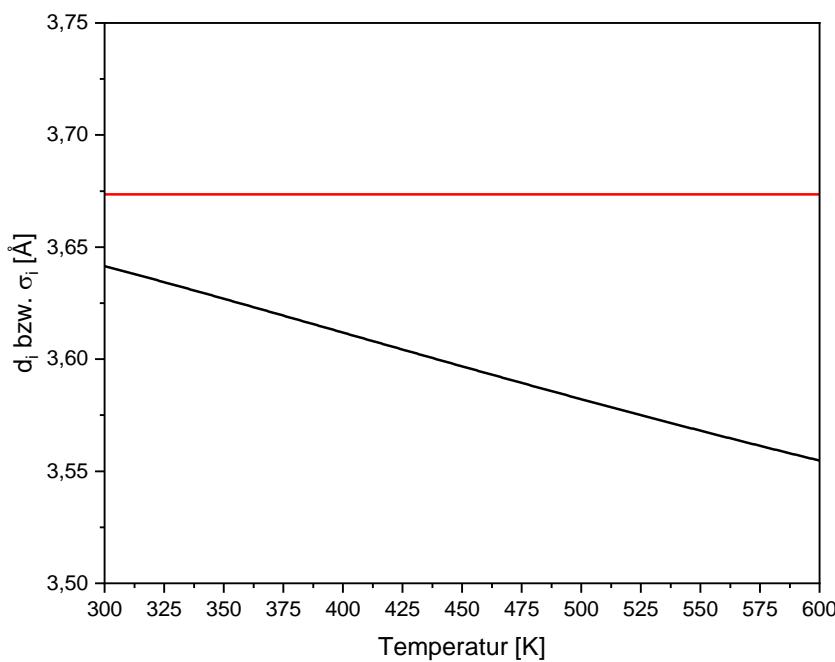
Tabelle 7:

Reinstoffparameter für 1-Hexanol mit PC-SAFT 2B(d)

Komponente i	m_i [-]	σ_i [\AA]	ε_i [K]	$\varepsilon^{A_i B_i}$ [K]	$k^{A_i B_i}$ [-]	Quelle
1-Hexanol 2B(d)	3.5146	3.6735	262.32	2558.9*	0.005747	Diese Arbeit

*Es wurde nur der Parameter $\varepsilon^{A_i B_i}$ neuangepasst, wobei m_i , σ_i , ε_i und $k^{A_i B_i}$ denen aus der Literatur [35] entsprechen. Die experimentellen Dampfdrücke wurden der Literatur [102] entnommen.

Eine solch geringe Änderung von $\varepsilon^{A_i B_i}$ ist vernachlässigbar in Hinsicht der Abbildung eines physikalisch repräsentativen Wertes der Assoziationsenergie. Der Einfluss der Verwendung von Gl. (89) charakterisiert sich dadurch, dass die Assoziationsstärke $\Delta^{A_i B_i}$ entsprechend mit d_i^3 statt σ_i^3 skaliert. In Abbildung 20 ist der Verlauf der Segmentdurchmesser über die Temperatur dargestellt. Der Segmentdurchmesser d_i strebt nach Gl. (16) für die Temperatur $T \rightarrow 0$ den Grenzwert $d_i = \sigma_i$ an und für $T \rightarrow \infty$ den Grenzwert von $d_i = 0,88 \sigma_i$ an. Dies hat zur Folge, dass die Assoziationsstärke $\Delta^{A_i B_i}$ mit Gl. (89) geringere Werte als mit Gl. (26) annimmt. Eine verringerte Assoziationsstärke hat auch zur Folge, dass für eine gegebene Temperatur die Volatilität des beschriebenen Stoffes zunimmt und somit auch der Dampfdruck an dieser Stelle höher ausfällt.

**Abbildung 20: Temperaturabhängigkeit des Segmentdurchmessers von 1-Hexanol**

Vergleich der Segmentdurchmesser aus PC-SAFT 2B: — σ_i [35]; PC-SAFT 2B(d) — d_i (Gl. (16)) von 1-Hexanol.

Dampfdruckkurve

Die Abweichungen der drei Modellierungsansätze gegenüber den experimentellen Daten der Dampfdruckkurve [102] sind in Abbildung 21 für den Temperaturbereich 325 bis 430 K dargestellt. Das PC-SAFT 2B Modell [35] weist für den in Abbildung 21 dargestellten Temperaturbereich sehr geringe Abweichungen auf. Mit 4,1 %, tritt die größte Abweichung, zu den experimentellen Daten für den Dampfdruck bei ca. 333 K auf. Es ist zu beachten, dass an dieser Stelle der experimentelle Wert des Dampfdruckes ca. 1350 Pa beträgt, welches einer absoluten Abweichung von $|P_{exp}^{LV} - P_{calc}^{LV}| = 50 \text{ Pa}$ entspricht. Bei der höchsten Temperatur von 430 K beträgt der Dampfdruck ca. 1 bar und PC-SAFT 2B weist an dieser Stelle eine absolute Abweichung von 800 Pa bei 0,79 % relativer Abweichung auf. Die Anwendung des PC-SAFT 2B(d) Modells mit denselben Parametern aus der Literatur [35] führt zu einer Verschiebung der Dampfdruckkurve in Richtung höheren Drücken und zu einer größeren Abweichung zu den Experimenten [102]. Eine deutliche Verbesserung ist durch eine Korrektur der Assoziationsenergie bei Verwendung des temperaturabhängigen Segmentdurchmessers in der Abbildung 21 zu erkennen.

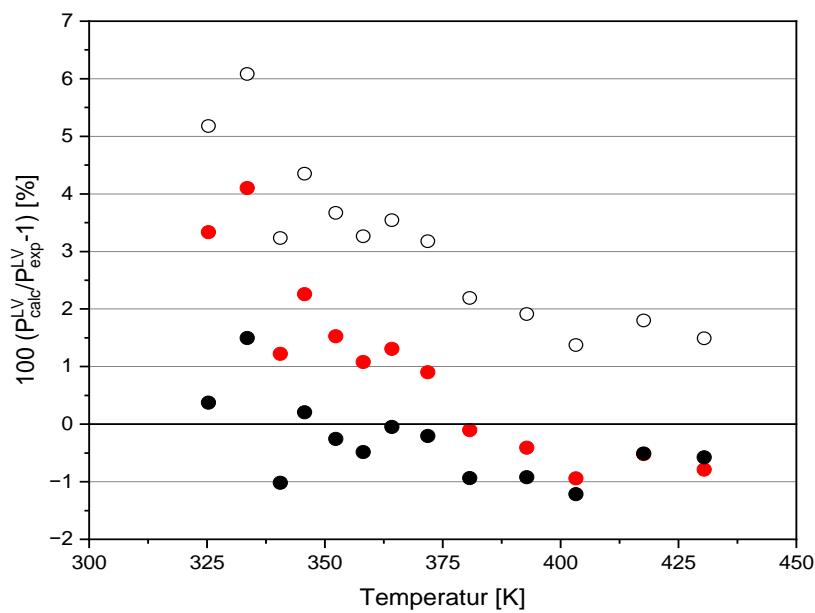


Abbildung 21: Dampfdruckkurve-Abweichung 1-Hexanol

Vergleich der experimentellen [102] mit den berechneten (PC-SAFT 2B mit den Parametern aus der Literatur [35] ●; PC-SAFT 2B(d) mit den Parametern aus der Literatur [35] ○ und PC-SAFT 2B(d) mit den Parametern aus Tabelle 7 ●) Abweichungen zur Dampfdruckkurve von 1-Hexanol.

Die Differenz der relativen Abweichung zu den experimentellen Daten der Dampfdruckkurve $\Delta rel\%(P^{LV})$ des PC-SAFT 2B Modells gegenüber PC-SAFT 2B(d) ohne, und mit neuer Parametrisierung, ist in Abbildung 22 dargestellt. Es verdeutlicht sich dabei die positive Abweichung durch die Anwendung von PC-SAFT 2B(d), während ebenfalls zu sehen ist, dass die Differenz der relativen Abweichungen mit steigender Temperatur leicht zunimmt. Dabei bewegt sich die Abweichung für den dargestellten Temperaturbereich zwischen 1,0 und 6,0 %. Damit ist die Abweichung gegenüber der Dampfdruckkurve in einem prozentualen Bereich, welcher eine Neuanpassung des Parameters $\varepsilon^{A_i B_i}$ rechtfertigt. Mit der Neuanpassung des Parameters konnte im Vergleich zu PC-SAFT 2B die Abweichung der Dampfdruckkurve (Abbildung 21) im Temperaturbereich 325 bis 375 K um ein Vielfaches reduziert werden. Das neu parametrisierte PC-SAFT 2B(d) Modell zeigt gegenüber PC-SAFT 2B eine negative Verschiebung der Abweichung zur Dampfdruckkurve. Nach neuer Parametrisierung besteht weiterhin eine positive Steigung der Differenz der relativen Abweichung zu PC-SAFT 2B, wobei sich die Steigung der Differenz deutlich höher ausfällt als mit PC-SAFT 2B(d) ohne Anpassung des Parameters $\varepsilon^{A_i B_i}$.

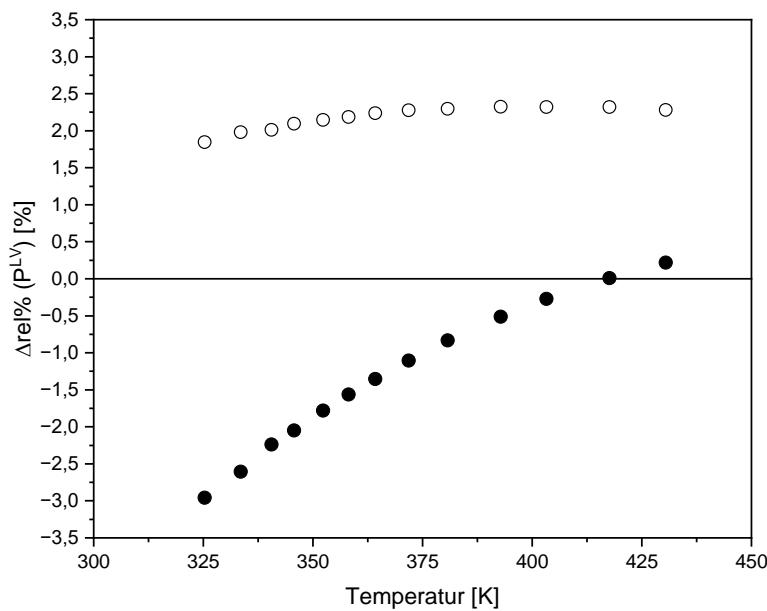


Abbildung 22: Differenz der Abweichung zur Dampfdruckkurve für 1-Hexanol

Vergleich von $\Delta rel\%(P^{LV})$ bezogen auf die experimentellen Dampfdruckkurve [102] zwischen PC-SAFT 2B mit den Parametern aus der Literatur [35] und PC-SAFT 2B(d) mit den Parametern aus der Literatur [35] O; und zwischen PC-SAFT 2B mit den Parametern aus der Literatur [35] und PC-SAFT 2B(d) mit den Parametern aus Tabelle 7 ●, für 1-Hexanol über die Temperatur.

Gleichgewichtsdichten

Die Flüssigdichten (Abbildung 23) von 1-Hexanol können mit PC-SAFT 2B durch beide Varianten außerordentlich gut beschrieben werden. Für den gezeigten Temperaturbereich treten nur minimale Abweichungen gegenüber den experimentellen Daten [103] auf. Die Berechnungen mit PC-SAFT 2B(d) zeigen nur sehr geringe Änderungen in den Ergebnissen der Flüssigdichten gegenüber PC-SAFT 2B. Auch die Lage des berechneten kritischen Punktes erfährt dabei kaum eine Änderung. Der mit PC-SAFT 2B berechnete kritische Punkt liegt bei ca. 627,2 K und der von PC-SAFT 2B(d) (Tabelle 7) nur wenig darunter bei ca. 626,2 K.

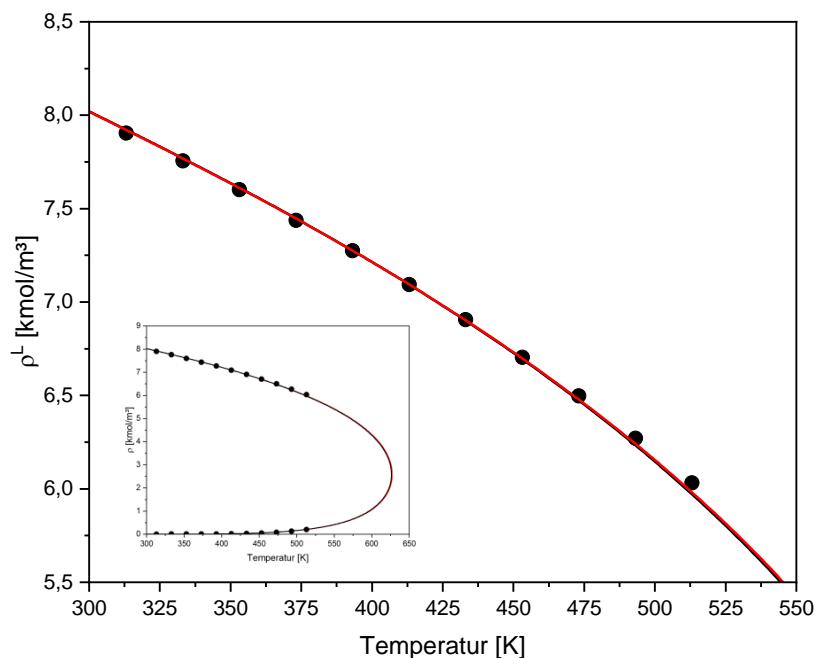


Abbildung 23: Flüssigdichte 1-Hexanol

Vergleich der experimentellen ([103] ●) mit den berechneten PC-SAFT 2B (— Parameter aus der Tabelle 7 und — mit den Parametern aus der Literatur [35]) Flüssigdichte von 1-Hexanol. Das Insert zeigt die Flüssig- und Gasdichten.

In Abbildung 24 sind die prozentualen relativen Abweichungen der beiden Modellansätze dargestellt. Der Einfluss von PC-SAFT 2B(d) auf die Flüssigdichte ist für Temperaturen um 300 K sehr gering und die Abweichung ändert sich im Vergleich zu PC-SAFT 2B um weniger als 0,1%. Der Unterschied vergrößert sich mit zunehmender Temperatur, wo die größte Änderung der Abweichung der Flüssigdichte gegenüber den experimentellen Daten bei 513,15 K ca. 0,34% beträgt. Mit der Parametrisierung von PC-SAFT 2B(d) aus Tabelle 7 reduziert sich der Unterschied gegenüber PC-SAFT 2B im gesamten

Temperaturbereich, wobei sich die größte Abweichung bei $513,15\text{ K}$ nur noch 0,17% beträgt.

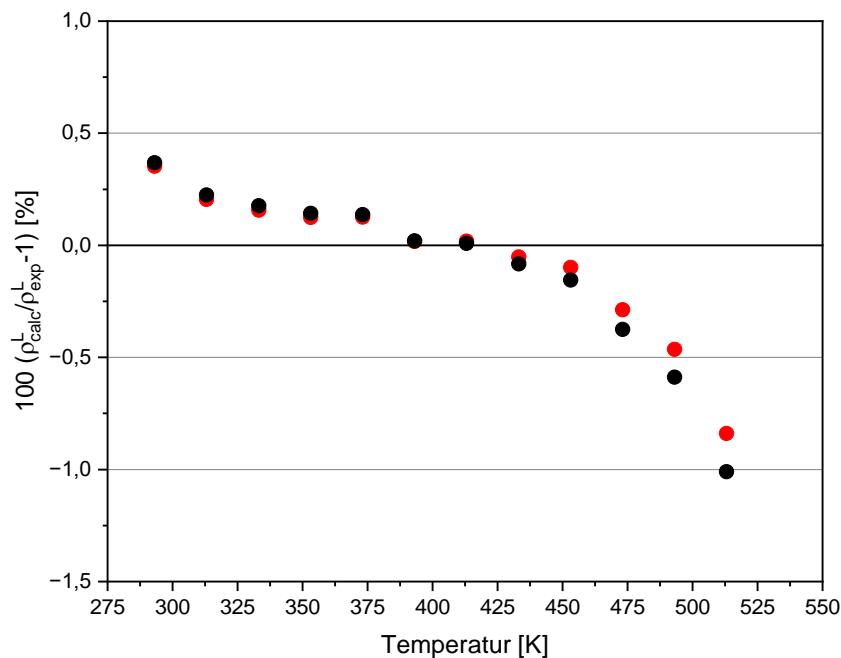


Abbildung 24: Flüssigdichten-Abweichung 1-Hexanol

Vergleich der experimentellen [103] mit der berechneten PC-SAFT 2B (● [35] und ● mit Parametern aus der Tabelle 7) Flüssigdichten von 1-Hexanol.

Es zeigt sich, dass der neue Modellierungsansatz ohne Änderung der Parametrisierung vor allem Einfluss auf den Verlauf der Dampfdruckkurve (Abbildung 21), nicht aber auf den der Flüssigdichte (Abbildung 24) nimmt.

Bei der Beschreibung der Gasdichten (Abbildung 25) sind keine quantitativ relevanten Unterschiede zwischen PC-SAFT 2B und PC-SAFT 2B(d) zu beobachten. Beide Modellansätze weisen im Vergleich mit den experimentellen Daten [103] große Abweichungen für Temperaturen kleiner als 375 K auf, während für darüber liegende Temperaturen die experimentellen Gasdichten mit einer hohen Genauigkeit beschrieben werden.

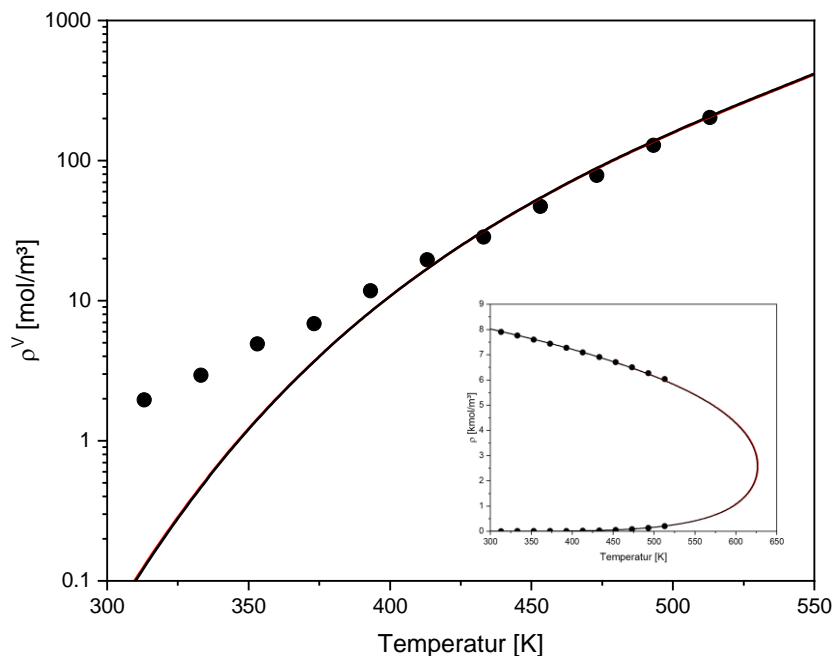


Abbildung 25: Gasdichten 1-Hexanol

Vergleich der experimentellen (● [103]) mit den berechneten PC-SAFT 2B (— mit den Parametern aus der Literatur [35] und — mit den Parametern aus Tabelle 7) Gasdichten von 1-Hexanol. Das Insert zeigt die Flüssig- und Gasdichten.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung (Abbildung 26) wurde mit dem PC-SAFT 2B Modell [35] in Verbindung mit der DGT von Danzer [6] modelliert, wobei der Einflussparameters κ_i an den experimentellen Wert [104] der Oberflächenspannung bei $298,15\text{ K}$ angepasst wurde. Der experimentelle Wert bei $298,15\text{ K}$ stimmt dadurch mit dem berechneten Wert der DGT überein.

Tabelle 8:

Einflussparameter der DGT $\kappa_i = \kappa_{i0} + \kappa_{i1}T$ für 1-Hexanol unter Verwendung der experimentellen Daten aus der Literatur [104].

EoS Parameter	$\kappa_{i0} \left[\frac{\text{J m}^5}{\text{mol}^2} \right] 10^{-20}$	$\kappa_{i1} \left[\frac{\text{J m}^5}{\text{K mol}^2} \right] 10^{-20}$	Quelle κ_i
PC-SAFT 2B [35]	27,08	0,0	[6]
PC-SAFT 2B(d) (Tabelle 7)	9,2459	0,0588	Diese Arbeit

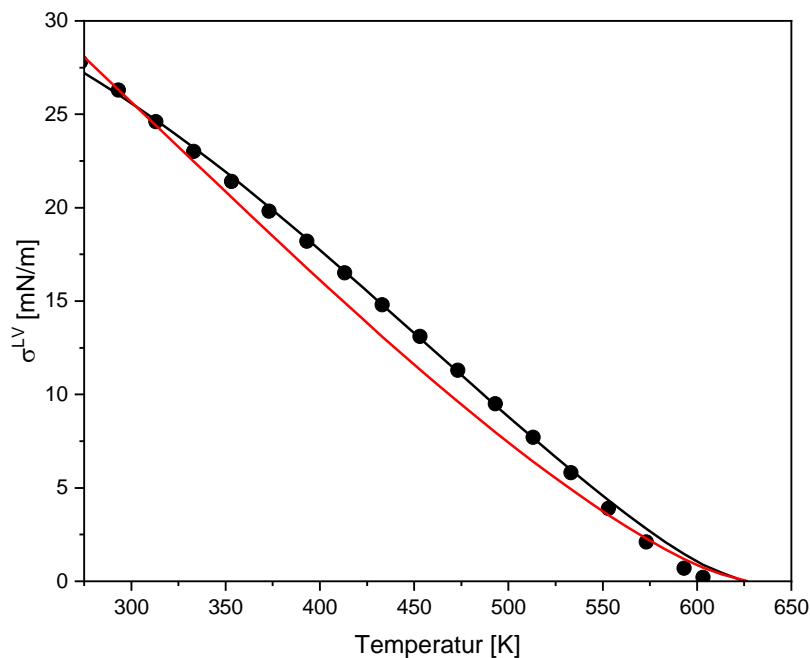


Abbildung 26: Oberflächenspannung 1-Hexanol

Vergleich der experimentellen (● [104]) mit der berechneten (— PC-SAFT 2B mit den Parametern aus der Literatur [35] und — mit den Parametern aus Tabelle 7) Oberflächenspannung von 1-Hexanol, wobei die κ_i -Werten aus Tabelle 8 sind.

Für darüberliegende Temperaturen werden mit dieser Modellierung die experimentellen Werte [104] leicht unterschätzt, wobei die größte absolute Abweichung bei ca. 450 K mit fast 2 mN/m auftritt. Für eine bessere Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung wird für 1-Hexanol eine lineare Temperaturabhängigkeit des

Einflussparameters unter Verwendung der experimentellen Daten [104] in dieser Arbeit bestimmt (Tabelle 8). Im Temperaturbereich von 298 bis 550 K ist dadurch eine nahezu perfekte Repräsentation der experimentellen Daten durch das PC-SAFT 2B(d) Modell (Tabelle 7) möglich. Die bessere Beschreibung ist nicht auf die verwendete EoS zurückzuführen, sondern allein auf die Beschreibung des Einflussparameters über eine lineare Temperaturabhängigkeit. Eine wesentliche Verbesserung in der Beschreibung der Oberflächenspannung kann man auch durch die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Einflussparameters und die Verwendung von PC-SAFT 2B [35] erreichen

4.2.1.3 Essigsäure

Essigsäure stellt mit dem speziellen Assoziationsverhalten (Kapitel 2.1.1.2) eine weitere Komplexität für die thermodynamische Beschreibung dar. Besonders ist die Dimerisierung in der Gasphase, welche zu einer deutlichen Änderung der Gasdichte ρ^V führt. Prinzipiell kann für Essigsäure zur thermodynamischen Beschreibung das 1A Assoziationsschema oder das 2B Assoziationsschema verwendet werden. Die in der Literatur [46] parametrisierte PC-SAFT mit dem Assoziationsschema 1A verwendete bei der Berechnung von a^{as} (Gl. (31)) den temperaturunabhängigen Segmentdurchmesser, σ_i . Im Rahmen dieser Arbeit wird bei der Berechnung von a^{as} (Gl. (31)) der temperaturabhängige Segmentdurchmesser d_i verwendet. Deshalb ist eine neue Parametrisierung notwendig. In der Literatur [46] wurden zur Parameteranpassung die Flüssigdichte und der Dampfdruck verwendet. Da die besondere Herausforderung bei Essigsäure die Dimerisierung in der Gasphase ist, werden die Gasdichten bei der Parametrisierung mit verwendet. Die Modellierung verschiedener physikalischer Eigenschaften von Essigsäure wird mit drei Modellansätzen vergleichend betrachtet. Für die Parametrisierung der PC-SAFT 2B EoS aus der Literatur [35] wurde in der Literatur [6] auch der Einflussparameter κ_i angepasst und wird daher als Vergleichsmodellierung mitverwendet. Zur Parameteranpassung der PC-SAFT 1A(d) EoS werden die experimentellen Daten aus der Literatur [100,105,106] zur Bestimmung der Minimierungsfunktion verwendet. Die Parameteranpassung für die fünf Reinstoffparameter erfolgte mit dem PMN-Verfahren im Temperaturbereich zwischen 290 K und der kritischen Temperatur bei 592,9 K. Als Startwerte für die

Parameteranpassung wurden die Parameter aus der Literatur [46] verwendet. Im Gegensatz zur Parameteranpassung von 1-Hexanol 2B(d) (Kapitel 4.2.1.2) wird die Minimierung der Gl. (88) unter Anpassung aller Reinstoffparameter durchgeführt. Für Essigsäure wird daher der neue Modellierungsansatz 1A(d) mit dem 1A und 2B Modell verglichen. Die drei Modellierungsansätze und verwendeten Parametrisierungen sind in Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9:

PC-SAFT Reinstoffparameter für Essigsäure

As.-Modell	m_i [-]	σ_i [\AA]	ε_i [K]	$\varepsilon^{A_i B_i}$ [K]	$k^{A_i B_i}$ [-]	Anpassungsgrößen	Quelle
1A(d)	1.5776	3.6253	273.34	6197.8	0.001634	P^{LV}, ρ^L, ρ^V	Diese Arbeit
1A	1.5286	3.6681	279.91	5778.9	0.003102	P^{LV}, ρ^L	[46]
2B	1.3403	3.858	211.59	3044.4	0.0756	P^{LV}, ρ^L	[35]

Die neuangepassten Parameter m_i , σ_i , ε_i für 1A(d) liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie der Parametersatz aus der Literatur [46]. Die Segmentzahl m_i liegt dabei etwas höher als der Startwert, wobei der Segmentdurchmesser σ_i und die Dispersionsenergie ε_i im Vergleich mit den Startwerten etwas tiefer liegen. Die optimierte Assoziationsenergie $\varepsilon^{A_i B_i}$ liegt mehr als 400 K über dem Startwert, während sich der Parameter des Assoziationsvolumens $k^{A_i B_i}$ für PC-SAFT 1A(d) im Vergleich zum Startwert nahezu halbiert hat. Mit den drei Modellansätzen aus der Tabelle 9 werden für Essigsäure folgende Reinstoffeigenschaften des Flüssig-Gas Gleichgewichts untersucht:

- Dampfdruckkurve P^{LV} Abbildung 27
- Gleichgewichtsdichten $\rho^{L,V}$ Abbildung 28, Abbildung 29
- Verdampfungsenthalpie Δh^{LV} Abbildung 30
- Oberflächenspannung σ^{LV} Abbildung 31
- Freier Molenbruch X^A Abbildung 32

Dampfdruckkurve

Die Dampfdruckkurve (Abbildung 27) lässt sich mit allen Modellansätzen sehr gut beschreiben. Sowohl das 1A und 1A(d) Modell erreichen im Temperaturbereich von 300 bis 420 K eine mit unter 2 % sehr geringe Abweichung, während die Abweichungen von PC-SAFT 2B mit bis zu 4 % deutlich höher ausfallen. Es fällt auf, dass beide Modellierungen mit einer Assoziationsstelle nahezu im gesamten Temperaturbereich sehr ähnliche Abweichungen haben. Ab ca. 390 K macht sich ein Unterschied der Abweichungen zwischen 1A(d) und 1A bemerkbar. Der Modellansatz 1A(d) zeigt über dieser Temperatur zunehmende Abweichungen gegenüber dem 1A Modell.

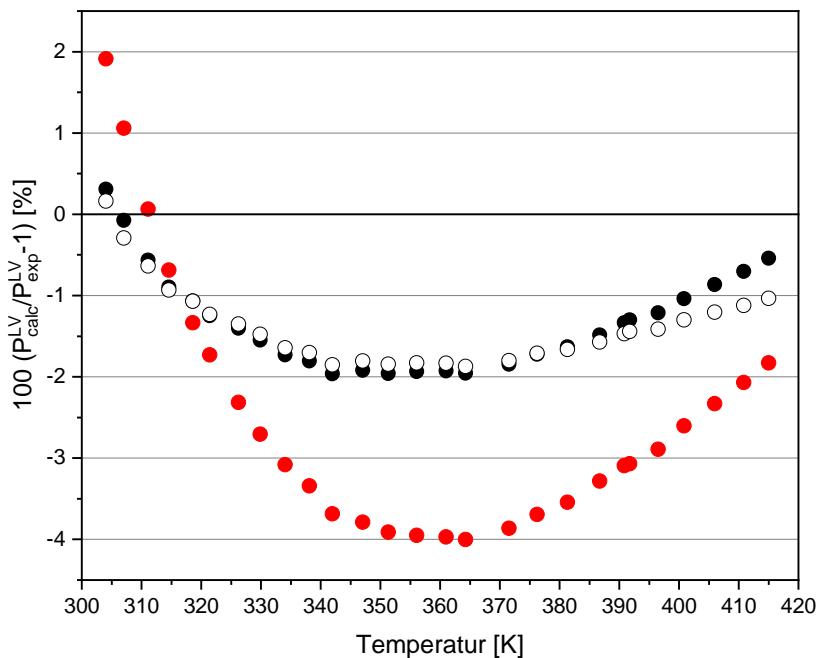


Abbildung 27: Dampfdruckkurve-Abweichung Essigsäure

Vergleich der experimentellen [100] mit der berechneten (mit den Parametern aus Tabelle 9: ● PC-SAFT 1A(d), ○ PC-SAFT 1A [46], ● PC-SAFT 2B [35]) Dampfdruckkurve von Essigsäure.

Gleichgewichtsdichten

Zur Beschreibung der Flüssigdichte sind sowohl das 1A als auch das 2B Assoziationsschema sehr gut geeignet (Abbildung 28). Für Temperaturen von 300 bis 450 K erreicht PC-SAFT 1A und 1A(d) etwas bessere Ergebnisse und zwischen 450 und 550 K wiederum PC-SAFT 2B leicht bessere Ergebnisse im Vergleich zu den experimentellen Daten [105]. Der kritische Punkt [106] wird von PC-SAFT 1A(d) nur sehr wenig mit ca. 12 K überschätzt und das PC-SAFT 2B überschätzt diesen um ca. 25 K. Das 1A(d) Modell trifft auch im Vergleich mit 1A die kritische Dichte etwas besser.

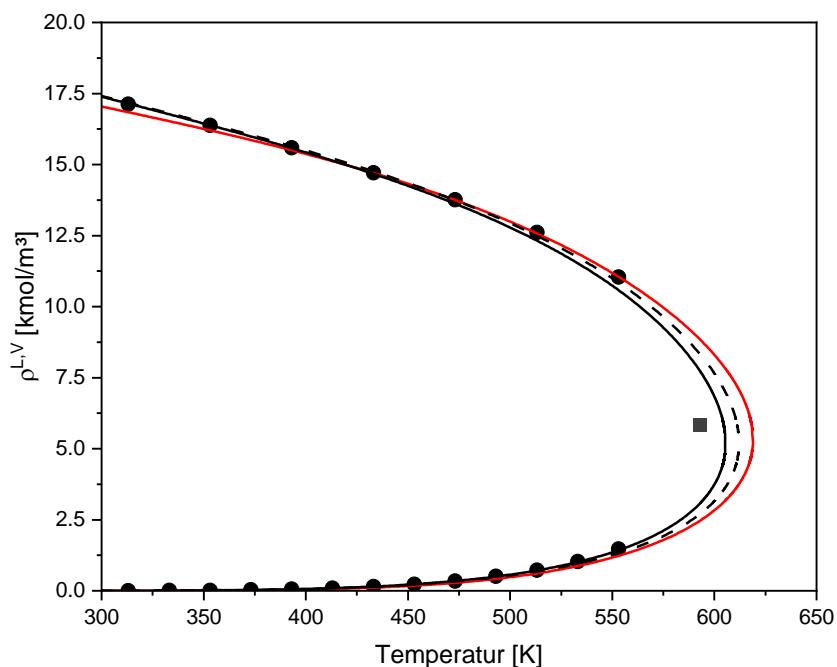


Abbildung 28: Gleichgewichtsdichten

Vergleich der experimentellen (● [105], ■ [106]) mit den berechneten (mit den Parametern aus Tabelle 9: — PC-SAFT 1A(d), --- PC-SAFT 1A [46], — PC-SAFT 2B [35]) Gleichgewichtsdichten von Essigsäure.

Deutliche unterschiedliche Ergebnisse zwischen dem 1A und 2B Assoziationsschema zeigen sich für die Gasphase bei näherer Betrachtung (Abbildung 29). PC-SAFT 1A(d) erreicht, durch die Berücksichtigung der experimentellen Gasdichten aus der Literatur [105] bei der Parameteranpassung eine sehr hohe Genauigkeit im gesamten Temperaturbereich. Für das 1A Modell zeigen sich nur minimale Unterschiede gegenüber 1A(d), während PC-SAFT 2B die Gasdichte im gesamten Temperaturbereich deutlich unterschätzt.

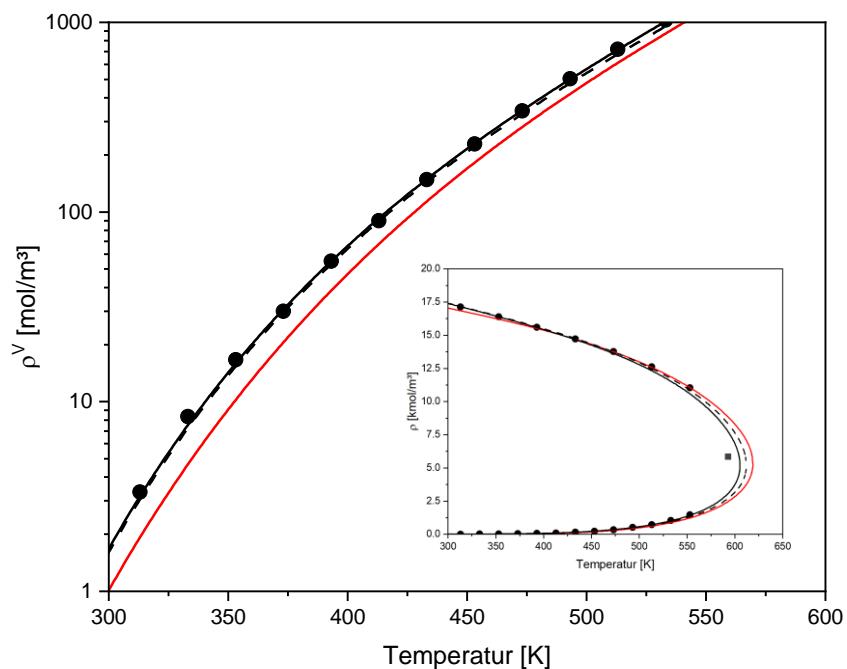


Abbildung 29: Gasdichte Essigsäure

Vergleich der experimentellen (● [105], ■ [106]) mit den berechneten (mit den Parametern aus Tabelle 9: — PC-SAFT 1A(d), --- PC-SAFT 1A [46], — PC-SAFT 2B [35]) Gasdichte von Essigsäure. Das Insert zeigt die Flüssig- und Gasdichten.

Verdampfungsenthalpie

Nur das 1A Assoziationsschema ist in der Lage den flachen Verlauf der Verdampfungsenthalpie von Essigsäure zwischen 300 und 500 K abzubilden (Abbildung 30). Die Abweichungen zwischen den Berechnungen mit PC-SAFT 2B und den experimentellen Verdampfungsenthalpien [107,108] nehmen mit abnehmender Temperatur zu und erreichen bei 300 K nahezu 100%, wobei die Verdampfungsenthalpie deutlich überschätzt wird. Zwischen PC-SAFT 1A und 1A(d) zeigen sich nur geringe quantitative Unterschiede. Es ist eine leichte Streuung der experimentellen Daten [107, 108] beobachtbar, und es lässt sich damit nicht ausmachen, ob das 1A oder 1A(d) die Verdampfungsenthalpie genauer modelliert.

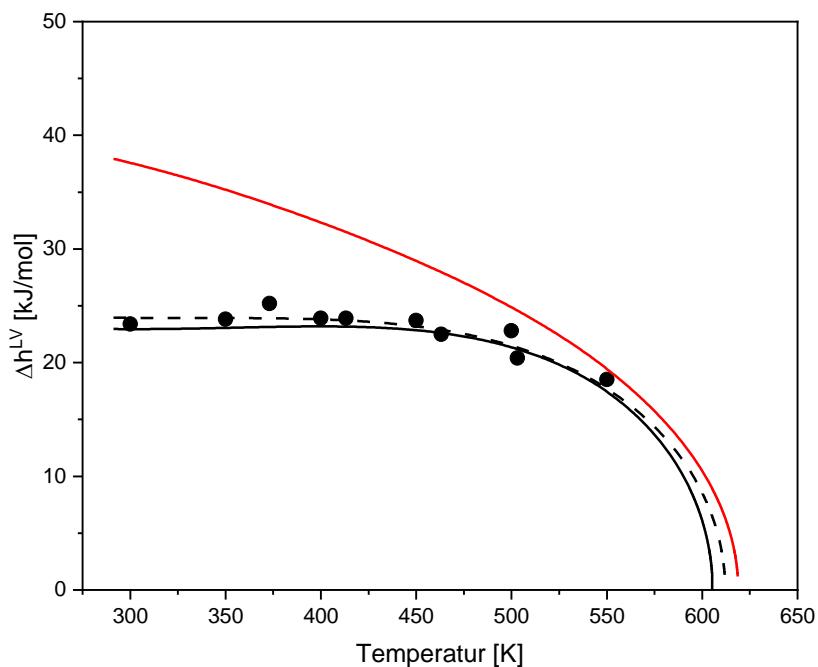


Abbildung 30: Verdampfungsenthalpie Essigsäure

Vergleich der experimentellen (■ [107], ● [108], ▲ [109]) mit der berechneten (mit den Parametern aus Tabelle 9: — PC-SAFT 1A(d), --- PC-SAFT 1A [46], — PC-SAFT 2B [35]) Verdampfungsenthalpie von Essigsäure.

Oberflächenspannung

Mit der Parametrisierung von κ_i (Tabelle 10) für die DGT lässt sich die Oberflächenspannung modellieren (Abbildung 31) und mit den experimentellen Daten von Vargaftik [110] vergleichen. Es lässt sich mit beiden Modellansätzen die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung für den gesamten Temperaturbereich sehr gut darstellen. Der angepasste temperaturabhängige Einflussparameter der DGT für das 1A(d) Modell lässt sich auch für das 1A Modell verwenden. In der Qualität der Beschreibung der Oberflächenspannung ist kein wesentlicher Unterschied zwischen den drei Modellansätzen zu erkennen.

Tabelle 10:

Einflussparameter der DGT $\kappa_i = \kappa_{i0} + T \kappa_{i1}$ für Essigsäure unter Verwendung der experimentellen Daten aus der Literatur [110].

EoS Parameter	$\kappa_{i0} \left[\frac{J m^5}{mol^2} \right] 10^{-20}$	$\kappa_{i1} \left[\frac{J m^5}{K mol^2} \right] 10^{-20}$	Quelle κ_i
PC-SAFT 1A(d)	4,9143	0,0134	Diese Arbeit
PC-SAFT 1A [46]	4,9143	0,0134	Diese Arbeit
PC-SAFT 2B [35]	11,38	0,0	[6]

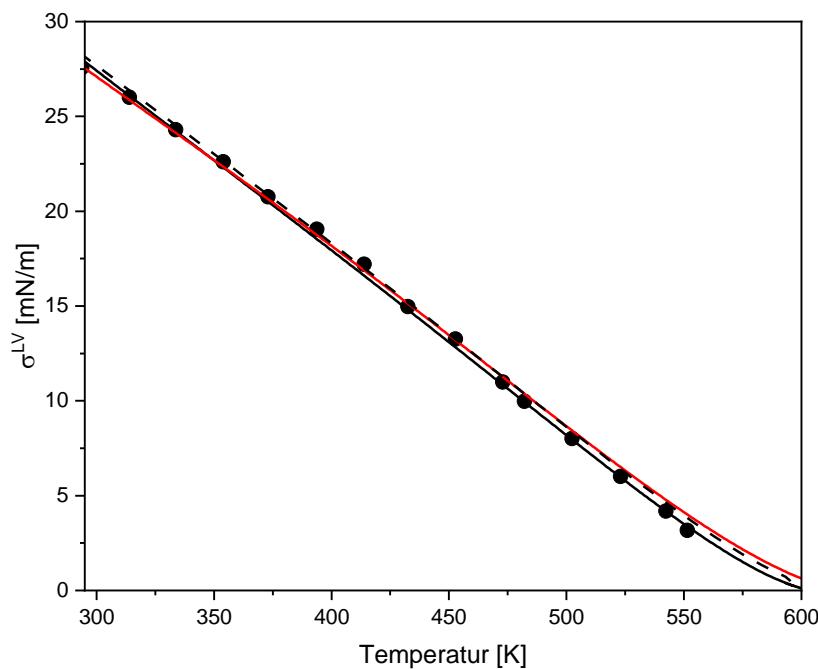


Abbildung 31: Oberflächenspannung Essigsäure

Vergleich der experimentellen (● [110]) mit den berechneten (mit den Parametern aus Tabelle 9: — PC-SAFT 1A(d), --- PC-SAFT 1A [46], — PC-SAFT 2B [35] und den Werten für κ_i aus Tabelle 10) Oberflächenspannung von Essigsäure.

Freier Molenbruch

Ritter und Simons [57] untersuchten die Molmasse von Essigsäure in der Gasphase. Aus der bestimmten Molmasse ergab sich bei 350 K ein Dimeranteil von ca. 85%, welcher mit zunehmender Temperatur zunimmt [57]. Es werden erstmals experimentelle Daten mit den mit PC-SAFT berechneten Monomerbrüchen berechnet. In Abbildung 32 ist zwischen dem 1A und 2B Assoziationsschema ein fundamentaler Unterschied zu beobachten. Betrachtet man den freien Molenbruch X_i^A , als Anteil an Monomeren so ergibt sich der Dimeranteil mit $1 - X_i^A$. Das PC-SAFT 2B Modell ist nicht in der Lage diesen hohen Assoziationsanteil in der Gasphase zu beschreiben und berechnet die falsche Temperaturabhängigkeit. Für Temperaturen nahe 300 K wird sogar ein Monomer Anteil von 95 % in der Gasphase vorhergesagt. Im Gegensatz dazu, wird mit dem PC-SAFT 1A und 1A(d) Modell die richtige Temperaturabhängigkeit berechnet und die berechneten freien Molenbrüche sind in der gleichen Größenordnung, wie die experimentellen Daten [57].

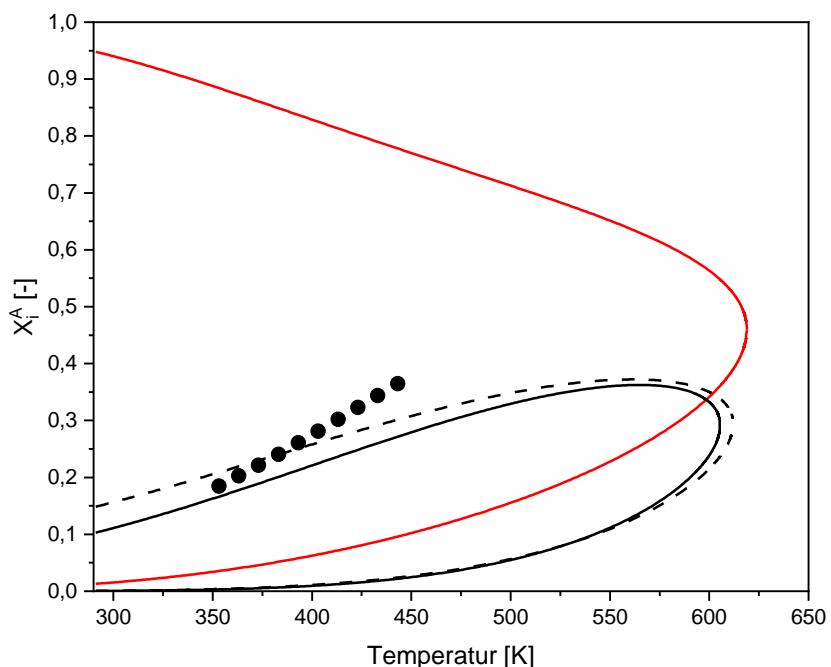


Abbildung 32: Freier Molenbruch Essigsäure

Vergleich der experimentellen (●, [57]) mit den berechneten (mit den Parametern aus Tabelle 9: — PC-SAFT 1A(d), --- PC-SAFT 1A [46], — PC-SAFT 2B [35]) freien Molenbruch der Essigsäure.

Vergleich der Modellierungsmöglichkeiten

Jedoch ist besonders auffällig, dass für das 2B Assoziationsschema die Abweichung der Verdampfungsenthalpie im Vergleich mit experimentellen Daten besonders groß ist (Abbildung 30). Das 1A Assoziationsschema liefert hierbei deutlich bessere Modellierungsergebnisse (Abbildung 30). Nach Clausius-Clapeyron lässt sich die Verdampfungsenthalpie über die Steigung der Dampfdruckkurve und der Differenz der Dichten von flüssiger und gasförmiger Phase bei einer Temperatur bestimmen. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Dichten der Gasphase mit dem 2B Modell nicht ausreichend erfasst sind. Für die Beschreibung der Dimerisierung in der Gasphase ist das 1A Assoziationsschema repräsentativer, da die Hydroxy- und Carbonylgruppe gleichzeitig besetzt werden. Die Flüssigdichte wird sowohl mit dem 1A als 2B Assoziationsschema sehr gut wiedergegeben, wobei bei Temperaturen bis 450 K die Flüssigdichte durch das 1A Assoziationsschema besser wiedergegeben wird und für Temperaturen größer als 450 K durch das 2B Assoziationsschema bessere Ergebnisse liefert (Abbildung 28). Die Gasdichte, welche durch die Dimerisierung der Essigsäure in der Gasphase beeinflusst wird, zeigt für das 2B Assoziationsschema deutliche Abweichungen (Abbildung 29). Das 1A Assoziationsschema ist in der Lage die Gasdichte gut wiederzugeben, da durch das Verwenden von nur einer Assoziationsstelle in der Modellierung die Dimerisierung besser repräsentiert wird. Dies wird vor allem deutlich in der Veranschaulichung des freien Molbruchs (Abbildung 32), bei dem sich die Assoziationsbeiträge beider Modelle grundlegend unterscheiden. Da in dieser Arbeit die DGT für weitere Berechnungen genutzt wird ist eine präzise Wiedergabe beider Gleichgewichtsdichten essenziell. Für Essigsäure wird schlussfolgernd das PC-SAFT 1A Modell für weitere Berechnungen in Mischungen verwendet. Es wird deutlich, dass auch eine Anpassung aller Parameter der Essigsäure mit Verwendung von 1A(d) ebenfalls sehr gute Ergebnisse erzielt werden können. Im Vergleich von 1A(d) und 1A lässt sich zusammenfassen, dass geringe Verbesserungen in der Beschreibung des Bereiches um den kritischen Punkt (Abbildung 28) durch 1A(d) möglich sind. Die leicht bessere Beschreibung für höher liegende Temperaturen durch die veränderte Temperaturabhängigkeit wird auch in der Beschreibung der Dampfdruckkurve mit zunehmender Temperatur deutlich (Abbildung 27). Die veränderte

Temperaturabhängigkeit der Assoziation (Kapitel 4.1.2) führt folglich nur zu geringfügigen Verbesserung der Modellierung.

4.2.1.4 Hexylacetat

Hexylacetat kann als nicht-assoziierende Komponente betrachtet werden und es Bedarf nur die Verwendung der Reinstoffparameter m_i , σ_i und ε_i für die PC-SAFT EoS. Tihic et al. [50] passen die Reinstoffparameter für Hexylacetat im Temperaturbereich 195 – 615 K mit einer relativen Abweichung von 0,43% für die Flüssigdichte und 0,75% für die Dampfdruckkurve an. Die PC-SAFT Parameter aus der Literatur [50] wurden dabei an Daten der DIPPR-Korrelation [111] für Hexylacetat angepasst. Die Modellierung der Dampfdruckkurve (Abbildung 33, Abbildung 34) mit PC-SAFT zeigt sowohl im Vergleich mit den Messdaten bei tiefen Temperaturen 274 – 309 K [112] als auch im höheren Temperaturbereich 325 – 459 K [10,113] nur sehr geringe Abweichungen. Die PC-SAFT-Zustandsgleichung eignet sich besonders gut zur Beschreibung der n-Alkan Reihe oder ähnlich aufgebauten Molekülen, welche Ketten repräsentieren. Die sehr gute Beschreibung von Hexylacetat mit der PC-SAFT Zustandsgleichung lässt sich auch hierauf zurückführen. Ebenso stimmt die daraus berechnete Flüssigdichte sehr gut mit den experimentellen Daten [113] in einem großen Temperaturbereich von 270–430 K überein (Abbildung 35). Der Einflussparameter der DGT aus der Literatur [6] ist für PC-SAFT [50] ohne Temperaturabhängigkeit in der Lage die experimentelle Oberflächenspannung [114] im Temperaturbereich 293 – 360 K voll zu erfassen (Abbildung 36). Die experimentelle kritische Temperatur [115] von 618,4 K wird nur wenig mit 632,4 K überschätzt.

Dampfdruckkurve

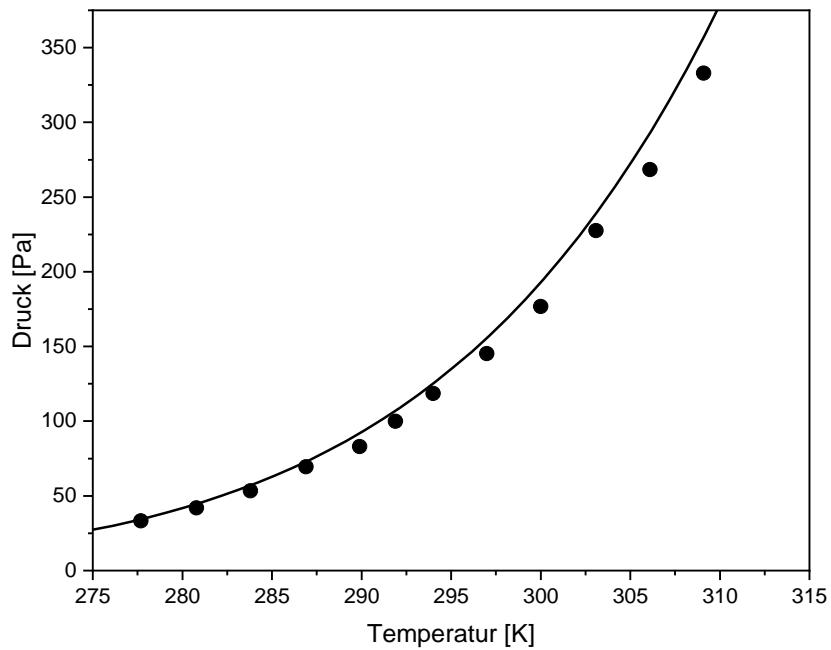


Abbildung 33: Dampfdruckkurve Hexylacetat T = 275-315 K

Vergleich der experimentellen ([112] ●) mit den berechneten (— PC-SAFT mit den Parametern aus der Literatur [50]) Dampfdruckkurve von Hexylacetat.

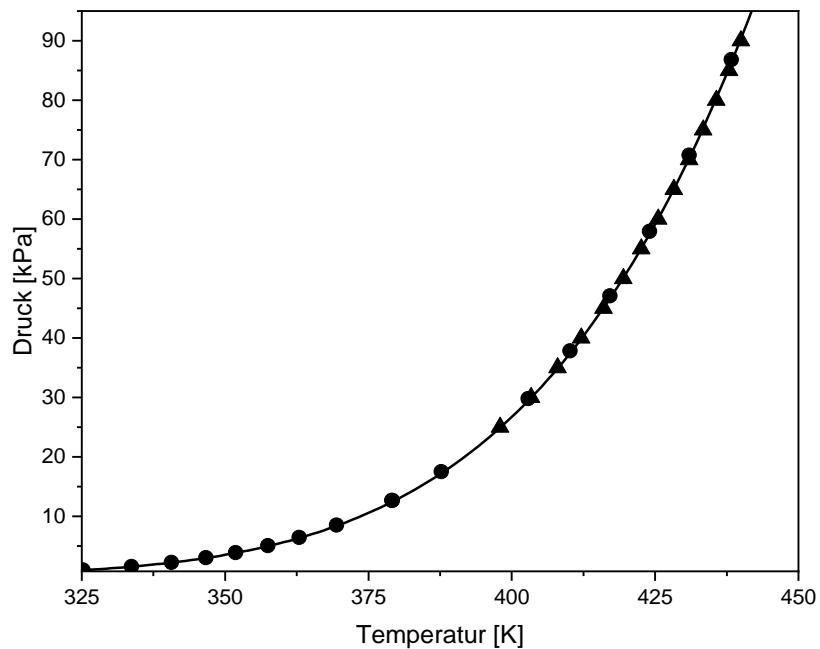
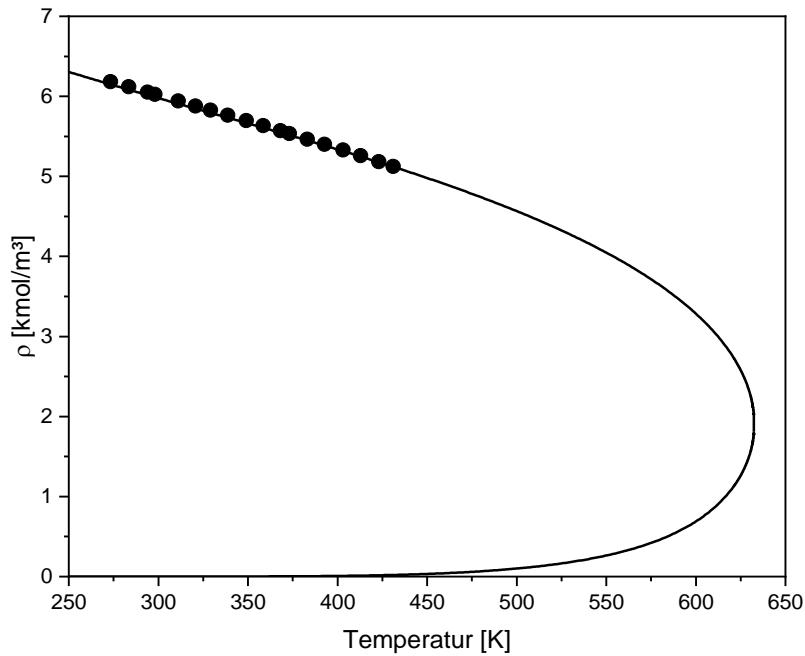
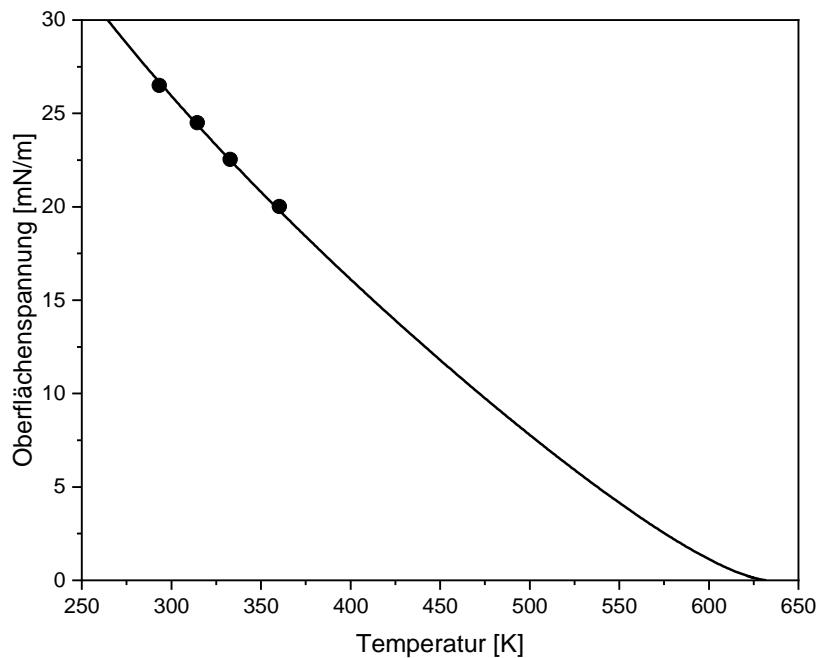


Abbildung 34: Dampfdruckkurve Hexylacetat T = 325-450 K

Vergleich der experimentellen ([10] ▲, [113] ●) mit den berechneten (— PC-SAFT mit den Parametern aus der Literatur [50]) Dampfdruckkurve von Hexylacetat.

Gleichgewichtsdichten & Oberflächenspannung**Abbildung 35: Gleichgewichtsdichten Hexylacetat**

Vergleich der experimentellen ([113] ●) mit den berechneten (— PC-SAFT mit den Parametern aus der Literatur [50]) Dampfdruckkurve von Hexylacetat.

**Abbildung 36: Oberflächenspannung Hexylacetat**

Vergleich der experimentellen (● [114]) mit den berechneten (— PC-SAFT mit den Parametern aus der Literatur [50] und den Werten für κ_i aus der Literatur [6]) Oberflächenspannung von Hexylacetat.

4.2.2 Binäre Mischungen

Das VLE der binären Mischungen wird hauptsächlich im für die Reaktivdestillation relevanten Temperaturbereich von ca. $300 - 450\text{ K}$ und Druckbereich von $0,2 - 1\text{ bar}$ [9,10,11] untersucht. Für alle binären Subsysteme des quaternären Systems Wasser + Essigsäure + 1-Hexanol + Hexylacetat wird der Wechselwirkungsparameter k_{ij} in diesem Bereich angepasst. Eine Herausforderung in der Modellierung besteht hauptsächlich in den Mischungen mit Wasser, wobei sich das Subsystem Essigsäure – Wasser durch dessen komplexes Assoziationsverhalten als besonders vielschichtig in der Modellierung darstellt. Des Weiteren können erste Vorhersagen über binäre Oberflächeneigenschaften mittels der DGT getroffen werden. In Hinsicht der Oberflächeneigenschaften werden die Modellierung und Vorhersagen der binären Subsysteme diskutiert. Die binären Subsysteme mit Wasser entsprechen dem in Kapitel 4.1.3 beschriebenen 1. Grenzfall. Die Mischungen ohne Wasser entsprechen dem 2. Grenzfall, welche besondere Eigenschaften aufweisen, und werden daher umfangreicher untersucht. Für die binären Mischungen werden mittels DGT folgende Oberflächeneigenschaften untersucht:

- Die Oberflächenspannung σ^{LV} des VLEs
- Die Dichteprofile $\rho_i(z)$
- Der Oberflächenexzess Γ_i
- Der Lokale Oberflächenexzess ϕ_i

4.2.2.1 Essigsäure - Wasser

Der Reinstoffsiedepunkt bei Normbedingungen liegt für Essigsäure bei ca. 391 K und für Wasser bei ca. 373 K. Damit befinden sich die Siedepunkte der beiden Stoffe nahe beieinander, was zu einer schmalen Siedelinse im VLE führt. Bei allen in dieser Arbeit untersuchten Zustände, liegen experimentellen Daten [116,117,118,119,120,121] vor, wobei das Gemisch immer als Zeotrop vorliegt. Für die binäre Mischung aus Essigsäure und Wasser bestehen für PC-SAFT mindestens sechs verschiedene Kombinationen von Assoziationsmodellen für die Modellierung des VLE (Tabelle 11).

Tabelle 11:

Verschiedene Modellierungsmöglichkeiten der Assoziation für die Mischung Essigsäure + Wasser.

Assoziationsschema	
Essigsäure – Wasser	
1A	2B
1A	3B
1A	4C
2B	2B
2B	3B
2B	4C

Die verschiedenen Kombinationen wurden dabei schon intensiv in der Literatur mit PC-SAFT [46] und sPC-SAFT [49] diskutiert. Román-Ramírez et al. [46] kommen zu dem Schluss, dass das 1A Assoziationsschema für Essigsäure in Kombination mit dem 4C Assoziationsschema für Wasser die besten Ergebnisse für den Dampfdruck mit einer mittleren relativen Abweichung von $\Delta P\% = 9.98\%$ im Temperaturbereich 293 – 483 K liefert. Dabei wurde eine lineare Temperaturabhängigkeit für k_{ij} angenommen [46]. Es wird ebenfalls betont [46], dass keine der in Tabelle 11 stehenden Kombinationen für einen größeren Temperatur- oder Druckbereich in der Lage sind gute Ergebnisse für die Beschreibung des VLEs zu erreichen. Dies bedeutet, dass der Wechselwirkungsparameter, auch mit Temperaturabhängigkeit nicht in der Lage sind, die Dispersionsenergie zwischen Essigsäure und Wasser gut zu korrigieren. Ohne Anpassung des Wechselwirkungsparameters bestehen ausgeprägte qualitative Defizite bei der Berechnung des VLEs [46]. Exemplarisch, sei erwähnt, dass bei allen Kombinationen der Assoziationsmodelle (Tabelle 11) es vorkommt, dass doppelt Azeotrope vorhergesagt werden, welche jedoch experimentell nicht beobachtet wurden

[116,117,118,119,120,121]. Die Kombination von ARPC-SAFT für Wasser mit dem Assoziationsschema 1A oder 2B für Essigsäure führt mit $k_{ij} = 0$ zu einer Vorhersage einer experimentell nicht beobachteten Mischungslücke [116] bei isobaren Bedingungen von $P = 101,13 \text{ kPa}$. ARPC-SAFT verwendet ebenfalls das 4C Assoziationsschema und kann hier mit dem 1A Assoziationsschema für Essigsäure das VLE unter Anpassung von k_{ij} sehr gut beschreiben (Abbildung 37). Der Wechselwirkungsparameter $k_{ij} = -0,2022$ wurde dabei an die isobaren Messdaten aus Tabelle 12 angepasst.

Tabelle 12:

Isobare Berechnungen des VLEs Wasser-Essigsäure.

Druck	Abb.	Exp. Daten
101,1 kPa	Abbildung 37	[116]
66,66 kPa	Abbildung 38	[116]
39,99 kPa	Abbildung 39	[116]
19,99 kPa	Abbildung 40	[116]

Zum Vergleich werden für die Isobare bei 101.13 kPa (Abbildung 37) drei Berechnung anhand von verschiedenen Modell-Kombinationen durchgeführt (Tabelle 13).

Tabelle 13:

Modellvergleich zur Berechnung des VLEs Essigsäure-Wasser.

Essigsäure	Wasser	Abkürzung	k_{ij}	Quelle
PC-SAFT 1A(d)	ARPC-SAFT	1A-AR	-0,2022	Diese Arbeit
PC-SAFT 1A	PC-SAFT 4C	1A-4C	$-0,103 * 10^{-3} T[K]$	[46]
PC-SAFT 2B	ARPC-SAFT	2B-AR	-0,174	Diese Arbeit

Die vier Isobaren aus (Tabelle 12) lassen sich mit 1A-AR sehr gut modellieren (Abbildung 37-Abbildung 40). Es wird eine mittlere Abweichung der Siedetemperatur für die Isobare bei 1 bar von $\Delta T(x_{HOAc}) \% = 0,3675\%$ erreicht und damit deutlich bessere Ergebnisse als mit der Parametrisierung aus der Literatur [46]. Die Breite der Siedelinse wird von 1A-AR quantitativ sehr gut abgebildet, während 1A-4C ein doppeltes Azeotrop zeigt, und vor allem für höhere Essigsäure-Konzentrationen den Dampfdruck der Mischung unterschätzt. Das 2B-AR Modell zeigt ein Minimumazeotrop im Bereich unter $x_{\text{Essigsäure}} < 0.2$ und eine deutlich breitere Siedelinse durch die Überschätzung der Konoden für $x_{\text{Essigsäure}} > 0.4$. Bei niedrigem Druck von ca. 20 kPa macht sich bereits eine leichte Überschätzung der Reinstoff-Siedetemperatur der Essigsäure negativ im Verlauf des VLEs bemerkbar.

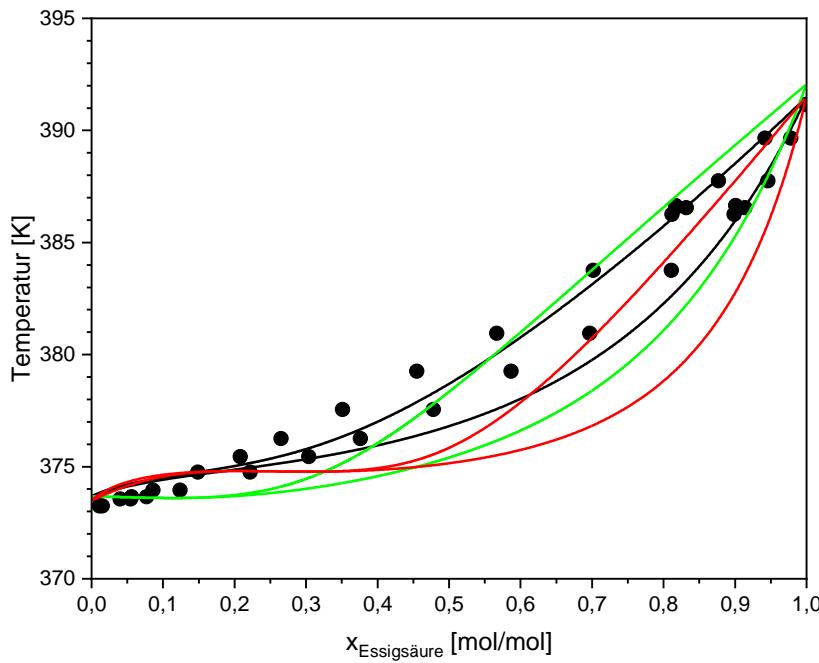


Abbildung 37: Isobares VLE von Essigsäure – Wasser bei $P = 101,13 \text{ kPa}$

Vergleich der experimentellen (● [116]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR, — 1A-4C, — 2B-AR) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

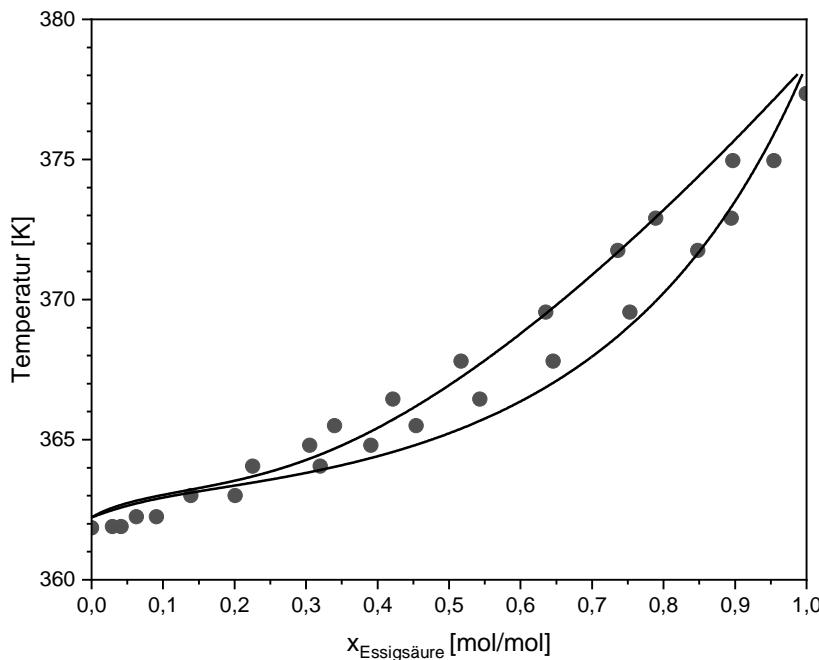


Abbildung 38: Isobares VLE von Essigsäure – Wasser bei $P = 66,66 \text{ kPa}$

Vergleich der experimentellen (● [116]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

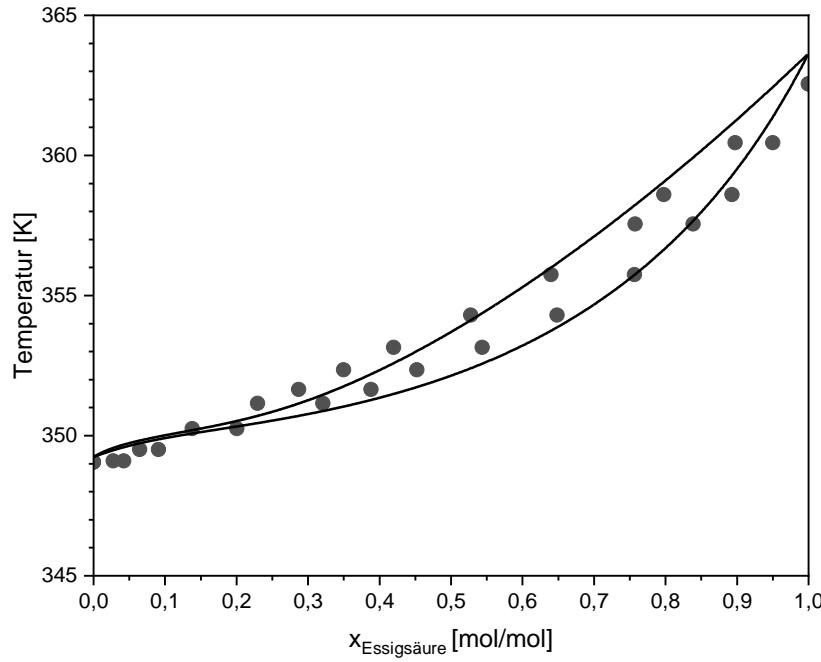


Abbildung 39: Isobares VLE von Essigsäure – Wasser bei $P = 39,99 \text{ kPa}$

Vergleich der experimentellen (● [116]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR)
Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

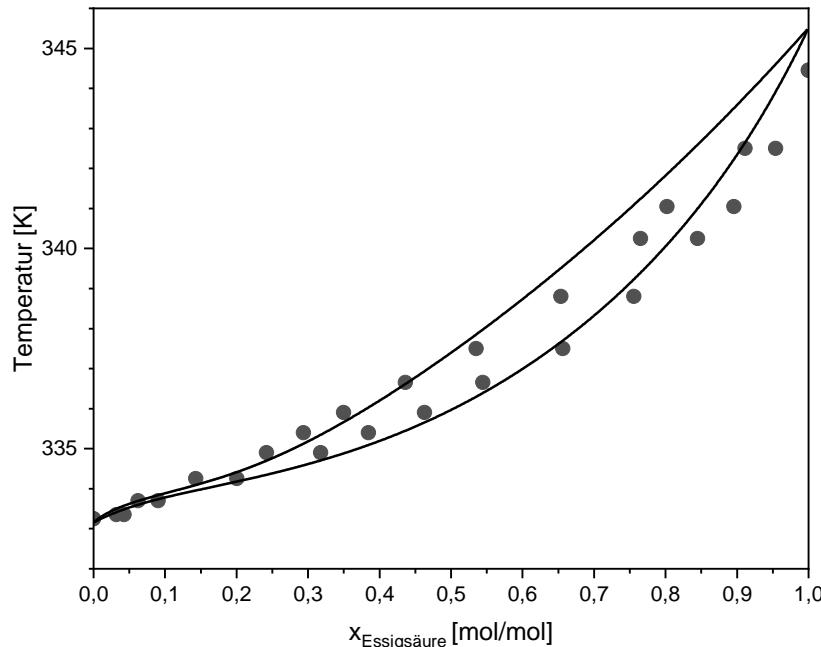


Abbildung 40: Isobares VLE von Essigsäure – Wasser bei $P = 19,99 \text{ kPa}$

Vergleich der experimentellen (● [116]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR)
Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

ARPC-SAFT ist zusammen mit dem 1A Assoziationschema für Essigsäure sehr gut geeignet, um das VLE zu beschreiben. Der binäre Wechselwirkungsparameter liegt mit

–0,2022 sehr hoch, dennoch ist keine Temperaturabhängigkeit für k_{ij} nötig, um die Temperaturabhängigkeit des VLE in einem breiten Druckbereich sehr gut abbilden zu können. Die Güte der Modellierung ist durch die Nähe der Siedetemperaturen beider Reinstoffe stark durch die Lage der modellierten Reinstoffdampfdrücke abhängig.

Auch für isotherme Bedingungen (Tabelle 14) lassen sich mit 1A-AR sehr gut Ergebnisse für diese binäre Mischung erzielen.

Tabelle 14:

Isotherme Berechnungen des VLEs Wasser-Essigsäure.

Temperatur	Abb.	Exp. Daten
373,15 K	Abbildung 41	[117]
353,15 K	Abbildung 42	[118]
323,15 K	Abbildung 43	[119]
303,15 K	Abbildung 44	[119]

Für die Isotherme von $373,15\text{ K}$ (Abbildung 41) ist wiederum zum Vergleich die Modellierung mit 1A-4C und 2B-AR dargestellt. Es zeigen sich dieselben qualitativen Unterschiede der Modelle wie bei der Isobaren bei $101,13\text{ kPa}$ (Abbildung 37). Es werden die vier VLE-Isothermen der Tabelle 14 betrachtet. Für Temperaturen um 300 K und darunter macht sich die leichte Überschätzung des Reinstoffdampfdruckes von Wasser negativ in der Modellierung des VLEs bemerkbar (Abbildung 44). Im Vergleich mit isobaren Bedingungen zeigt sich jedoch für den VLE-Bereich von $x_{\text{Essigsäure}} > 0,5$ der Isothermen aus der Tabelle 14, eine weniger gute Beschreibung. Die Modellierung durch 1A-AR der Isothermen zeigt die besten Ergebnisse bei $353,15\text{ K}$. Für darüber liegende Temperaturen zeichnet sich ein Trend mit Überschätzung des Dampfdruckes der Mischung für ca. $x_{\text{Essigsäure}} > 0,4$ ab, und für darunterliegende Temperaturen eine Unterschätzung (Abbildung 41–Abbildung 44).

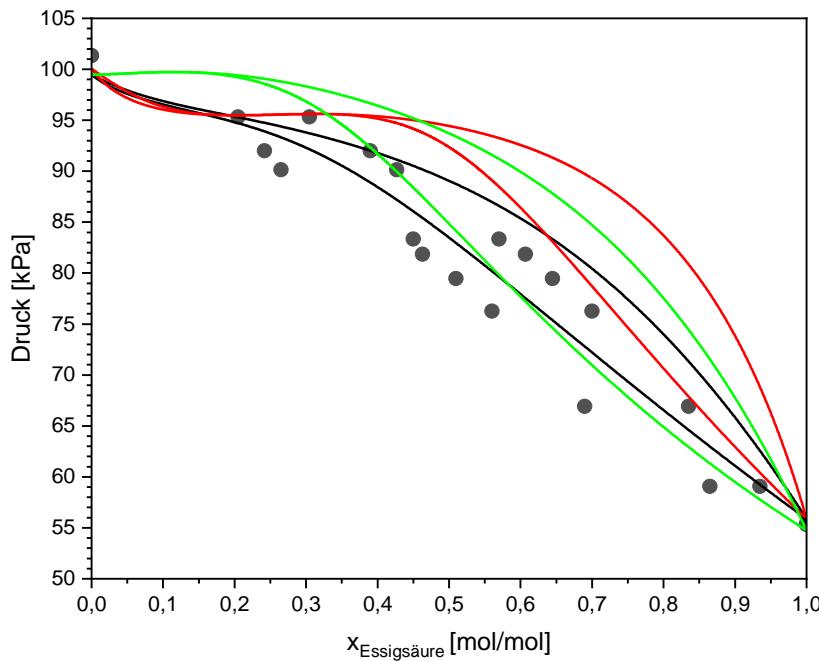


Abbildung 41: Isothermes VLE von Essigsäure – Wasser bei $T = 373,15 \text{ K}$

Vergleich der experimentellen (● [117]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR, — 1A-4C, — 2B-AR) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

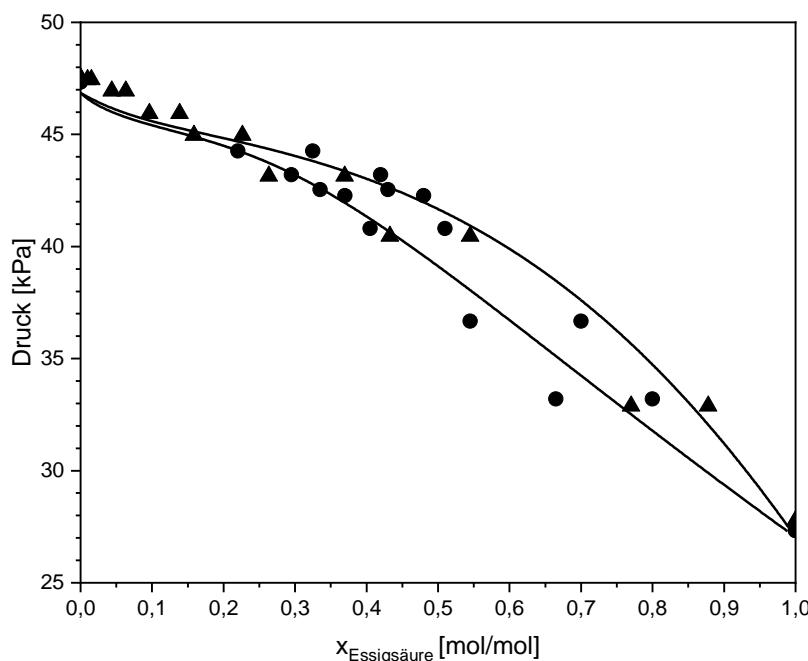


Abbildung 42: Isothermes VLE von Essigsäure – Wasser bei $T = 353,15 \text{ K}$

Vergleich der experimentellen (● [117], ▲ [118]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

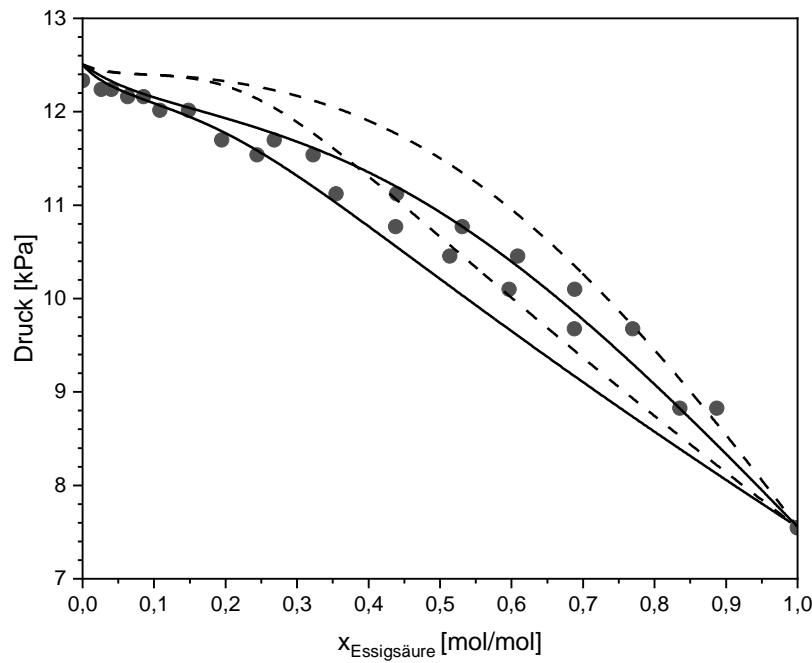


Abbildung 43: Isothermes VLE von Essigsäure – Wasser bei $T = 323,15\text{ K}$

Vergleich der experimentellen (● [119]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR; --- 1A-AR $k_{ij} = -0,185$) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

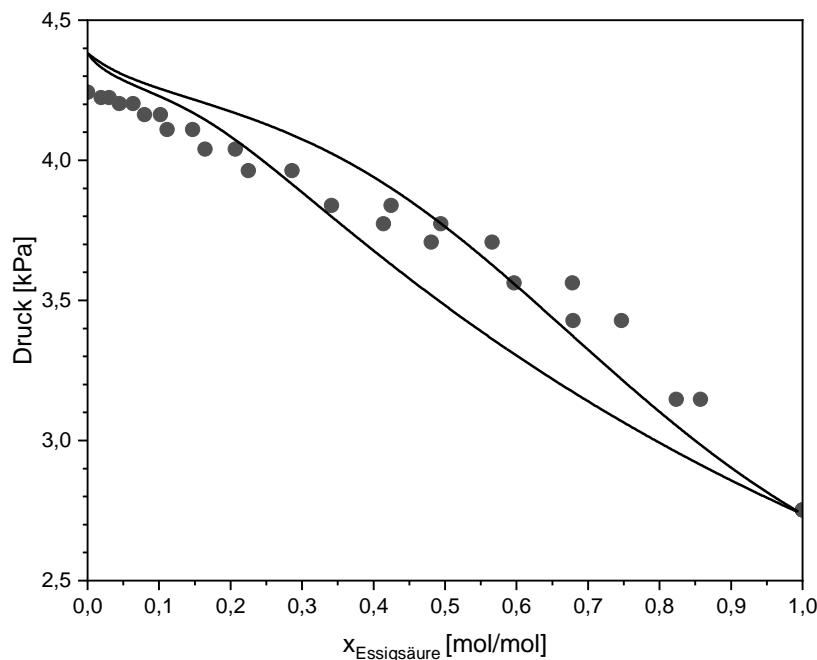


Abbildung 44: Isothermes VLE von Essigsäure – Wasser bei $T = 303,15\text{ K}$

Vergleich der experimentellen (● [119]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

Der angepasste Wechselwirkungsparameter für die Verwendung von 2B-AR beträgt einen ähnlich negativen Wert wie für 1A-AR. Roman Ramirez et al. [46] finden für keine der Kombinationen aus Tabelle 11 größere absolute Werte für k_{ij} als ca. 0,13. Für das 1A-4C Modell liegt der k_{ij} -Wert von 373,15 K bei 0,0179 [46]. Es lässt sich vermuten, dass die Verwendung von ARPC-SAFT maßgeblich am hohen Betrag von k_{ij} beteiligt ist. Der Wechselwirkungsparameter bestimmt den Wert der Dispersionsenergie ε_{ij} zwischen Stoff i und j (Gl. (22)). Die Dispersionsenergie zwischen Essigsäure und Wasser (1A-AR) erfährt dabei eine starke Korrektur durch das angepasste k_{ij} von -0,2022. Grund hierfür kann der veränderte Dispersionsbeitrag der freien Energie von ARPC-SAFT sein, welcher durch die Assoziation von Wasser zusätzlich beeinflusst wird. Die prozentuale Abweichung des Druckes $\Delta P\%$, bei vorgegebener experimenteller Flüssigphasenzusammensetzung x_i^{Exp} , ist in Abbildung 45 für das Modell 1A-AR gegenüber experimenteller Daten mehrerer Isothermen [116,117,118,119,120,121] dargestellt.

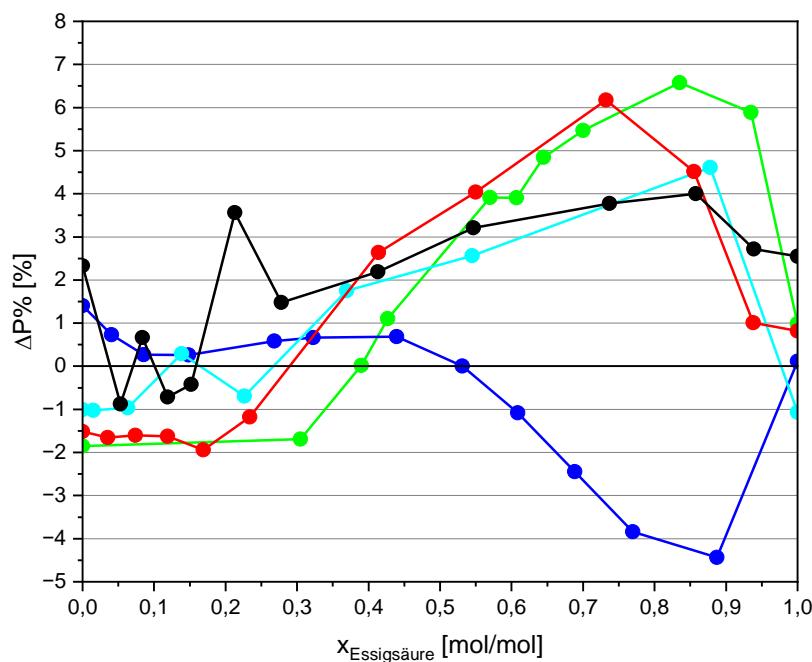


Abbildung 45: Abweichung Dampfdruck

Vergleich der experimentellen

(● 323,15 K [119], ● 353,15 K [118], ● 373,15 K [117], ● 412,6 K [121], ● 502,85 K [121] mit interpolierten Linien) mit den berechneten (aus Tabelle 13: 1A-AR) Dampfdrücke der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

Die enge Siedelinse für geringe $x_{\text{Essigsäure}}$ wird sehr gut beschrieben. Es zeigt sich eine sehr geringe Abweichung im Temperaturbereich der Isothermen von 323,15 bis 502,85 K.

Dies lässt den Rückschluss zu, dass ARPC-SAFT in der Lage ist, das binäre VLE von Essigsäure – Wasser für wasserreiche Bereiche sehr gut abzubilden. Die Modellierung des Dampfdruckes der Mischung zeigt für die Isothermen bei $T > 353,15\text{ K}$ negative Abweichungen und für Temperaturen darüber positive Abweichungen. Die Druckabhängigkeit der Siedelinse wird für höhere Essigsäure-Konzentrationen daher nur ungenau beschrieben. Eine Ursache hierfür kann sein, dass die Kreuzassoziation von Wasser und Essigsäure für isotherme Bedingungen nicht ausreichend gut beschrieben wird. Mit der Verwendung von ARPC-SAFT ist es möglich das VLE der Mischung außerordentlich gut in einem großen Temperaturbereich für isotherme Bedingungen zu modellieren. Die Druckabhängigkeit des VLEs wird hierbei für $x_{\text{Essigsäure}} > 0,5$ für alle in Tabelle 14 gegebenen Temperaturen nur zufriedenstellend beschrieben. Somit ist deutlich, dass eine Komplexität bei der Bestimmung des Wechselwirkungsparameters entsteht. Es ist durch eine weitere Anpassung nur jeweils die „linke“ oder die „rechte“ Seite des VLEs zu verbessern. k_{ij} zeigt demnach eine Abhängigkeit der Zusammensetzung. Unter Verwendung von ARPC-SAFT ist man in der Lage mit einem konstanten k_{ij} -Wert große Temperatur- und Druckbereiche der Mischung zu modellieren. Eine willkürliche Änderung des k_{ij} -Werts für 1A-AR auf nur $-0,185$ ist zur Veranschaulichung in Abbildung 43 dargestellt, welche den Druck für hohe Essigsäurekonzentrationen nun genauer beschreibt, aber hingegen für niedrige Konzentrationen nur mangelhaft. In Abbildung 46 ist die modellierte molare Dichte der Mischung für die Isotherme bei $313,15\text{ K}$ dargestellt. Das Modell 1A-AR ist ebenfalls auch gut in der Lage die experimentellen Daten [122] abzubilden. Da die molaren Reinstoff-Dichten der beiden Stoffe sehr weit auseinander liegen, kann der monoton fallende Verlauf auch sehr gut berechnet werden. Es zeigt sich nur eine leichte Unterschätzung der experimentellen Daten. Es ergeben sich jedoch qualitative Unterschiede bei Betrachtung der massenbezogenen Dichte (Abbildung 47). Die massenbezogenen Reinstoff-Dichten liegen deutlich näher aneinander und es bildet sich ein experimentell nachgewiesenes Maximum [122] bei allen hier dargestellten Temperaturen an der Stelle $x_{\text{Essigsäure}}$ von ca. 0,3. Für das Modell 1A-4C kann auch diese Abhängigkeit sehr gut wiedergegeben werden. Nur bei niedrigeren Temperaturen unter $313,15\text{ K}$ kann dieses Maximum nicht wiedergegeben werden.

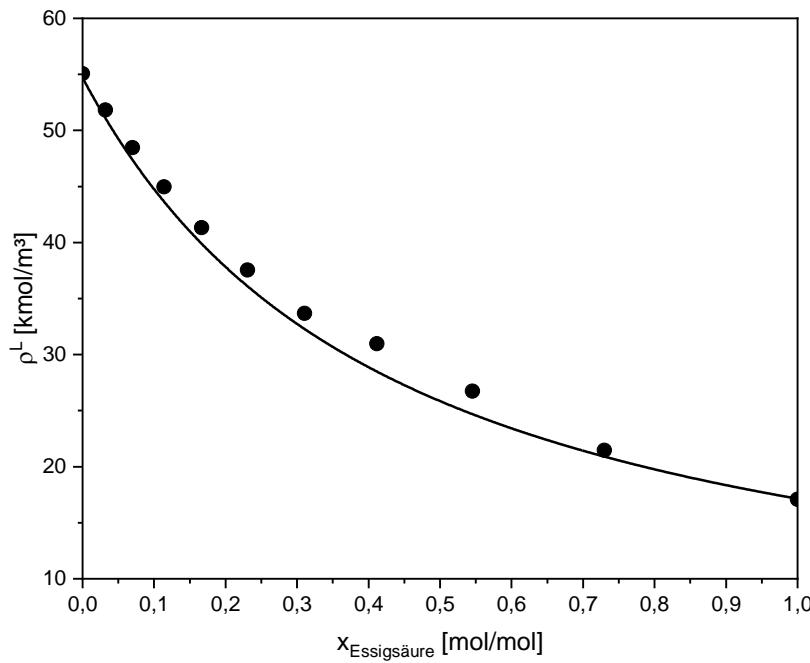


Abbildung 46: Molare Dichte der Mischung Essigsäure – Wasser bei $T = 313,15 \text{ K}$

Vergleich des experimentellen (● [122]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR) molaren Dichte der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

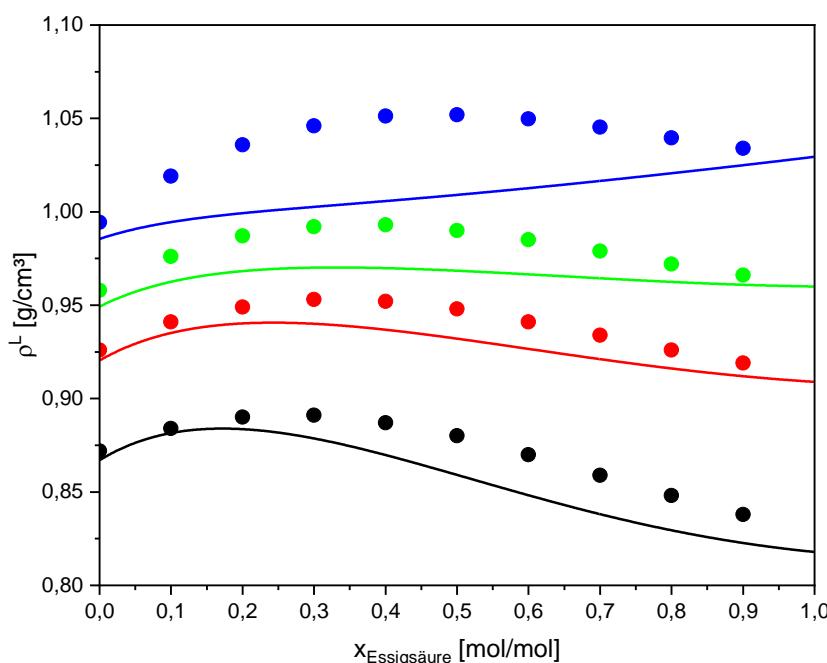


Abbildung 47: Isotherme Dichte der Mischung Essigsäure – Wasser

Vergleich der experimentellen ([122]: ● $313,15 \text{ K}$, ● $373,15 \text{ K}$, ● $413,15 \text{ K}$, ● $473,15 \text{ K}$) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR) Dichten der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

Sowohl die äußerst gute Beschreibung des VLEs und der Dichte der Mischung mittels 1A-AR, als auch die dabei verwendeten Reinstoffmodelle PC-SAFT 1A(d), und ARPC-SAFT bilden eine sehr gute Grundlage für Berechnung mit der DGT. Die Oberflächenspannung dieser Mischung kann daher mit der DGT ohne Anpassung binärer Parameter gut vorhergesagt werden. Die maximale Temperatur, bei welcher experimentellen Daten vorliegen, liegt bei 323,15 K [123]. Die starke negative Steigung der Oberflächenspannung (Abbildung 48) kann durch die Modellierung mittels 1A-AR und der DGT gut vorhergesagt werden. Es ist davon auszugehen, dass die leicht fehlerbehaftete Beschreibung des VLEs (Abbildung 43) und der Dichte der Mischung (Abbildung 47) für die Isotherme von 323,15 K zu den Abweichungen der modellierten Oberflächenspannungen für den Bereich zwischen $0,1 < x_{\text{Essigsäure}} < 0,6$ führt.

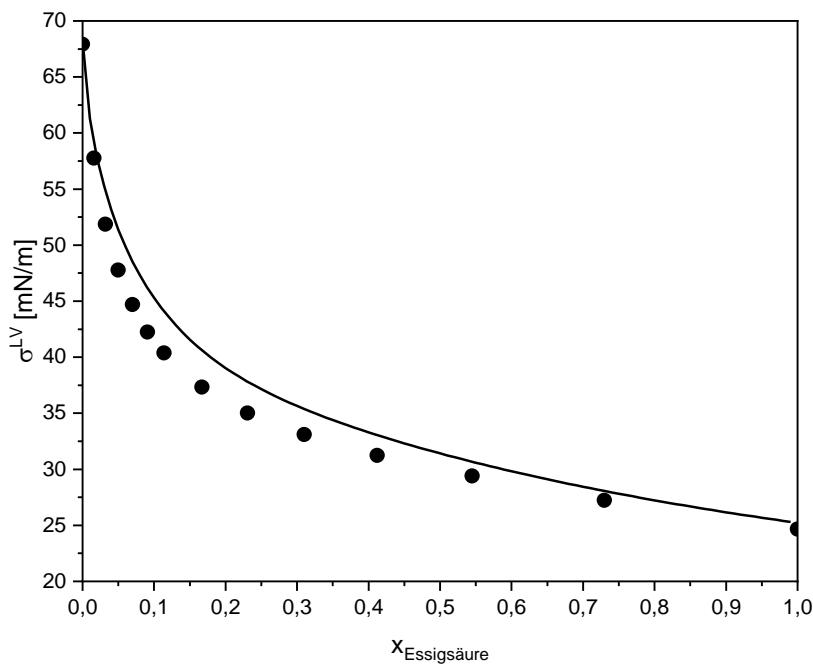


Abbildung 48: Oberflächenspannung Essigsäure – Wasser, T = 323,15 K
Vergleich der experimentellen (● [123]) mit den berechneten (aus Tabelle 13: — 1A-AR) Oberflächenspannungen der binären Mischung Essigsäure - Wasser.

Der Verlauf der mit der DGT berechneten Oberflächendicke ist in Abhängigkeit der Essigsäurekonzentration in der flüssigen Phase in Abbildung 49 dargestellt. Die Oberflächendicke nimmt dabei im Bereich der steilen Abnahme der Oberflächenspannung für $0 < x_{\text{Essigsäure}} < 0,2$ (Abbildung 48) von 2,6 nm bis hin zu einem Maximum von ca., 3,85 nm bei $x_{\text{Essigsäure}} = 0,2$ zu. Es zeigt sich zusätzlich ein schwaches Minimum bei $x_{\text{Essigsäure}} = 0,7$. Bei Betrachtung des Dichteprofils der

Mischung an der Stelle des Maximums, so zeigt sich ebenfalls ein Maximum im Partialdichteprofil der Essigsäure in der Oberfläche (Abbildung 50).

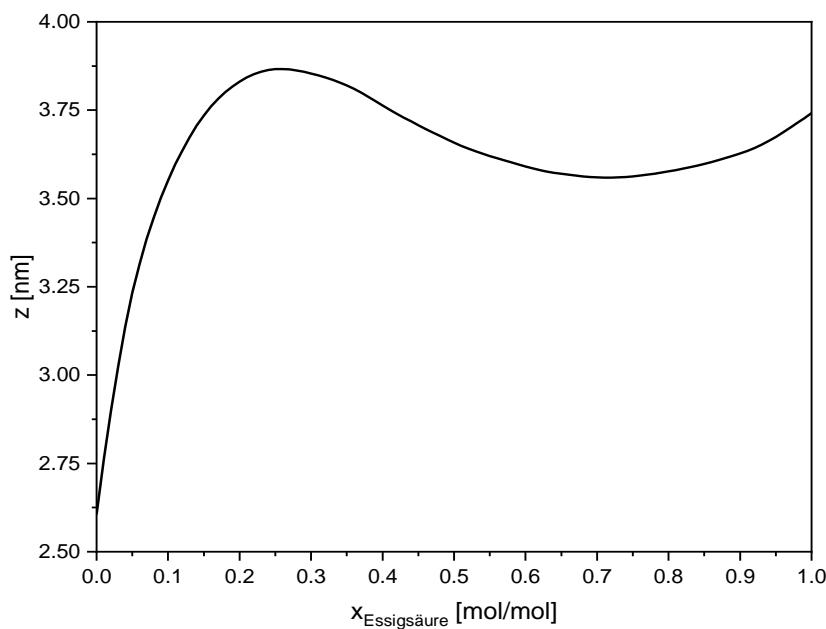


Abbildung 49: Oberflächendicke der binären Mischung Essigsäure – Wasser bei 323,15 K
Berechnete Oberflächendicke mit 1A-AR und der DGT.

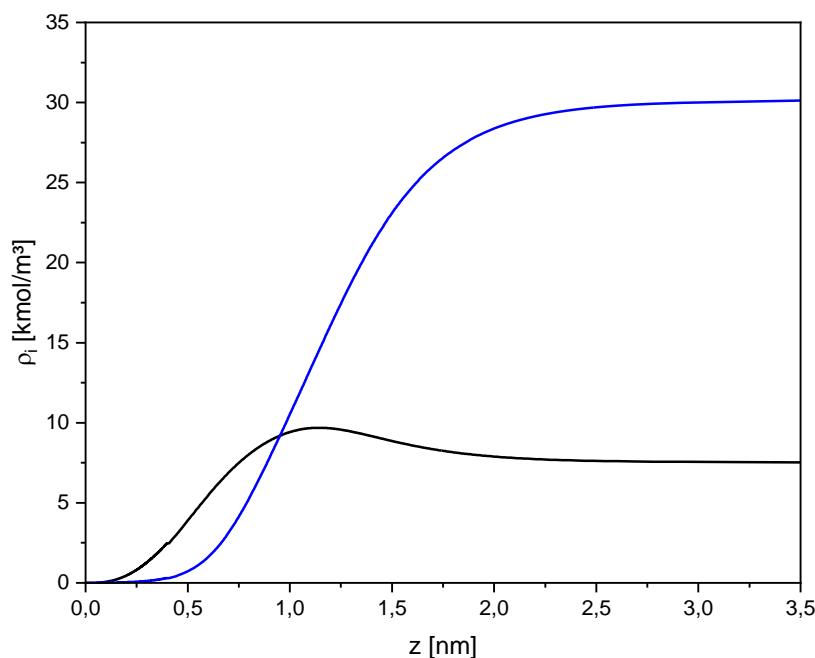


Abbildung 50: Dichteprofil der Mischung Essigsäure - Wasser bei T = 323,15 K
Mit der DGT berechnete (1A-AR + DGT und Gl. (65)) : — $\rho_{\text{Essigsäure}}$, — ρ_{Wasser} für $x_{\text{Essigsäure}} = 0,2$
Dichteprofile der binären Mischung Essigsäure-Wasser.

Um das beobachtete Anreicherungsverhalten der Essigsäure weiter zu untersuchen wird ein Vergleich unter Nutzung experimenteller Oberflächenspannungen [123] zusammen mit der Gl. (78) verwendet. Der Gradient der Oberflächenspannung in Gl. (78) entlang der Konzentration der Essigsäure wird dabei aus den experimentellen Daten [123] bei 323,15 K bestimmt. Der Aktivitätskoeffizient wird anhand der verwendeten Zustandsgleichung für die experimentell bestimmten Essigsäurekonzentrationen [123] berechnet. Somit lässt sich das Oberflächenexzess Γ_i mit Hilfe der Gibbs'schen Trennfläche aus experimentellen Daten bestimmen (Abbildung 51). Aus den mit der DGT berechneten Dichteprofilen lässt sich als Vergleich das Prinzip der symmetrischen Trennfläche Gl. (65) anwenden, um daraus ebenfalls den Oberflächenexzess Γ_i zu bestimmen.

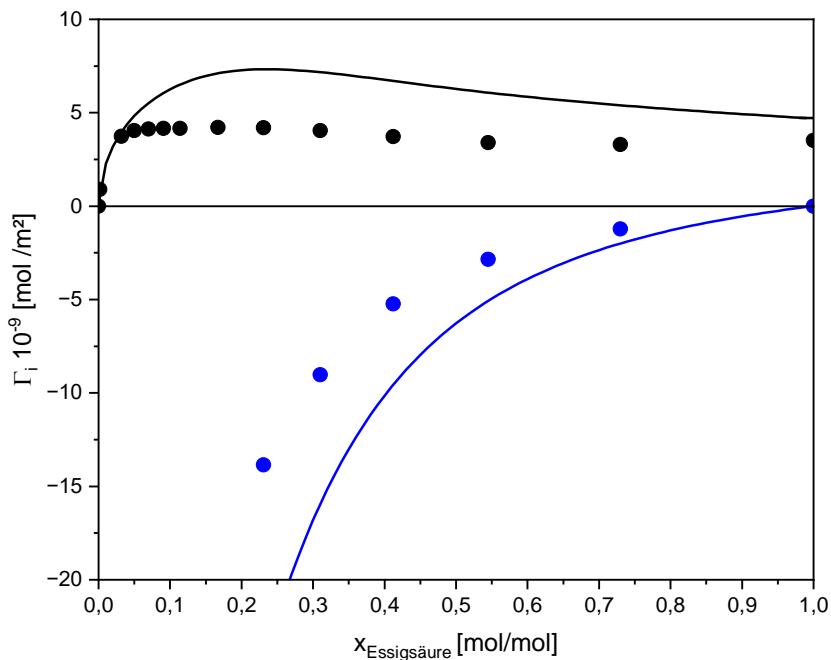


Abbildung 51 Oberflächenexzess Essigsäure – Wasser bei T = 323,15 K

Vergleich der mit Gl. (78) und Messdaten [123] berechneten (● Essigsäure, ● Wasser) mit dem modellierten (1A-AR + DGT und Gl. (65)) : — $\Gamma_{\text{Essigsäure}}$, — Γ_{Wasser}) Oberflächenexzesse der binären Mischung Essigsäure-Wasser.

Im gesamten Zusammensetzungsbereich des VLEs zeigt Essigsäure stets einen positiven Oberflächenexzess (Abbildung 51) und Wasser stets einen negativen. Es lässt sich der maximale Oberflächenexzess $\Gamma_{\text{Essigsäure}}$ an der Stelle $x_{\text{Essigsäure}} = 0,2$ ablesen. Auch der mit experimentellen Daten bestimmte Oberflächenexzess zeigt ein Maximum, jedoch wird der absolute Wert von $\Gamma_{\text{Essigsäure}}$ im gesamten Bereich etwas überschätzt, während

Γ_{Wasser} durch die Modellierung der DGT und (Gl. (65)) etwas unterschätzt wird. Auch innerhalb der Grenzschicht zeigt sich für das gesamte VLE für Essigsäure eine positive Anreicherung. Für die Bulkphasenzusammensetzung $x_{Essigsäure} = 0,2$ ist hierzu der lokale Oberflächenexzess ϕ_i in Abbildung 52 dargestellt. Bedingt durch die hohe Reinstoffoberflächenspannung ist der Oberflächenexzess von Wasser auch innerhalb der Oberfläche stets negativ ausgeprägt.

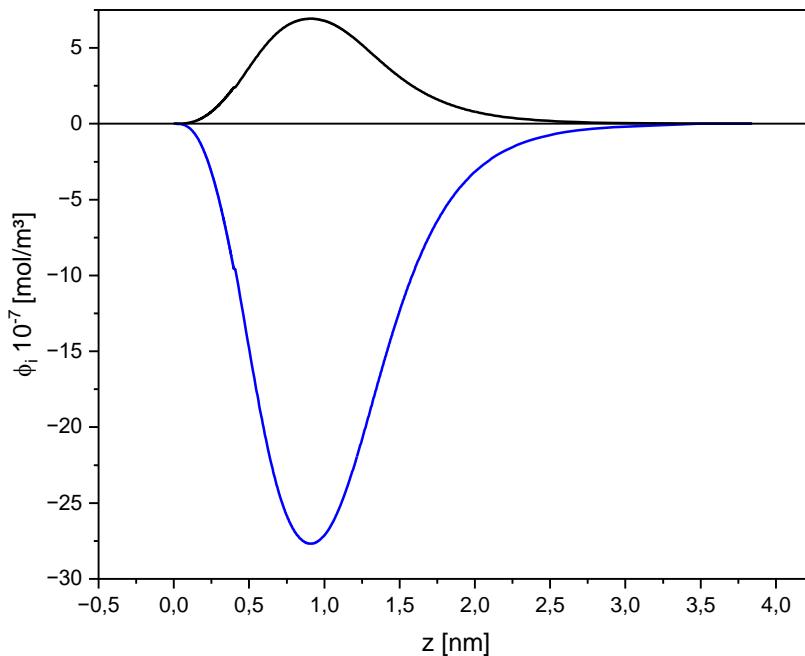


Abbildung 52: Lokaler Oberflächenexzess von Essigsäure – Wasser bei T = 323,15 K

Mit PC-SAFT + DGT, Gl. (66) und (67) berechneten ($\phi_{Essigsäure}$, ϕ_{Wasser} für $x_{Essigsäure} = 0,2$) lokalen Oberflächenexzesse von Essigsäure und Wasser.

4.2.2.2 Wasser – 1-Hexanol

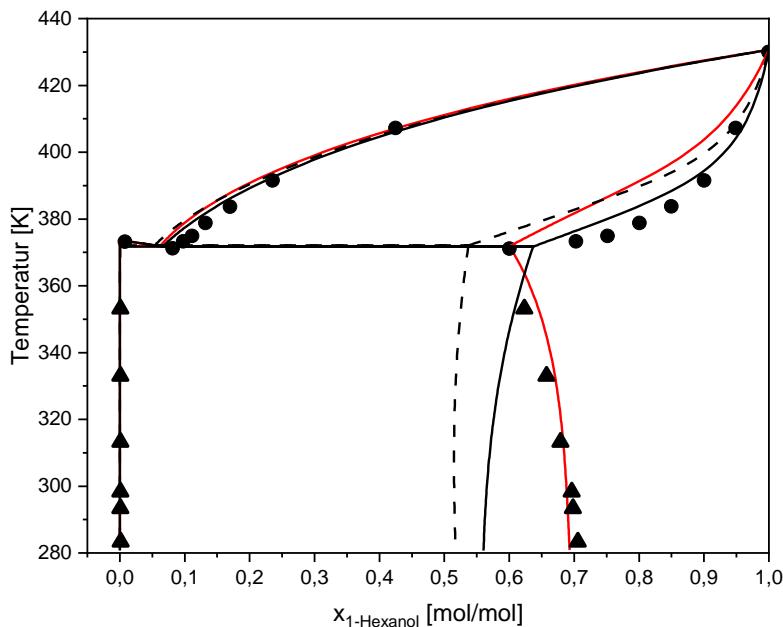
Aus der Literatur ist nur ein Datensatz [124] für das isobare VLE von Wasser + 1-Hexanol bekannt. Die Mischung bildet bei 1,013 bar ein Heteroazeotrop mit einer fast reinen flüssigen Phase aus Wasser, einer weiteren flüssigen Phase bestehend aus ca. 0,6 mol/mol 1-Hexanol und einer gasförmigen Phase mit 0,1 mol/mol 1-Hexanol. Das LLE bildet dabei eine nahezu reine wässrige Phase und eine organische Phase [10], in welcher sich bis zu 40 Molprozent Wasser auf Grund des teilweisen polaren Charakters von 1-Hexanol lösen kann. Wasser wird mit ARPC-SAFT und 1-Hexanol mit PC-SAFT 2B(d) (Tabelle 7) modelliert. Die Modellierung zeigt Defizite bei der gleichzeitigen Beschreibung des VLEs und des LLEs (Abbildung 53). Unter Verwendung von ARPC-SAFT wird für diese Arbeit der binäre Wechselwirkungsparameter $k_{ij} = 0$ mit der Anpassung an experimentellen Daten [124] des VLEs ohne Temperaturabhängigkeit und zum anderen eine Anpassung an die experimentellen Daten [10] des LLEs mit linearer Temperaturabhängigkeit verglichen. Die in dieser Arbeit angepassten k_{ij} Werte sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15:

$$k_{ij} \text{ der Mischung 1-Hexanol-Wasser: } k_{ij} = k_{ij,0} + k_{ij,1} 10^{-3} \left[\frac{T}{K} \right] + k_{ij,2} 10^{-6} \left[\frac{T}{K} \right]^2.$$

1-Hexanol	Wasser	Anpassung	$k_{ij,0}$	$k_{ij,1}$	$k_{ij,2}$	Quelle
PC-SAFT 2B(d)	ARPC-SAFT	VLE [124]	0,0716	0	0	Diese Arbeit
		LLE [10]	1,2833	-3,33	0	Diese Arbeit

Das VLLE bei isobaren Bedingungen von 101,325 kPa ist für 1-Hexanol 2B(d) mit ARPC-SAFT unter Verwendung von $k_{ij} = 0$, $k_{ij} \neq f(T)$ und für eine lineare Temperaturabhängigkeit von $k_{ij}(T)$ (Tabelle 15) in Abbildung 53 dargestellt. Ohne Verwendung eines temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameters, kann der qualitative Verlauf des LLEs nicht wiedergegeben werden (Abbildung 53). Danzer [6] passte k_{ij} für die PC-SAFT EoS mit einer quadratischen Temperaturabhängigkeit im Temperaturbereich 273.15 – 333.15 K für das LLE der binären Mischung 1-Hexanol – Wasser an. Für die Modellierung wurden für 1-Hexanol zwei Assoziationsstellen und für Wasser sowohl zwei als auch vier verwendet [6]. Für die Verwendung von ARPC-SAFT zur Modellierung von Wasser ist eine lineare Temperaturabhängigkeit (Tabelle 15) ausreichend, um den Verlauf des LLEs qualitativ gut wiedergeben zu können, allerdings wird dabei das überlagerte VLE unzureichend genau beschrieben.

**Abbildung 53: Isobares VLLE von 1-Hexanol – Wasser bei 101,325 kPa**

Vergleich der experimentellen (\blacktriangle [10], \bullet [124]) mit den berechneten (PC-SAFT 2B(d) - ARPC-SAFT: ---, $k_{ij} = 0$, — $k_{ij} = 0,0716$, — $k_{ij}(T)$) Zusammensetzungen der binären Mischung 1-Hexanol – Wasser.

Es zeigt sich eine extreme Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters bei der Modellierung des LLEs. Bei einer hohen Temperatur von 450 K ist k_{ij} negativ und beträgt $-0,2152$, während für eine vergleichsweise niedrige Temperatur von 300 K k_{ij} einen hohen positiven Wert von $0,2843$ annimmt. Es kann zwar die Temperaturabhängigkeit des LLEs gut beschrieben werden, aber für das VLE zeigt sich eine deutlich geringere Temperaturabhängigkeit mit umgekehrt proportionalen Einfluss (Abbildung 53). Die an das LLE angepassten k_{ij} -Werte (Tabelle 15) mit quadratischer Temperaturabhängigkeit nehmen für beide Modellansätze einen deutlich flacheren Verlauf an und überschreiten im Temperaturbereich von $250 – 450\text{ K}$ keine absoluten Werte von $0,15$. Das in dieser Arbeit verwendete Modell ist nicht in der Lage das LLE und VLE simultan mit der Verwendung derselben Abhängigkeit von k_{ij} zu beschreiben. Mit dem temperaturunabhängigen k_{ij} wird das Dreiphasengleichgewicht bei ca. 371 K gut wiedergegeben. Auch die „rechte“ Seite des VLEs kann zufriedenstellend modelliert werden (Abbildung 53). Für weitere Berechnungen im Rahmen der Reaktivdestillation wird daher in dieser Arbeit der an VLE-Daten [124] angepasste temperaturunabhängige Wechselwirkungsparameter, $k_{ij} = 0,0716$, für 1-Hexanol und Wasser verwendet.

4.2.2.3 Wasser – Hexylacetat

Auch die binäre Mischung aus Hexylacetat und Wasser bilden bei isobaren Bedingungen von 101,13 kPa ein Heteroazeotrop [125]. Das LLE bei tieferen Temperaturen besteht aus wiederum einer nahezu reinen wässrigen Phase und einer zu ca. 95% reinen organischen Phase [10,66]. Die koexistierenden flüssigen Phasen sind kaum von der Temperatur abhängig und zeigen einen nahezu konstanten Verlauf. Im Vergleich zu 1-Hexanol besitzt Hexylacetat keine Hydroxygruppe mehr und nimmt damit einen nahezu unpolaren Charakter an, welcher die Löslichkeit von Wasser um ein Vielfaches reduziert. Für das VLE der binären Mischung Hexylacetat-Wasser existieren nur die experimentellen Daten [125] bei 101,13 kPa. Die Modellierung mit PC-SAFT für Hexylacetat, beziehungsweise ARPC-SAFT für Wasser ist im Vergleich mit den experimentellen Daten [10,66,125] in Abbildung 54 dargestellt.

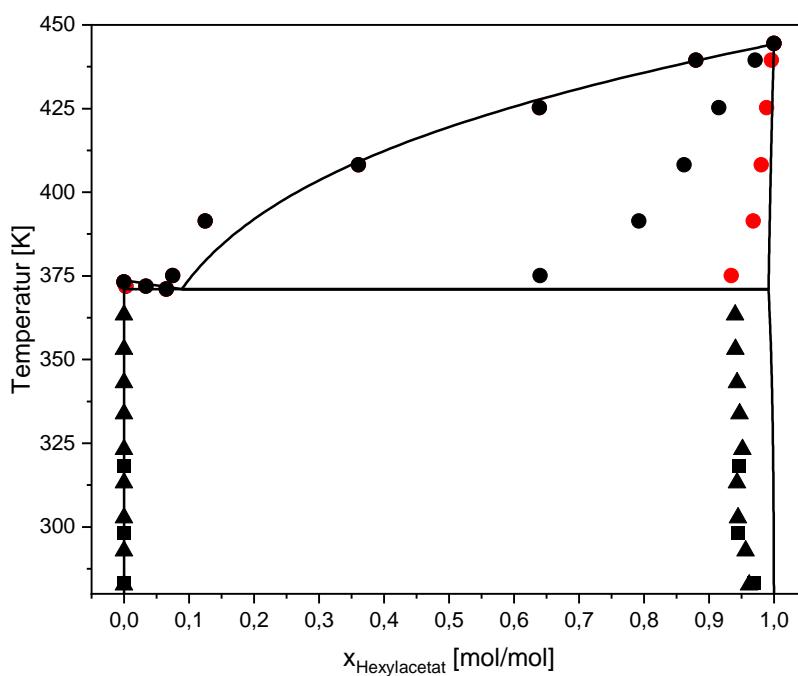


Abbildung 54: Isobares VLLE von Hexylacetat – Wasser bei 101,325 kPa

Vergleich der experimentellen (■ [10], ▲ [66], ● [125], ● [125] umgerechnet mit Gl. (101)) mit den berechneten (PC-SAFT - ARPC-SAFT: — $k_{ij} = 0$) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Hexylacetat - Wasser.

Die zur Verfügung stehenden VLE-Daten [125] erscheinen inkonsistent, da die Flüssigphasenzusammensetzung des VLEs im azeotropen Zustand in das LLE übergehen sollte. Ein Fehler der LLE-Daten wird ausgeschlossen, da sich die beiden unabhängigen experimentellen Untersuchungen [10,66] decken. Es bestand keine Möglichkeit Zugriff

auf die originale Veröffentlichung der von Detherm erworbenen VLE-Experimente [125] zu erhalten. Es wird angenommen, dass es zu einer fälschlichen Umrechnung von Massen- in Molanteile kam. Es findet für diese binäre Mischung demnach eine Umrechnung, mit den molaren Massen M_i der Komponente i und j , der originalen experimentellen Zusammensetzungen x_i^{exp} zu den neu ermittelten Zusammensetzungen x_i^* statt:

$$x_i^* = \frac{M_i x_i^{exp}}{M_i x_i^{exp} + M_j x_j^{exp}} \quad (101)$$

Mit der Umrechnung (Gl. (101)) gehen nun die VLE-Daten [125] stetig in das VLLE, beziehungsweise LLE [66] über. Der Wasseranteil in der organischen Phase wird durch die Modellierung im dargestellten Temperaturbereich unterschätzt. Es wird eine für die organische Phase des LLEs zwischen 280 und 370 K ein Molanteil von Hexylacetat $x_{Hexylacetat} > 0.99$ vorhergesagt. Grund für die Unterschätzung der Löslichkeit von Wasser in Hexylacetat kann eine fehlende Berücksichtigung einer schwachen Polarität von Hexylacetat mit PC-SAFT sein. Die Lage des LLEs ist weitgehend unbeeinflusst durch eine Anpassung des Wechselwirkungsparameters. Ebenso zeigte sich auch keine verbesserte Beschreibung des VLEs. Die Verwendung von $k_{ij} = 0$ zeigt nur in der Nähe der azeotropen Zusammensetzungen der Gas- und organischen Phase leichte Defizite, der breite VLE-Bereich rechts des azeotropen Punktes wird sehr gut durch die Modellierung wiedergegeben.

4.2.2.4 Essigsäure – 1-Hexanol

Das binäre Gemisch der beiden Edukte der Reaktion wird mit PC-SAFT 1A(d) für Essigsäure und PC-SAFT 2B(d) für 1-Hexanol modelliert. Es findet eine Anpassung des binären temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameters an die experimentellen Daten [10] der Isobaren von 30, 60 und 90 kPa statt. Der optimierte Wert beträgt $k_{ij} = 0,0274$. Es zeigt sich für alle drei Isobaren eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten (Abbildung 55). Der niedrige und temperaturunabhängige Wert des binären Wechselwirkungsparameters deutet darauf hin, dass das reale Selbst- und Kreuzassoziationsverhalten dieser Mischung durch die gewählte Parametrisierung der PC-SAFT EoS sehr gut wiedergespiegelt wird.

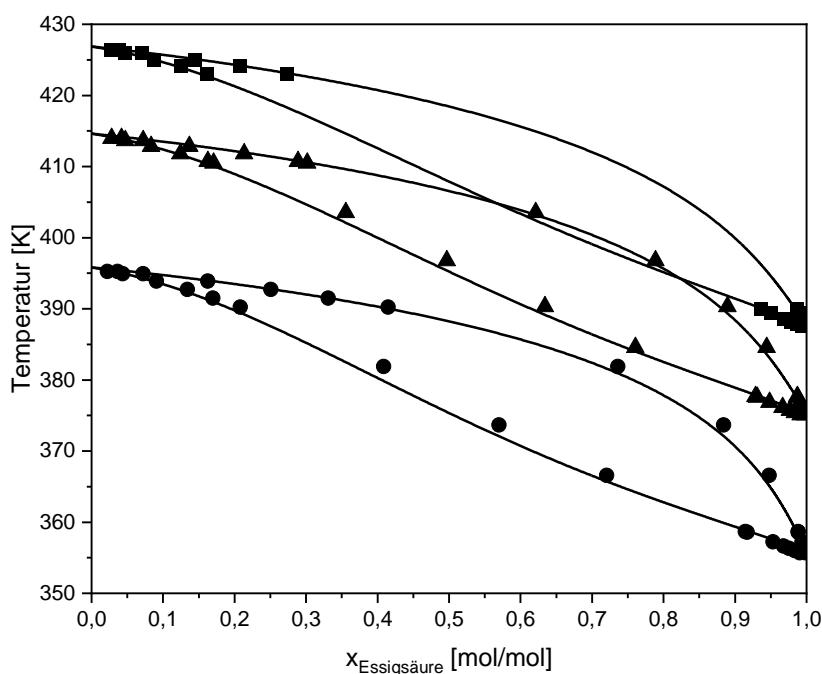


Abbildung 55: Isobare VLE von Essigsäure – 1-Hexanol bei 30, 60 und 90 kPa

Vergleich der experimentellen ([10]: ● 30 kPa, ▲ 60 kPa, ■ 90 kPa) mit den berechneten (— PC-SAFT: $k_{ij} = 0,0274$) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - 1-Hexanol.

Die mittels der DGT berechneten Oberflächenspannungen sind für die drei Isobaren, sowie für eine Isotherme bei $373,15\text{ K}$ in Abbildung 56 dargestellt. Die isobaren Oberflächenspannungen verlaufen nahezu linear zwischen den beiden Reinstoffoberflächenspannungen. Da die Siedetemperatur der Essigsäure für eine gegebene Isobare stets unter der von 1-Hexanol liegt, ist die Steigung der Oberflächenspannung positiv in Richtung von $x_{\text{Essigsäure}}$. Bei $373,15\text{ K}$ ist der Wert der Reinstoffoberflächenspannungen beider Stoffe fast identisch und es bildet sich für die Isotherme ein Minimum der Oberflächenspannung an der Stelle $x_{\text{Essigsäure}} = 0,65$.

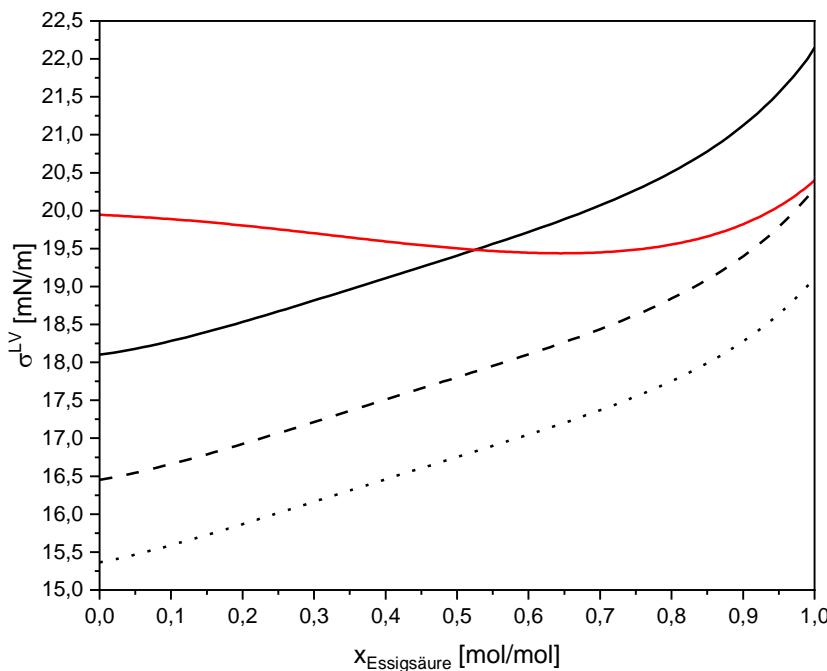


Abbildung 56: Oberflächenspannung der binären Mischung Essigsäure - 1-Hexanol

Mit PC-SAFT + DGT berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ⋯ 90 kPa; isotherm: — 373.15 K) Oberflächenspannungen der Mischung Essigsäure - 1-Hexanol.

Es stehen keine experimentellen Daten der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die binäre Mischung aus Essigsäure – 1-Hexanol in der Literatur zur Verfügung.

Oberflächenexzesse in dieser binären Mischung machen sich in den Dichteprofilen (Abbildung 57) bemerkbar. Es werden die Dichteprofile an den zwei Stellen $x_{\text{Essigsäure}} = 0,3$ und $0,8$ bei 30 kPa dargestellt. Für das geringere $x_{\text{Essigsäure}} = 0,3$ ist kein Maximum der Partialdichte von 1-Hexanol mehr zu beobachten. Die Partialdichteprofile der Essigsäure zeigen für beide Bulkphasenkonzentrationen zwar keine Extrema, aber

nahezu die Ausbildung eines Sattelpunktes. Aus diesen Dichteprofilen lässt sich vermuten, dass Essigsäure sich näher der Gasbulkphase- anreichert und 1-Hexanol näher der Flüssigbulkphase.

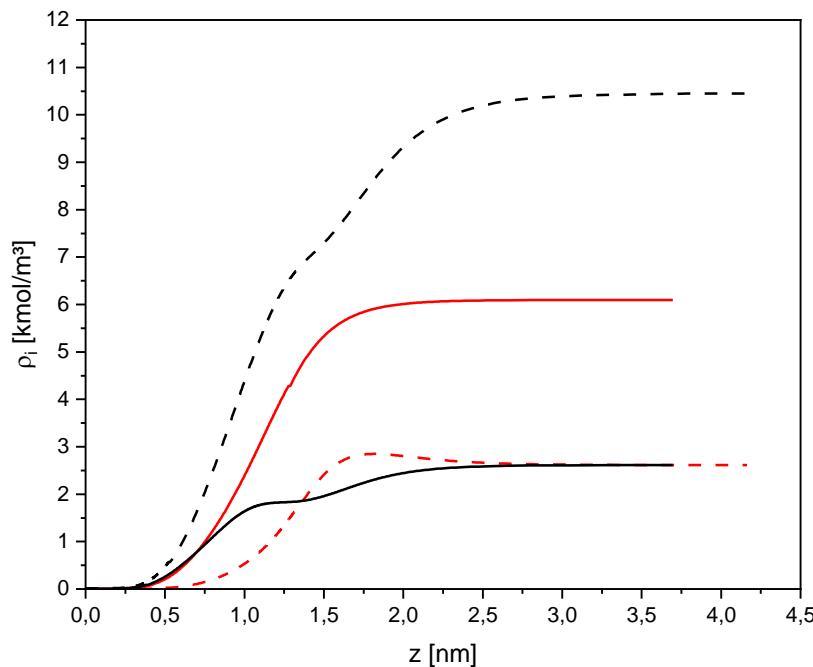


Abbildung 57: Dichteprofile der Mischung Essigsäure – 1-Hexanol bei 30 kPa

Mit PC-SAFT + DGT berechnete ($x_{\text{Essigsäure}} = 0,3$: — Essigsäure, — 1-Hexanol;
 $x_{\text{Essigsäure}} = 0,8$: ---Essigsäure, --- 1-Hexanol) Dichteprofile von Essigsäure und 1-Hexanol.

Der Oberflächenexzess lässt sich nun mittels der Dichteprofile und der Gl. (65) berechnen. Für die gegebenen Dichteprofile aus Abbildung 57 sind die Oberflächenexzesse für Essigsäure (Abbildung 58) und 1-Hexanol (Abbildung 59) in deren binären Mischung dargestellt. Die mit Gl. (65) berechneten Oberflächenexzesse von Essigsäure (Abbildung 58) und 1-Hexanol (Abbildung 59) zeigen positive und negative Bereiche des Oberflächenexzesses der jeweiligen Stoffe. Ein alternierender Oberflächenexzess ist die Folge eines Minimums in der Oberflächenspannung für isotherme Bedingungen. Zwar verläuft die Oberflächenspannung der Isobaren ohne Vorzeichenwechsel der Steigung (Abbildung 56), jedoch ist für jede Zusammensetzung des Binärsystems im Gleichgewicht der Oberflächenexzess für isotherme Bedingungen festgelegt. Die Verläufe der drei isobaren Oberflächenexzesse sind sich sehr ähnlich, wobei die Isobaren bei 60 und 90 kPa einen positiven Oberflächenexzess von 1-Hexanol im Bereich $0,0 < x_{\text{Essigsäure}} < 0,15$ zeigen, während bei 30 kPa dieser für 1-Hexanol zwischen $0,0 < x_{\text{Essigsäure}} < 0,6$ negativ ist. Für alle drei Isobaren ist $\Gamma_{1\text{-Hexanol}}$ ab ca.

$x_{\text{Essigsäure}} = 0,65$ positiv. Für den darüberliegenden Bereich verläuft $\Gamma_{\text{Essigsäure}}$ mit sehr steiler negativer Steigung.

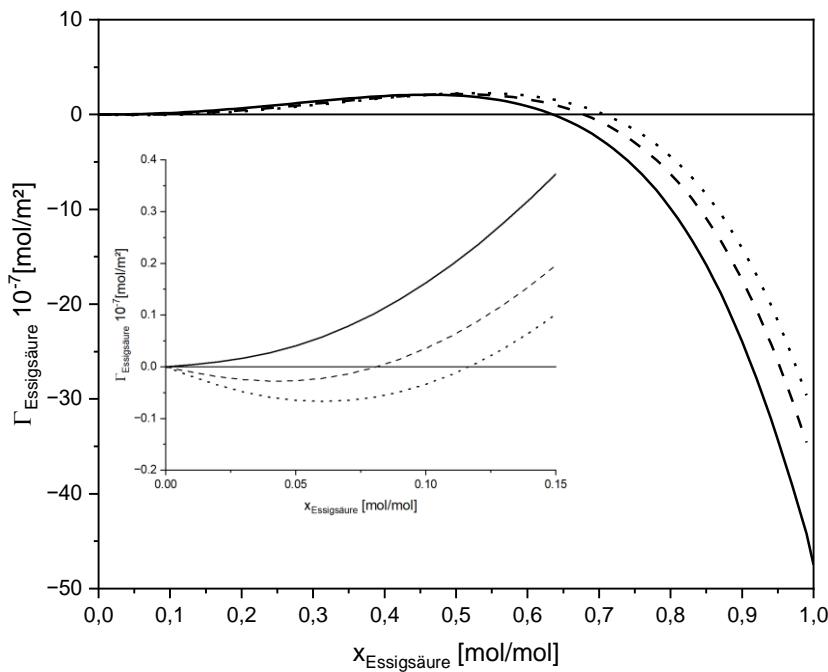


Abbildung 58: Oberflächenexzess von Essigsäure in der Mischung mit 1-Hexanol

Mit PC-SAFT + DGT und Gl. (65) berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ⋯ 90 kPa) Oberflächenexzess von Essigsäure in der Mischung mit 1-Hexanol. Das Insert zeigt den vergrößerten Bereich für $0 < x_{\text{Essigsäure}} < 0,15$.

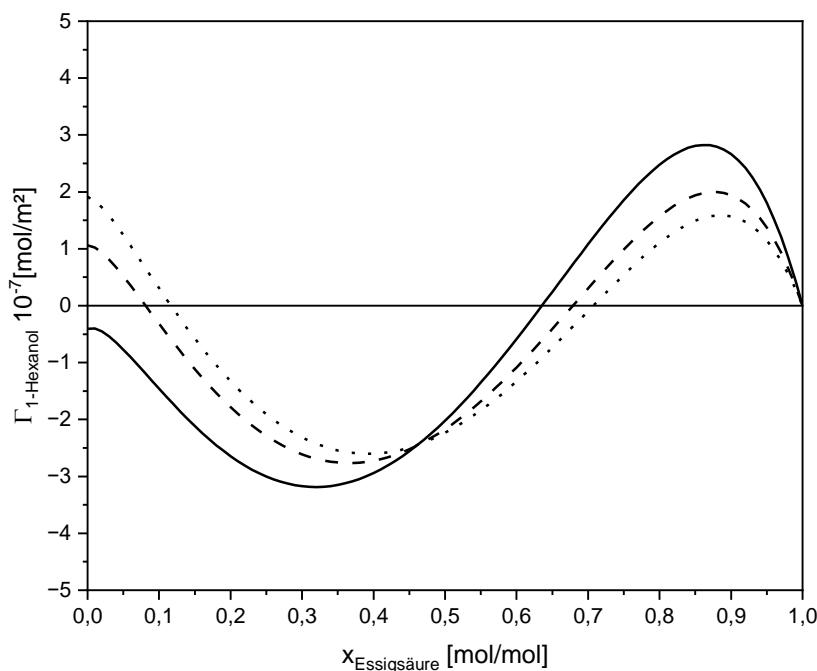


Abbildung 59: Oberflächenexzess von 1-Hexanol in der Mischung mit Essigsäure

Mit PC-SAFT + DGT und Gl. (65) berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ⋯ 90 kPa) Oberflächenexzess von 1-Hexanol in der Mischung mit Essigsäure.

Mehr Aufschluss über das Anreicherungsverhalten dieses Systems wird über den lokalen Oberflächenexzess (Abbildung 60) der Dichteprofile (Abbildung 57) erhalten. In der Darstellung liegt die Gasphasenbulkphase bei 0 nm und die Flüssigphasenbulkdichte bei $\Delta z \text{ nm}$. Für die Flüssigbulkphasenkonzentration $x_{\text{Essigsäure}} = 0,3$ zeigt 1-Hexanol einen stark negativen Wert im Bereich von $0 \text{ nm} < z < 1,25 \text{ nm}$, während die Essigsäure sich schwach anreichert. Im Bereich darüber bis hin zur Flüssigbulkphase ist der Verlauf der lokalen Oberflächenexzesse umgekehrt.

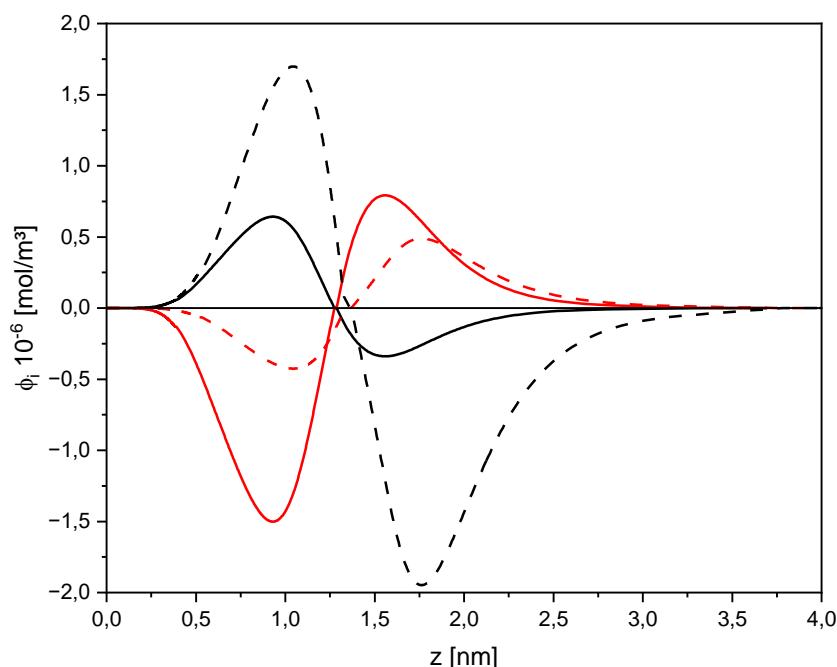


Abbildung 60: Lokaler Oberflächenexzess von Essigsäure – 1-Hexanol bei 30 kPa

Mit PC-SAFT + DGT, Gl. (66) und (67) berechneten ($x_{\text{Essigsäure}} = 0,3$: — Essigsäure, — 1-Hexanol; $x_{\text{Essigsäure}} = 0,8$: --- Essigsäure, --- 1-Hexanol) lokalen Oberflächenexzesse von Essigsäure und 1-Hexanol.

Die Oberflächeneigenschaften dieser Mischung zeigen, dass beide Stoffe in der Lage sind für ein Oberflächenprofil sich gleichzeitig an unterschiedlichen Positionen anzureichern. Dieses Verhalten ist der grundlegende Unterschied gegenüber Anreicherungen des 1. Grenzfalls (Abbildung 52).

4.2.2.5 Essigsäure – Hexylacetat

Das binäre Gemisch aus Essigsäure und Hexylacetat wird mit PC-SAFT 1A(d) für Essigsäure und PC-SAFT für Hexylacetat mit den Parametern aus der Literatur [50] modelliert. Es findet eine Anpassung des binären temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameters an die experimentellen Daten [10] der Isobaren von 30, 60 und 90 kPa statt. Der optimierte Wert beträgt $k_{ij} = -0,011$. Es zeigt sich für alle drei Isobaren eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [10] (Abbildung 61), wobei es nur zu leichten Defiziten bei der Beschreibung der Flüssigphasenzusammensetzung für $x_{\text{Essigsäure}} < 0,3$ kommt.

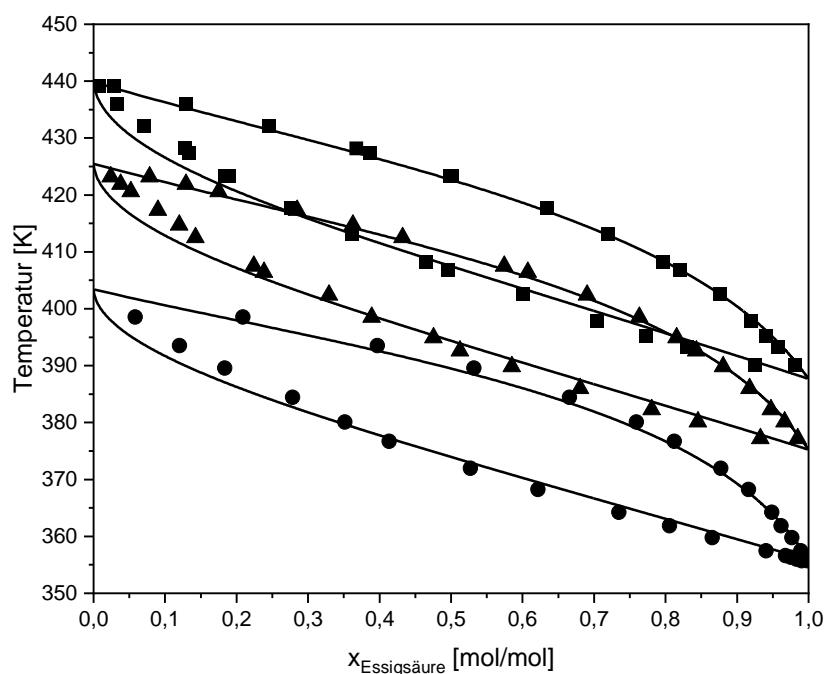


Abbildung 61: Isobare VLE von Essigsäure – Hexylacetat bei 30, 60 und 90 kPa

Vergleich der experimentellen ([10]: ● 30 kPa, ▲ 60 kPa, ■ 90 kPa) mit den berechneten (— PC-SAFT: $k_{ij} = -0,011$) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung Essigsäure - Hexylacetat.

Die mittels der DGT berechneten Oberflächenspannungen sind wiederum für die drei Isobaren, sowie für eine Isotherme bei $373,15\text{ K}$ in Abbildung 62 dargestellt. Die Isobaren Oberflächenspannungen verlaufen nahezu konstant zwischen den beiden Reinstoffoberflächenspannungen. Die Steigung der Oberflächenspannung in Richtung von $x_{\text{Essigsäure}}$ der Isothermen bei $373,15\text{ K}$ nimmt nur für sehr hohe Essigsäurekonzentrationen leicht zu. Es zeigt sich für isotherme Bedingung im Vergleich zur binären Mischung von Essigsäure-1-Hexanol kein Minimum in der Oberflächenspannung, dies bedeutet, dass die Anreicherung nach der Gibbs Isothermen (Gl. (78)), zunehmend über die Änderung des Aktivitätskoeffizienten in x_i -Richtung bestimmt wird, nicht über den Vorzeichenwechsel der Steigung der Oberflächenspannung. Ebenfalls ist der flache Verlauf der isothermen Oberflächenspannung Indiz für einen schwach ausgeprägten Oberflächenexzess.

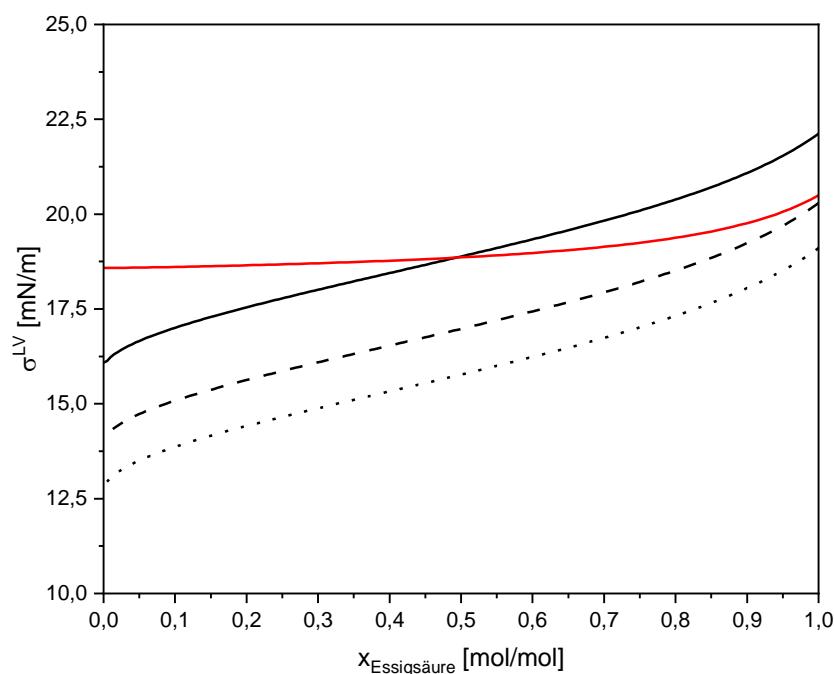


Abbildung 62: Oberflächenspannung der binären Mischung Essigsäure - Hexylacetat

Mit PC-SAFT + DGT berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ... 90 kPa; isotherm: — 373,15 K) Oberflächenspannungen der Mischung Essigsäure - Hexylacetat.

Es stehen keine experimentellen Daten der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die binäre Mischung aus Essigsäure – Hexylacetat in der Literatur zur Verfügung.

Die Dichteprofile beider Komponenten zeigen nur für Essigsäurekonzentrationen höher als $x_{\text{Essigsäure}} = 0,8$ ein sehr schwach ausgeprägtes Maximum im Dichteprofil von Hexylacetat nahe der flüssigen Bulkphase. In Abbildung 63 sind für die Flüssigbulkphasenkonzentration von Essigsäure $x_{\text{Essigsäure}} = 0,8$ die Dichteprofile beider Komponenten dargestellt. Das schwache Maximum im Dichteprofil von Hexylacetat führt zu einem sehr flachen, ausgedehnten Verlauf im Bereich der Flüssigbulkphase, wo sich die Partialdichte für $2 < z < 4,5 \text{ nm}$ nur marginal ändert. Im Dichteprofil der Essigsäure sind keine Besonderheiten auffallend.

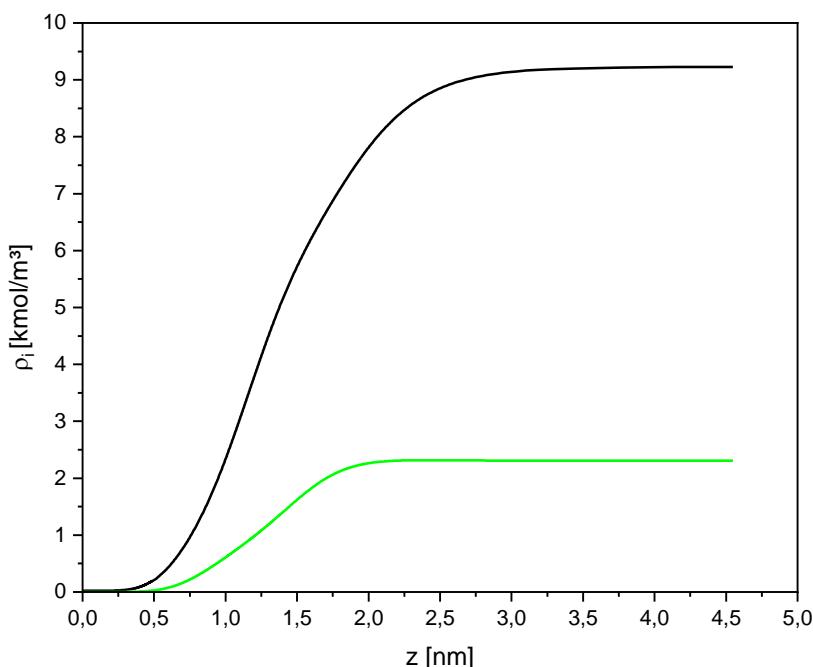


Abbildung 63: Dichteprofile der Mischung Essigsäure – Hexylacetat bei 30 kPa

Mit PC-SAFT + DGT berechnete ($x_{\text{Essigsäure}} = 0,8$: — Essigsäure, — Hexylacetat) Dichteprofile von Essigsäure und Hexylacetat.

Der mittels der Dichteprofile und der Gl. (65) berechnete Oberflächenexzess beider Stoffe in der Mischung, ist für Essigsäure in Abbildung 64 und für Hexylacetat in Abbildung 65 dargestellt. Für Essigsäure zeigt sich nur eine sehr schwach ausgeprägter positiver Oberflächenexzess für alle drei Isobaren bei sehr geringen Essigsäurekonzentration. Der positive Wert von $\Gamma_{\text{Essigsäure}}$ erhöht sich und verbreitert sich in $x_{\text{Essigsäure}}$ -Richtung für zunehmende Drücke. Demnach nimmt $\Gamma_{\text{Essigsäure}}$ für 30 kPa einen positiven Wert im Bereich $0 < x_{\text{Essigsäure}} < 0,02$ und für 90 kPa erstreckt sich der Bereich bis ca. $x_{\text{Essigsäure}} = 0,05$. Folglich zeigt sich für Hexylacetat ein positiver Oberflächenexzess im fast kompletten $x_{\text{Essigsäure}}$ -Spektrum, mit einem Maximum bei ca. $x_{\text{Essigsäure}} = 0,7$.

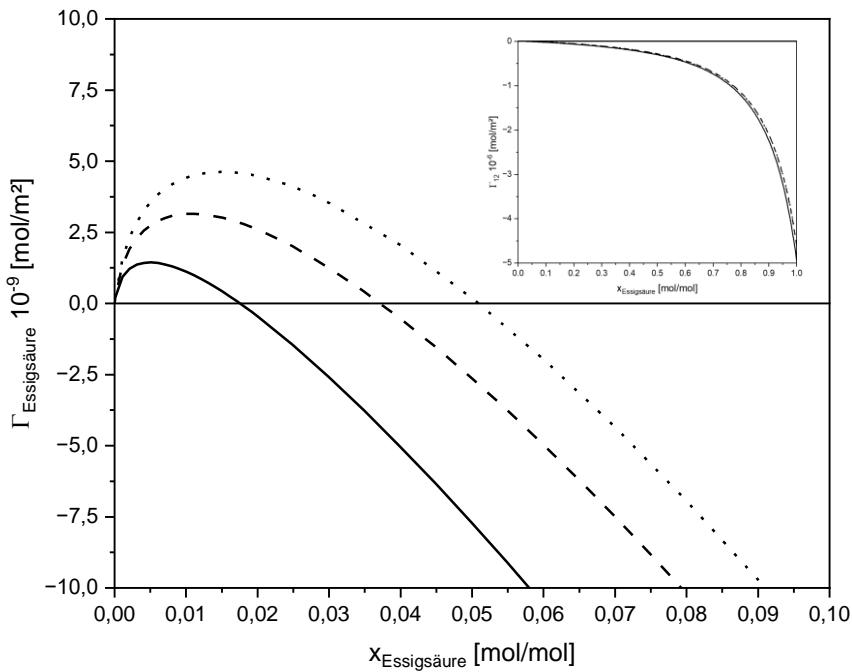


Abbildung 64: Oberflächenexzess von Essigsäure in der Mischung mit Hexylacetat

Mit PC-SAFT + DGT und Gl. (65) berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ⋯ 90 kPa) Oberflächenexzess von Essigsäure in der Mischung mit Hexylacetat. Das Insert zeigt den gesamten Konzentrationsbereich von $x_{\text{Essigsäure}}$.

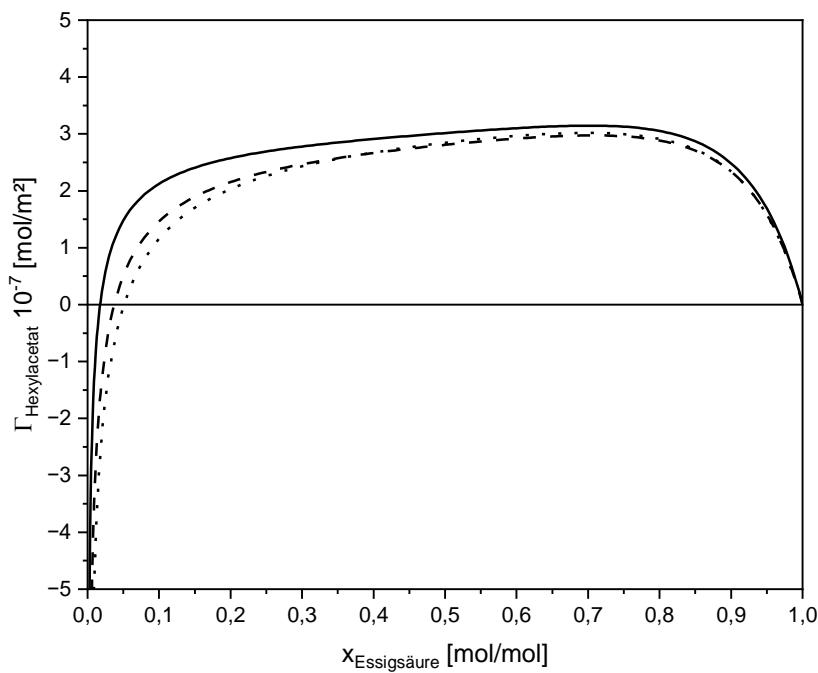


Abbildung 65: Oberflächenexzess von Hexylacetat in der Mischung mit Essigsäure

Mit PC-SAFT + DGT und Gl. (65) berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ⋯ 90 kPa) Oberflächenexzess von Hexylacetat in der Mischung mit Essigsäure.

Der lokale Oberflächenexzess beider Stoffe für die Flüssigphasenkonzentration $x_{\text{Essigsäure}} = 0,8$ ist in Abbildung 66 dargestellt. Obwohl der Oberflächenexzess für Essigsäure $\Gamma_{\text{Essigsäure}}$ für die gegebene Essigsäurekonzentration einen ausgeprägt negativen Wert beträgt (Abbildung 64), zeigt sich für den lokalen Oberflächenexzess der Essigsäure eine positive Anreicherung im Bereich $0 < z < 0,75 \text{ nm}$. Es folgt für $z > 0,75$ eine negative Anreicherung, welche im Bereich von $z = 1 \text{ nm}$ abflacht und anschließend wieder zunehmen negativ wird bis hin zu einem Minimum bei ca. $z = 1,75 \text{ nm}$. Hieraus lässt sich ableiten, dass Essigsäure sich nahe der Gasbulkphase und Hexylacetat nahe der Flüssigbulkphase anreichert. Vergleicht man dieses binäre Gemisch mit dem von Essigsäure – 1-Hexanol (Kapitel 4.2.2.4), so zeigt sich, dass sich Essigsäure in beiden Binärsystemen näher der Gasbulkphase anreichert und Hexylacetat beziehungsweise 1-Hexanol nahe der Flüssigbulkphase.

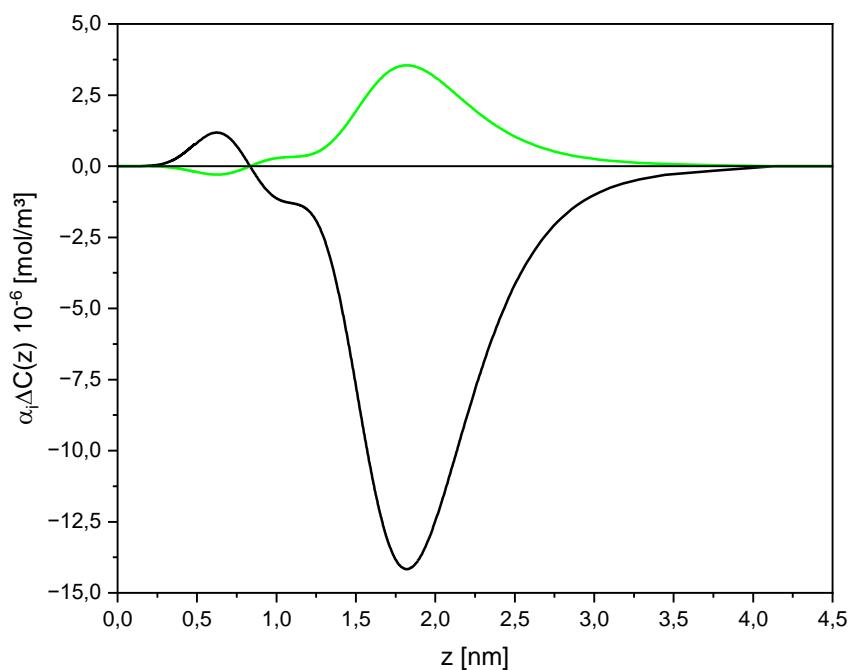


Abbildung 66: Lokaler Oberflächenexzess von Essigsäure – Hexylacetat bei 30 kPa

Mit PC-SAFT + DGT, Gl. (66) und (67) berechneten ($x_{\text{Essigsäure}} = 0,8$: — Essigsäure, — Hexylacetat) lokalen Oberflächenexzesse von Essigsäure und Hexylacetat.

4.2.2.6 1-Hexanol – Hexylacetat

Das binäre Gemisch aus 1-Hexanol und Hexylacetat wird mit PC-SAFT 2B(d) für 1-Hexanol und PC-SAFT für Hexylacetat mit den Parametern aus der Literatur [50] modelliert. Es findet eine Anpassung des binären temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameters an die experimentellen Daten [10] der Isobaren von 30, 60 und 90 kPa statt. Der optimierte Wert beträgt $k_{ij} = -0,01677$. Die Reinstoffsiedetemperaturen von 1-Hexanol und Hexylacetat liegen bei 30 kPa nur 8 K und bei 90 kPa nur ca. 13 K auseinander [10]. Demnach bildet sich eine sehr schmale Siedelinse, wobei sich nur für die experimentellen Daten [10] der Isobaren bei 30 kPa ein Temperaturminimumazeotrop bei ca. $x_{1\text{-Hexanol}} = 0,909$ ausmachen lässt. Schmitt und Hasse [10] bestimmten für diese Mischung zusätzliche experimentelle Daten für die Isotherme bei 413,15 K. Die experimentelle Isotherme weist ein Druckmaximum im VLE bei einer Zusammensetzung von ca. $x_{1\text{-Hexanol}} = 0,95$ auf. Die drei modellierten isobaren VLEs sind in Abbildung 67 und das isotherme VLE in Abbildung 68 im Vergleich mit den experimentellen Daten [10] dargestellt. Die Modellierung zeigt für Konzentrationen $0 < x_{1\text{-Hexanol}} < 0,5$ eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Für darüberliegende Konzentrationen zeigt sich eine Überschätzung der Siedetemperaturen (Abbildung 67) beziehungsweise Unterschätzung der Dampfdrücke (Abbildung 68) der Mischung. Die Modellierung führt weder für die Isotherme noch für die Isobaren zu einem Azeotrop.

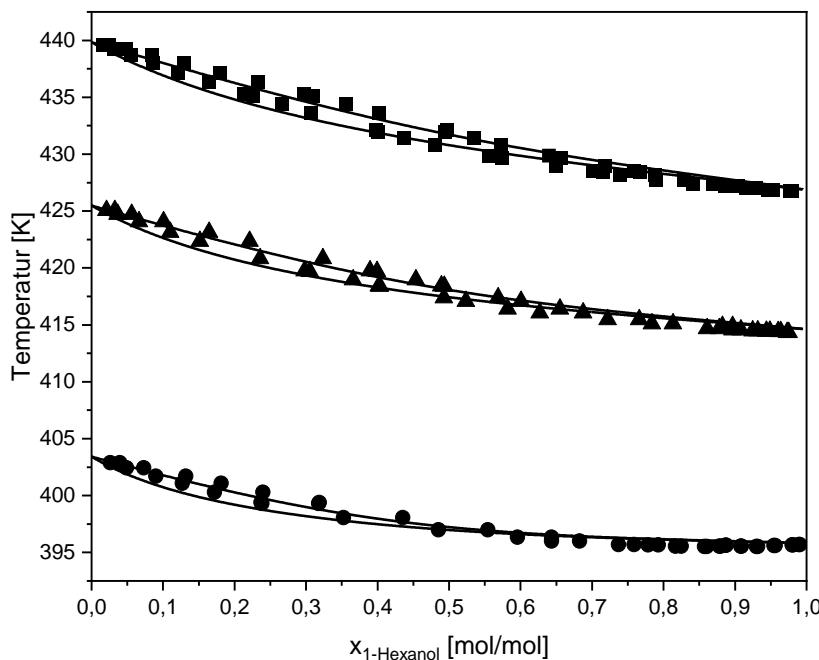


Abbildung 67: Isobare VLE von 1-Hexanol – Hexylacetat bei 30, 60 und 90 kPa

Vergleich der experimentellen ([10]: ● 30 kPa, ▲ 60 kPa, ■ 90 kPa) mit den berechneten (— PC-SAFT: $k_{ij} = -0,01677$) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung 1-Hexanol - Hexylacetat.

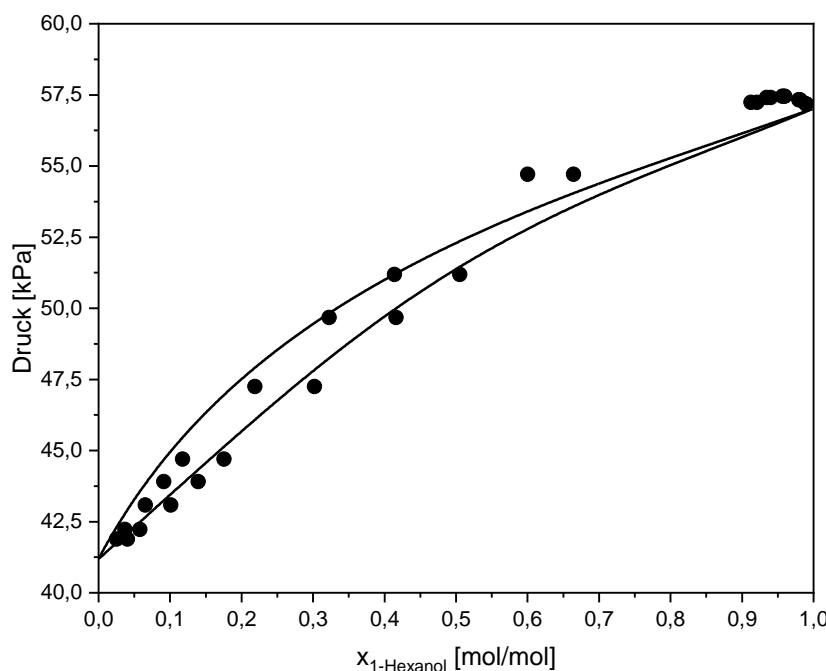


Abbildung 68: Isothermes VLE von 1-Hexanol – Hexylacetat bei $T = 413,15 \text{ K}$

Vergleich der experimentellen (● [10]) mit den berechneten (— PC-SAFT: $k_{ij} = -0,01677$) Gleichgewichtszusammensetzungen der binären Mischung 1-Hexanol - Hexylacetat.

Die Oberflächenspannung ist für die drei Isobaren und einer Isotherme bei $373,15\text{ K}$ in Abbildung 69 dargestellt. Die Isobaren verlaufen nahezu lineare zwischen den beiden Reinstoffoberflächenspannungen, während die Isotherme ein Minimum an der Stelle $x_{1\text{-}Hexanol} = 0,1$ aufweist. Für die Isobare von 30 kPa werden die Dichteprofile an den Stellen der Flüssigphasenkonzentrationen $x_{1\text{-}Hexanol} = 0,2$ und $x_{1\text{-}Hexanol} = 0,8$ untersucht (Abbildung 70). Das Partialdichteprofile von 1-Hexanol zeigt ein Dichtemaximum für die Bulkphasenkonzentration $x_{1\text{-}Hexanol} = 0,2$ bei ca. $2,3\text{ nm}$ im Bereich der Flüssigbulkphase. Für die Flüssigphasenkonzentration $x_{1\text{-}Hexanol} = 0,8$ bildet Hexylacetat ein lokales Maximum im Partialdichteprofil nahe der Gasbulkphase bei $z = 1,25\text{ nm}$ aus.

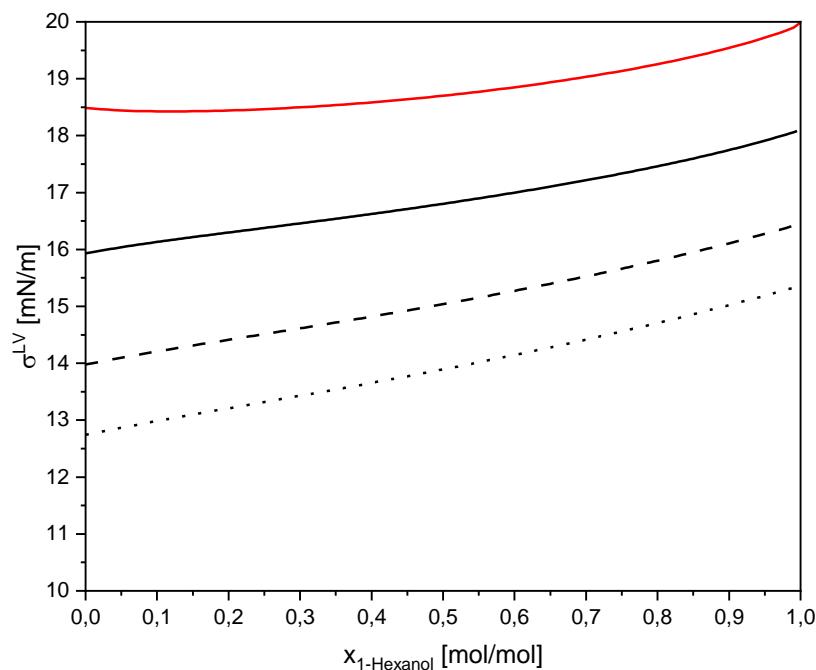


Abbildung 69: Oberflächenspannung der binären Mischung 1-Hexanol - Hexylacetat
Mit PC-SAFT + DGT berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ... 90 kPa; isotherm: — 373,15 K)
Oberflächenspannungen der Mischung 1-Hexanol - Hexylacetat.

Es stehen keine experimentellen Daten der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zusammensetzung für die binäre Mischung aus 1-Hexanol – Hexylacetat in der Literatur zur Verfügung.

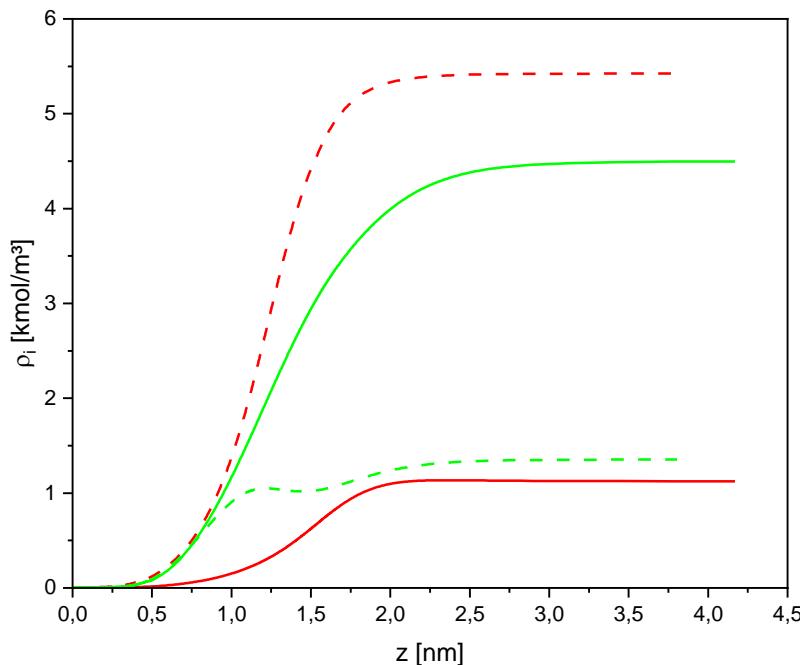


Abbildung 70: Dichteprofile der Mischung 1-Hexanol – Hexylacetat bei 30 kPa

Mit PC-SAFT + DGT berechnete ($x_{1\text{-Hexanol}} = 0,2$: — 1-Hexanol, — Hexylacetat;
 $x_{1\text{-Hexanol}} = 0,8$: - - - 1-Hexanol, - - - Hexylacetat) Dichteprofile von 1-Hexanol und Hexylacetat.

Die Oberflächenexzesse von 1-Hexanol (Abbildung 71) und Hexylacetat (Abbildung 72) der binären Mischung zeigen vergleichbare Verläufe mit den Oberflächenexzessen der Mischung Essigsäure – Hexylacetat (Abbildung 64 und Abbildung 65). Demnach zeigt sich ein kleiner Bereich der positiven Anreicherung von 1-Hexanol gegenüber Hexylacetat für geringe Konzentrationen von $x_{1\text{-Hexanol}} < 0,1$ und ein breiter positiver Bereich der Anreicherung von Hexylacetat für $x_{1\text{-Hexanol}} > 0,1$. Die Druckabhängigkeit dieses Binärsystems ist verglichen mit Essigsäure-Hexylacetat umgekehrt. Folglich verringert sich die Anreicherung von 1-Hexanol mit zunehmendem Druck (Abbildung 71).

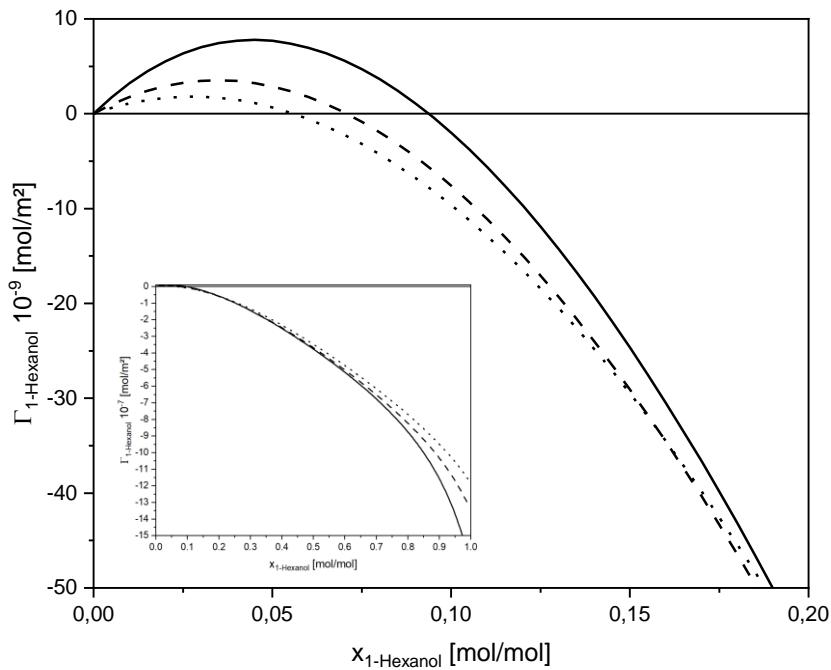


Abbildung 71: Oberflächenexzess von 1-Hexanol in der Mischung mit Hexylacetat

Mit PC-SAFT + DGT und Gl. (65) berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ⋯ 90 kPa) Oberflächenexzess von 1-Hexanol in der Mischung mit Hexylacetat. Das Insert zeigt den gesamten Konzentrationsbereich von $x_{1\text{-Hexanol}}$.

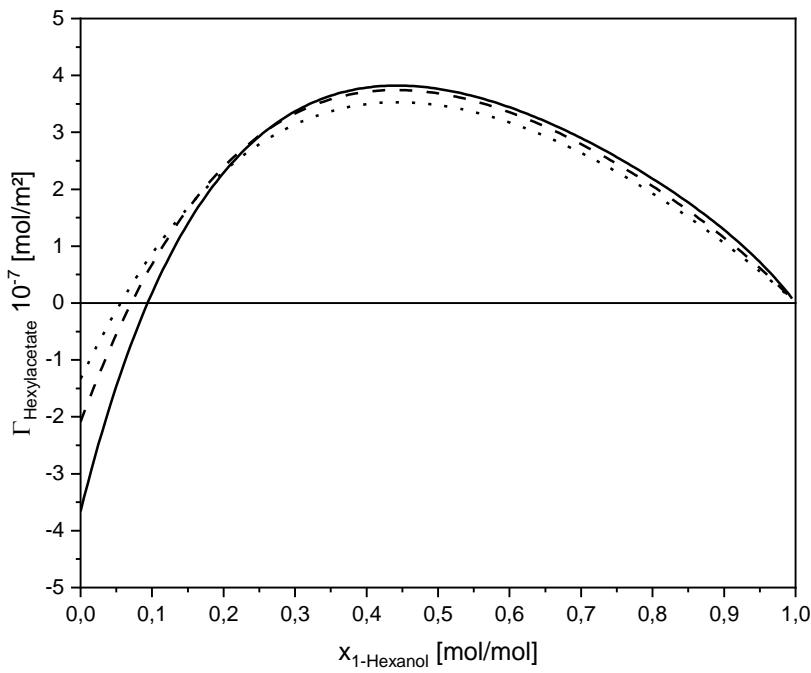


Abbildung 72: Oberflächenexzess von Hexylacetat in der Mischung mit 1-Hexanol

Mit PC-SAFT + DGT und Gl. (65) berechnete (isobar: — 30 kPa, --- 60 kPa, ⋯ 90 kPa) Oberflächenexzess von Hexylacetat in der Mischung mit 1-Hexanol.

Die lokalen Oberflächenexzesse der in Abbildung 70 dargestellten Partialdichteprofile ist in Abbildung 73 dargestellt. Es zeigt sich das Maximum der Anreicherung von Hexylacetat nahe der Gasbulkphase bei ca. $z = 1 \text{ nm}$ und das von 1-Hexanol bei ca. $z = 2 \text{ nm}$. Es ist ersichtlich, dass für beide Bulkphasenkonzentration das Integral, der Oberflächenexzess, für Hexylacetat positiv ausfällt, jedoch beide Stoffe sich an unterschiedlichen Stellen innerhalb der Oberfläche anreichern. Auffallend ist, dass die ähnlichen Verläufe der Oberflächenexzesse Γ_i der binären Mischung Essigsäure – Hexylacetat sich nicht auf die lokalen Oberflächenexzesse übertragen lässt. Hexylacetat reichert sich in der Mischung Essigsäure – Hexylacetat im Bereich der Flüssigbulkphase an und in dieser Mischung nahe der Gasbulkphase.

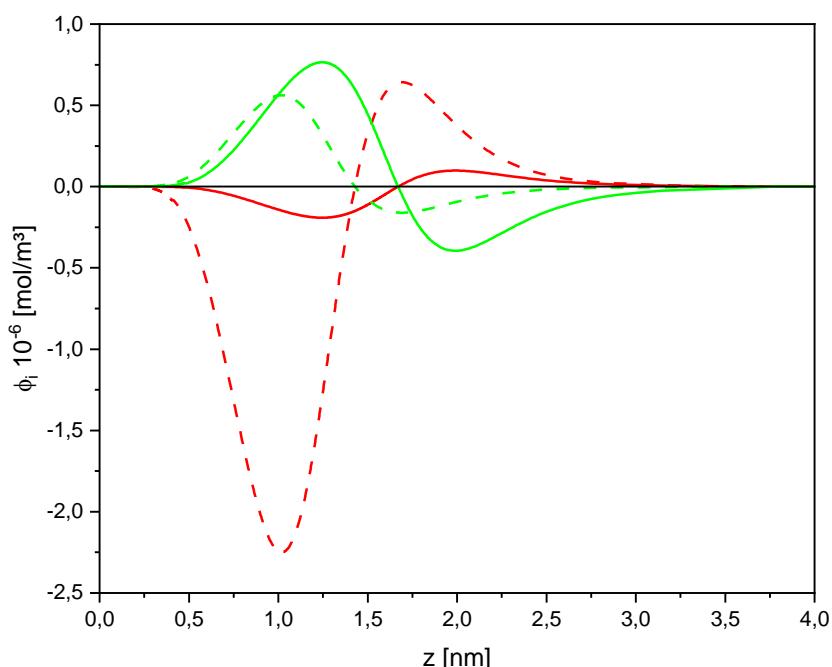


Abbildung 73: Lokaler Oberflächenexzess von 1-Hexanol – Hexylacetat bei 30 kPa
Mit PC-SAFT + DGT, Gl. (66) und (67) berechneten ($x_{1\text{-Hexanol}} = 0,2$: — 1-Hexanol, — Hexylacetat; $x_{1\text{-Hexanol}} = 0,8$: - - 1-Hexanol, - - Hexylacetat) lokalen Oberflächenexzesse von 1-Hexanol und Hexylacetat.

4.2.3 Festlegung der Parametrisierung der EoS & DGT

Die Modellierung der Reinstoffe (Kapitel 4.2.1) und der binären Subsysteme (Kapitel 4.2.2) haben die optimierten Parametrisierungen der Mischungen mit mehr als zwei Komponenten ergeben. Es sind die verwendeten Zustandsgleichungen der Reinstoffe (Tabelle 16), der Einflussparameter κ_i der DGT (Tabelle 17), und der sechs Wechselwirkungsparameter k_{ij} (Tabelle 18), zur Modellierung der Phasen- und Oberflächeneigenschaften werden hier zusammengefasst und zur weiteren Modellierung festgelegt. Die für Mehrkomponenten Systeme kombinierte Zustandsgleichung von ARPC-SAFT für Wasser mit PC-SAFT für die anderen Komponenten wird im Folgenden als (AR)PC-SAFT bezeichnet. Jede weitere Berechnung mittels EoS und der DGT für Systeme mit mehr als zwei Komponenten beschreibt somit eine Vorhersage. Eine Vorhersage der Phasen- und Oberflächeneigenschaften ist für den gesamten VLE-Bereich in den Dimensionen der Temperatur T, Druck P, und molaren Zusammensetzungen möglich.

Tabelle 16:

Reinstoffparameter (AR)PC-SAFT.

Stoff	EoS	Quelle
Wasser	ARPC-SAFT	[48]
1-Hexanol	PC-SAFT 2B(d)	Diese Arbeit (Tabelle 7)
Essigsäure	PC-SAFT 1A(d)	Diese Arbeit (Tabelle 9)
Hexylacetat	PC-SAFT	[50]

Tabelle 17:Einflussparameter der DGT mit $\kappa_i = \kappa_{i0} + \kappa_{i1}T$.

Stoff	EoS	$\kappa_{i0} \left[\frac{J m^5}{mol^2} \right] 10^{-20}$	$\kappa_{i1} \left[\frac{J m^5}{K mol^2} \right] 10^{-20}$	Quelle
Wasser	ARPC-SAFT	2,9101	-0,0037	Diese Arbeit (Tabelle 6)
1-Hexanol	PC-SAFT 2B(d)	9,2459	0,0588	Diese Arbeit (Tabelle 8)
Essigsäure	PC-SAFT 1A(d)	4,91427	0,0134	Diese Arbeit (Tabelle 10)
Hexylacetat	PC-SAFT	68,17	0	[6]

Tabelle 18:

Binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} für die quaternäre Mischung für die (AR)PC-SAFT EoS.

Stoff 1	Stoff 2	k_{ij}	Quelle
Wasser	Essigsäure	-0,2022	Diese Arbeit
Wasser	1-Hexanol	0,0716	Diese Arbeit
Wasser	Hexylacetat	0,0	Diese Arbeit
Essigsäure	1-Hexanol	0,0274	Diese Arbeit
Essigsäure	Hexylacetat	-0,0110	Diese Arbeit
1-Hexanol	Hexylacetat	-0,01677	Diese Arbeit

4.2.4 Vorhersagen der Ternären Mischungen

Es sind für die vier ternären Subsysteme keine experimentellen Daten der Phasengleichgewichte oder Oberflächenspannungen aus der Literatur bekannt. Die Berechnungen der ternären Systeme beruhen auf der Parametrisierung der (AR)PC-SAFT EoS und DGT (Kapitel 4.2.3). Es können im VLE-System Vorhersagen über die Phasen- und Oberflächeneigenschaften für eine willkürliche Temperatur T , Druck P und Zusammensetzungen x_i gemacht werden. Die berechneten Vorhersagen lassen sich auf Grund nicht existenter experimenteller Daten sowohl für das VLE als auch für die Oberflächenspannung nicht validieren. Es werden die Oberflächeneigenschaften beispielhaft für jeweils eine ausgewählte Konode, einen Druck und Temperatur für jedes der vier ternären Randsysteme diskutiert. Das ternäre Randsystem aus Essigsäure – 1-Hexanol – Hexylacetat besteht aus den hauptsächlich in der flüssigen Phase vorliegenden Stoffen im quaternären System. Es ist daher im Vergleich mit den anderen drei ternären Subsystemen beschreibend für die Reaktionsbedingungen der Hexylacetatsynthese, wo Wasser im Gleichgewicht hauptsächlich in der Gasphase vorliegt.

4.2.4.1 Essigsäure – 1-Hexanol – Hexylacetat

Dieses ternäre Randsystem ohne Wasser ist besonders, da es kein LLE oder Azeotropie in dem untersuchten Temperaturbereich bildet. Das Ternäre Phasendiagramm ist in Abbildung 74 im Temperaturbereich von 390 bis 445 K für den Druck von 101,3 kPa dargestellt.

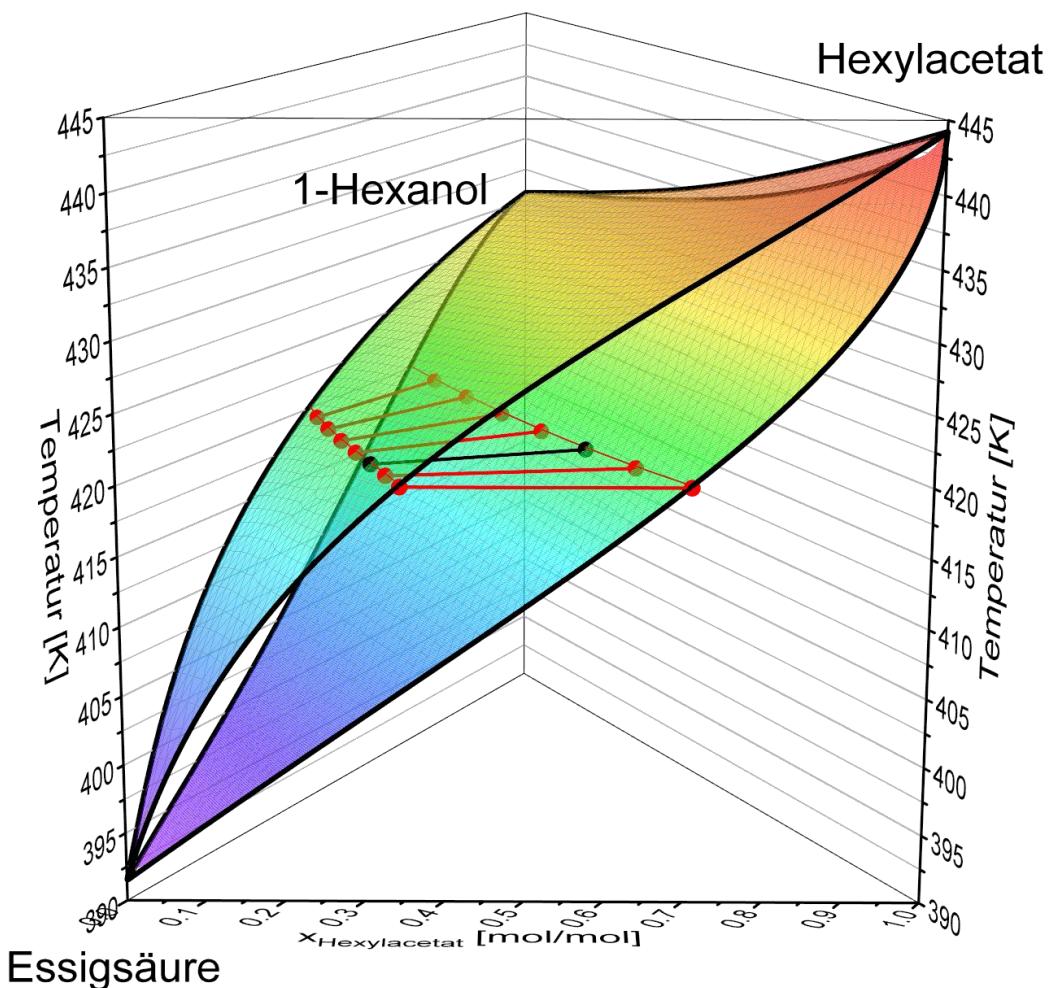


Abbildung 74: Ternäres VLE, Essigsäure – 1-Hexanol – Hexylacetat, $P = 101,3 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT berechnetes (Parametrisierung: Tabelle 16 und Tabelle 18, Binäre Randsysteme: —, Isotherme Konoden: ●—● 420,15 K mit ●—● $x_{1-\text{Hexanol}}^L = 0,2 \text{ [mol/mol]}$) ternäre Phasendiagramm mit Farbverlauf zur Abbildung der Temperatur.

Es werden Vorhersagen für eine bestimmte Temperatur bei $420,15\text{ K}$ (rote Linien und Kugeln in Abbildung 74), eine bestimmte Konode bei $x_{1-\text{Hexanol}}^L = 0,2$ (schwarze Linie und Kugeln in Abbildung 74) in Hinsicht der Oberflächeneigenschaften untersucht. Hierzu sind die Oberflächenspannung (Abbildung 75), die Dichteprofile (Abbildung 76) und Konzentrationsprofile (Abbildung 77) für die in schwarz dargestellte Konode abgebildet. Es zeigt sich, dass die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zusammensetzung des isothermen VLEs bei 420 K maximal um ca. 2 mN/M variiert (Abbildung 75) und somit nahezu keine Abhängigkeit der Zusammensetzung vorliegt. Die Dichteprofile der Konode bei $x_{1-\text{Hexanol}}^L = 0,2$ aller drei Stoffe verlaufen sigmoidal und zeigen keine Extrema (Abbildung 76). Die Konzentrationsprofil zeigen jedoch für alle drei Stoffe Extrema an mehreren Stellen in der Oberfläche (Abbildung 77). Von der Gasbulkphase aus gesehen zeigt als erstes das Dichteprofil von Hexanol ein Minimum bei ca. 1 nm . Es folgt ein Maximum von Hexylacetat bei ca. $1,25\text{ nm}$ und ein Minium von Essigsäure. Hexanol zeigt zuletzt nahe der flüssigen Bulkphase bei ca. $2,25\text{ nm}$ ein Maximum. Die mittels (AR)PC-SAFT und DGT berechneten Konzentrationsprofile sind somit konsistent mit den lokale Oberflächenexzessen der binären Randsysteme (Kapitel 4.2.2).

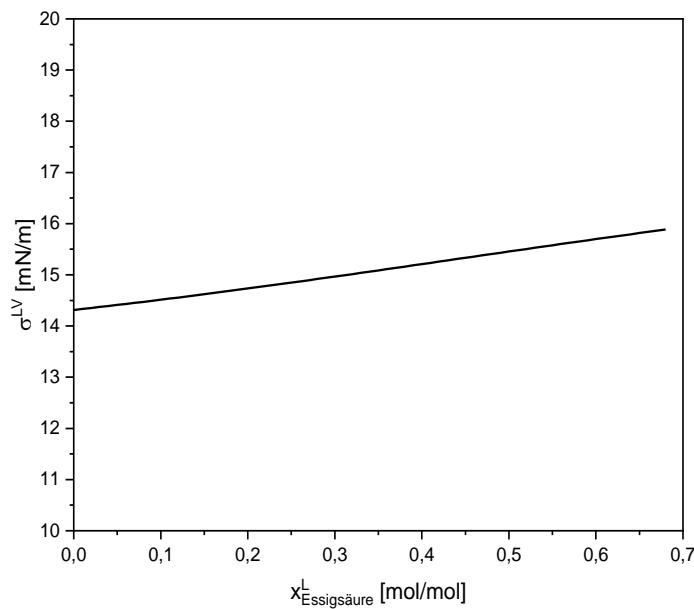


Abbildung 75 Oberflächenspannung im ternären Stoffsystem bei $T = 420\text{ K}$

Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18) Oberflächenspannung in der Mischung Essigsäure – 1-Hexanol – Hexylacetat in Abhängigkeit der Flüssigphasenkonzentration von 1-Hexanol bei 420 K .

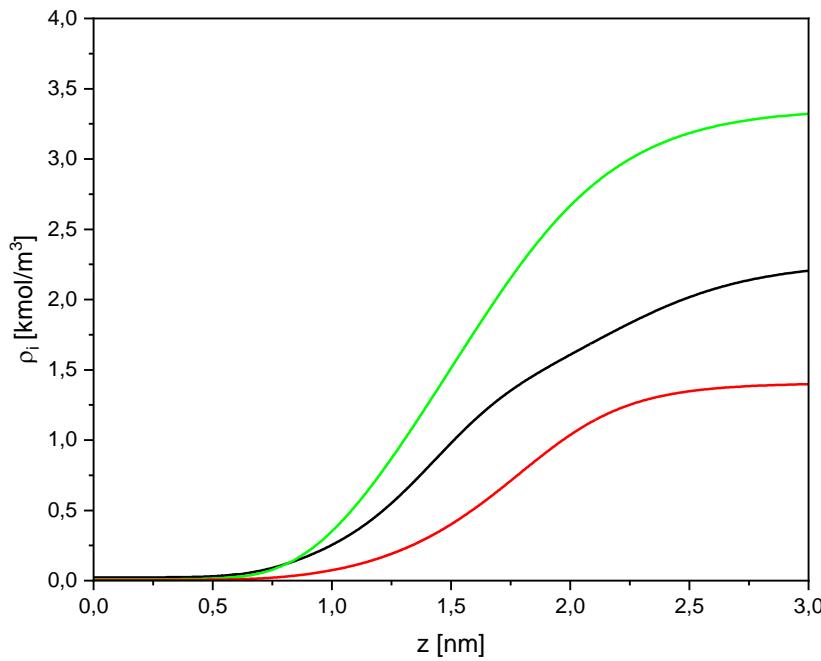


Abbildung 76: Dichteprofile im ternären Stoffsystem, T = 420 K und P = 101,3 kPa

Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete Dichteprofile (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat —) für $x_{1-\text{Hexanol}}^L = 0,2$ und $x_{\text{Essigsäure}}^L = 0,32$.

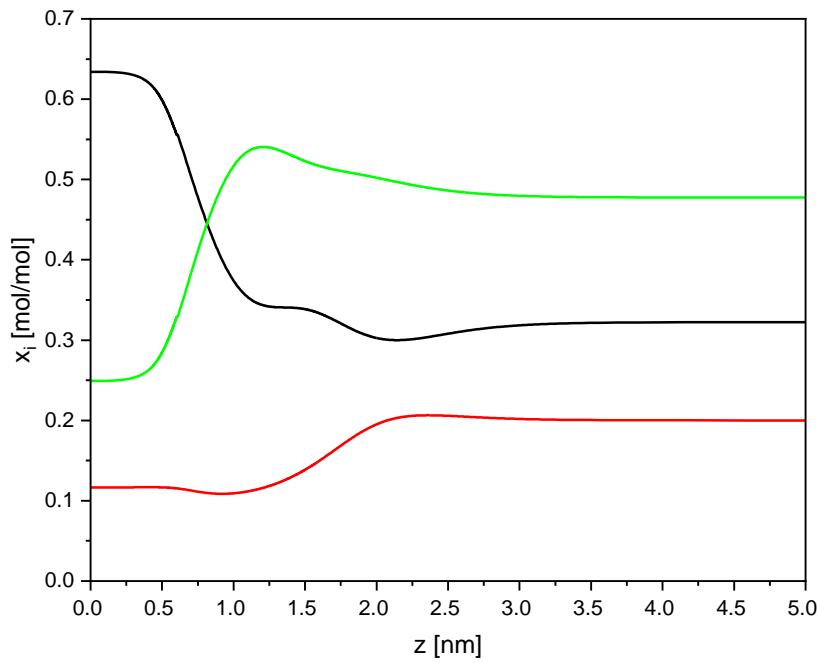


Abbildung 77: Konzentrationsprofile im ternären Stoffsystem, T = 420 K und P = 101,3 kPa

Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete Konzentrationsprofile (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat —) für $x_{1-\text{Hexanol}}^L = 0,2$, $x_{\text{Essigsäure}}^L = 0,32$.

4.2.4.2 Wasser – Essigsäure – 1-Hexanol

Das ternäre Phasendiagramm dieser Mischung ist in Abbildung 78 im Temperaturbereich von 320 bis 410 K für den Druck von 32,5 kPa dargestellt. Es ist neben den VLEs und VLLE der binären Randsysteme auch das angrenzende ternäre VLLE mitabgebildet. Der mit roten Linien (Abbildung 78) abgebildete isotherme Zustand liegt im für die Reaktivdestillation relevanten VLE-Bereich mit breiten Siedelinsen.

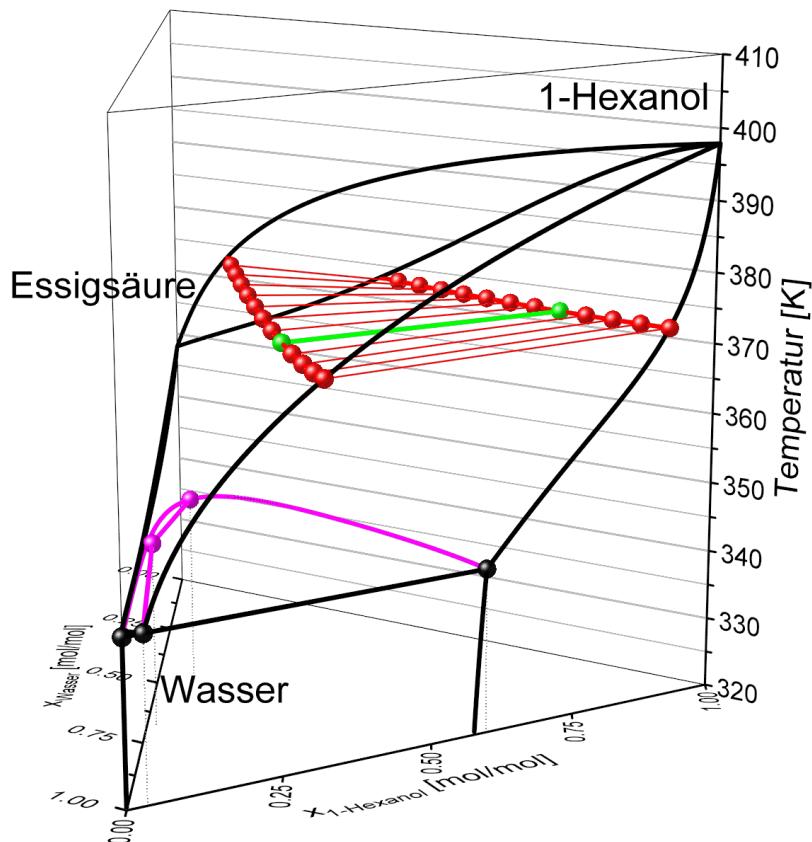


Abbildung 78: Ternäres Phasendiagramm, Wasser – Essigsäure – 1-Hexanol, P = 32,5 kPa

Mit (AR)PC-SAFT berechnetes (Parametrisierung: Tabelle 16 und Tabelle 18), Binäre VLE — und VLLE ●—●, ternäres VLE: Isotherme Konoden: ●—● 373,15 K mit ●—● $x_{\text{Essigsäure}}^L = 0,2 \text{ [mol/mol]}$, ternäres VLLE —, kritische Zusammensetzungen VLLE ●—● ternäre Phasendiagramm.

Es zeigt sich für die in grün dargestellte Konode (Abbildung 78), dass durch den geringen Anteil von Wasser in der flüssigen Phase ($x_{\text{Wasser}}^L < 0,1$) die Dichteprofile (Abbildung 79) keine neuen Auffälligkeiten gegenüber die des binären Randsystems Essigsäure—1-Hexanol aufweisen. Für die Konzentrationsprofile (Abbildung 80) ist eine Anreicherung der Essigsäure mit Maximum nahe der Gasbulkphase und einem Minimum mit zusätzlicher Anreicherung 1-Hexanol nahe der Flüssigbulkphase zu erkennen. Auffallend ist ein zuvor unbeobachtetes Minimum im Konzentrationsprofil von Wasser.

Für dieses System ändert sich die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zusammensetzung einer Isotherme ebenfalls nur unwesentlich um maximal 2 mN/M.

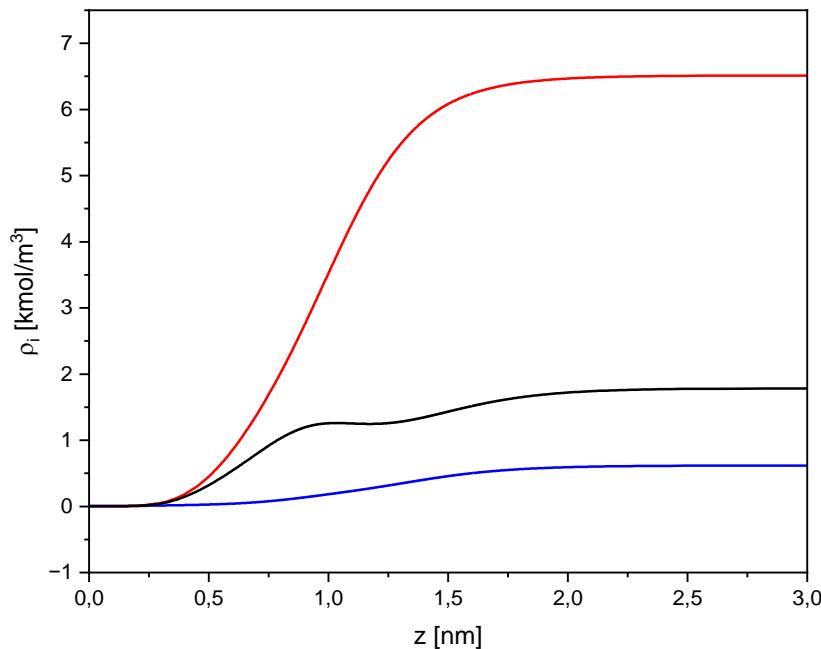


Abbildung 79: Dichteprofile im ternären Stoffsystem, T = 373,15 K und P = 32,5 kPa

Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete Dichteprofile (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, Essigsäure —, 1-Hexanol —, Wasser —) für $x_{1\text{-Hexanol}}^L = 0,73$ und $x_{\text{Essigsäure}}^L = 0,2$.

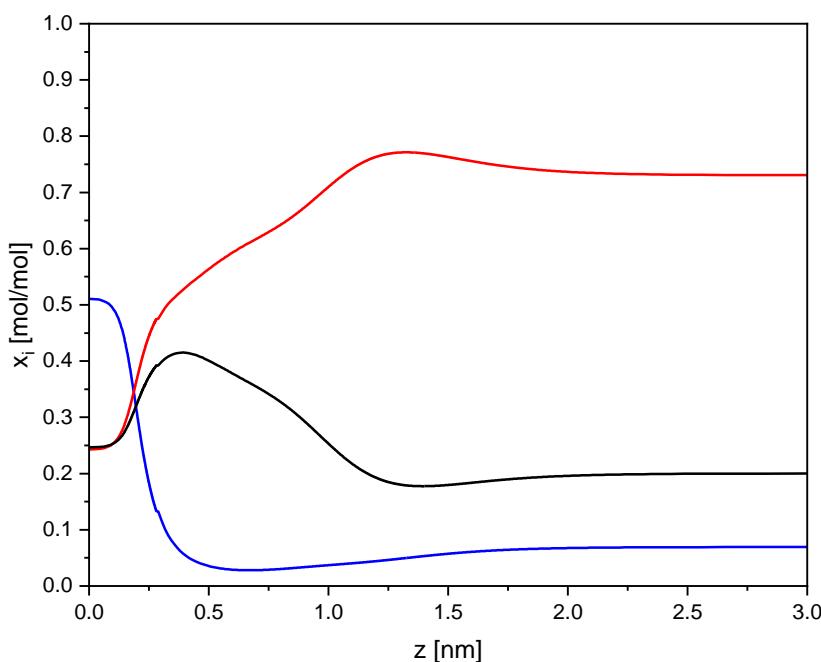


Abbildung 80: Konzentrationsprofile im ternären Stoffsystem, T = 373,15 K und P = 32,5 kPa

Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete Konzentrationsprofile (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, Essigsäure —, 1-Hexanol —, Wasser —) für $x_{1\text{-Hexanol}}^L = 0,73$ und $x_{\text{Essigsäure}}^L = 0,2$.

4.2.4.3 Wasser – Essigsäure – Hexylacetat

Das Ternäre Phasendiagramm dieser Mischung ist in Abbildung 81 im Temperaturbereich von 320 bis 410 K für den Druck von 32,5 kPa dargestellt. Es sind neben den VLEs und VLLE der binären Randsysteme zusätzlich mehrere isotherme Konoden (Abbildung 78, rote Linien + Kugeln) der ternären Mischung für die Temperatur 373,15 K im VLE-Bereich abgebildet.

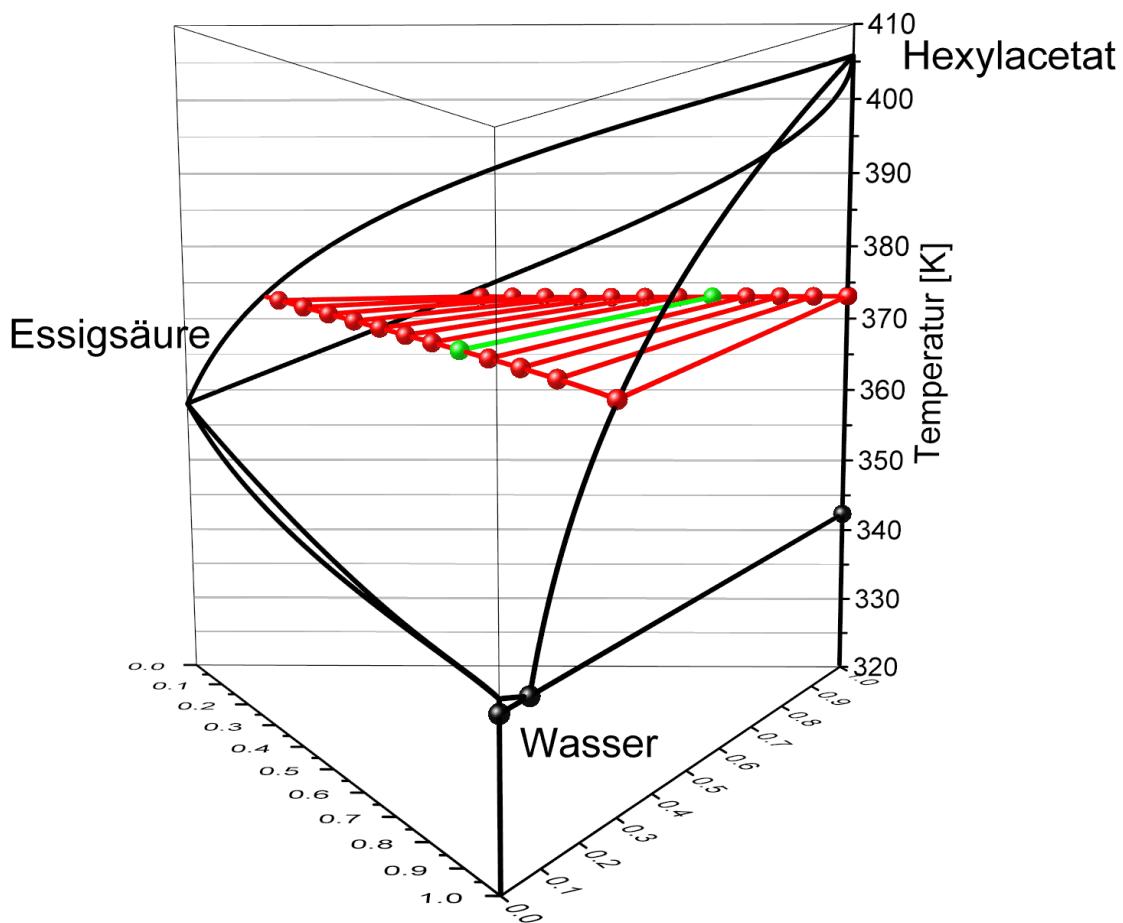


Abbildung 81: Ternäres Phasendiagramm, Wasser – Essigsäure – Hexylacetat, P = 32,5 kPa

Mit (AR)PC-SAFT berechnetes (Parametrisierung: Tabelle 16 und Tabelle 18), Binäre VLE — und VLLE: ●—●, ternäres VLE: Isotherme Konoden: ●—● 373,15 K mit ●—● $x_{\text{Essigsäure}}^L = 0,2 \text{ [mol/mol]}$) ternäre Phasendiagramm.

Die Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zusammensetzung einer Isotherme zeigt weiterhin für dieses System unwesentliche Änderungen um maximal 2 mN/M . Hinsichtlich der Oberflächeneigenschaften wird die in grün dargestellte Konode (Abbildung 81) untersucht. Es zeigt sich im Rahmen dieser Arbeit erstmals eine „doppelte“ Anreicherung einer Komponente in der Oberfläche. Somit bildet Hexylacetat eine Anreicherung an zwei Stellen nahe der Flüssigbulkphase mit zwei Maxima und einem Minimum im Konzentrationsprofil (Abbildung 82). Essigsäure zeigt ebenso zwei Anreicherungen mit jeweils zwei Maxima und Minima im Konzentrationsprofil. Demnach liegt die Vermutung nahe, dass selbst geringe Konzentrationen an Wasser in der flüssigen Phase ($x_{\text{Wasser}}^L < 0,01$) zu den hier erstmals beobachteten „doppelten“ Maxima im Konzentrationsprofil von Essigsäure beziehungsweise Hexylacetat führen. In den Dichteprofilen zeigen sich keine Extrema in der Oberfläche (Abbildung 83).

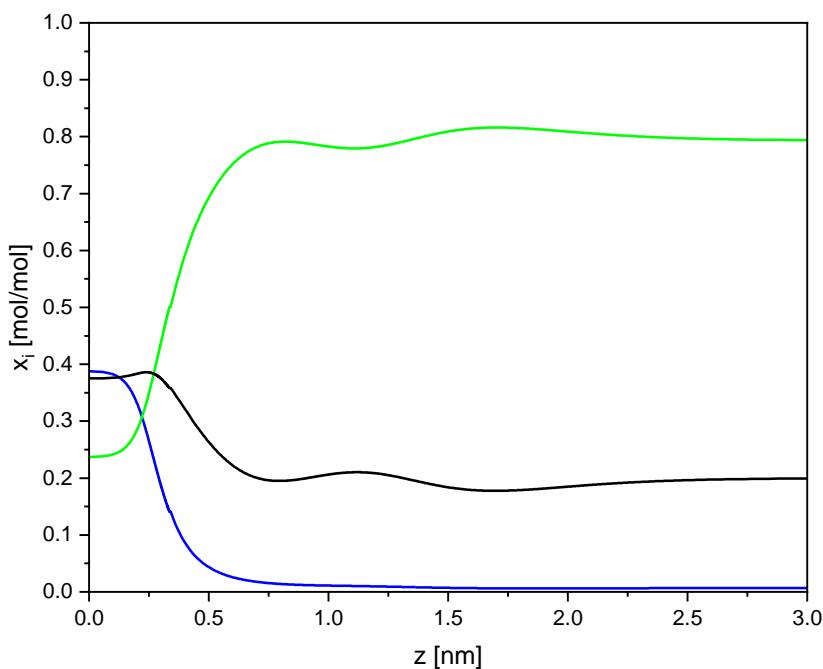


Abbildung 82: Konzentrationsprofile im ternären Stoffsystem, T = 373,15 K und P = 32,5 kPa
Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete Konzentrationsprofile (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, Essigsäure —, 1-Hexylacetat —, Wasser —) für $x_{\text{Hexylacetat}}^L = 0,79$ und $x_{\text{Essigsäure}}^L = 0,2$.

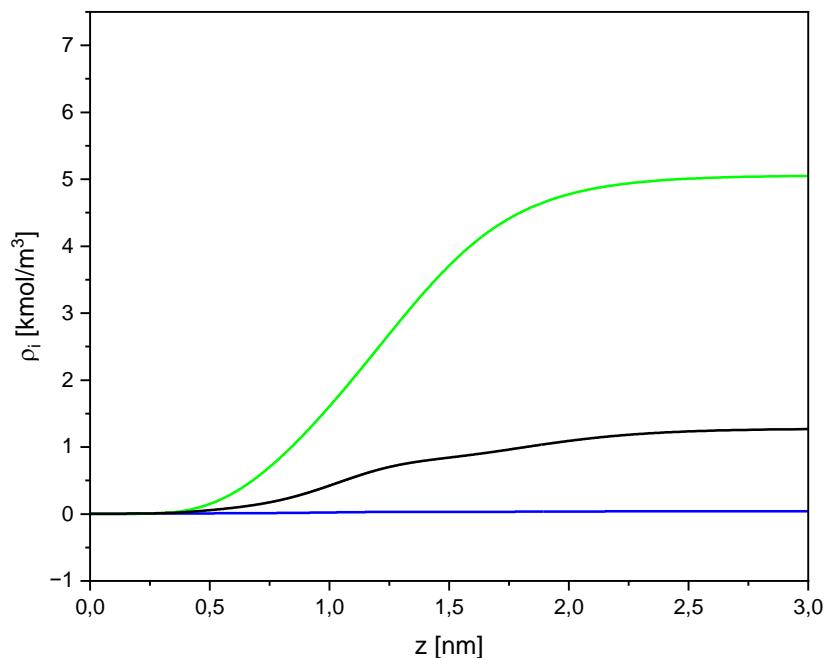


Abbildung 83: Dichteprofile im ternären Stoffsystem, T = 373,15 K und P = 32,5 kPa

Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete Dichteprofile (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, Essigsäure —, Hexylacetat —, Wasser —) für $x_{\text{Hexylacetat}}^L = 0,79$ und $x_{\text{Essigsäure}}^L = 0,2$.

4.2.4.4 Wasser – 1-Hexanol – Hexylacetat

Dieses ternäre Randsystem wird ebenfalls für die Temperaturen 320 bis 410 K und den Druck von 32,5 kPa dargestellt (Abbildung 84). Das VLE dieses Randsystems bildet nur einen sehr kleinen Bereich in der ternären Zusammensetzung ab. Die Ursache hierfür ist die geringe Löslichkeit von Wasser in den zwei Stoffen 1-Hexanol und Hexylacetat. Das VLE-System bildet sich aus einer engen Siedelinse des binären Randsystems Hexylacetat – 1-Hexanol und den zwei anliegenden binären VLLE-Randsystemen.

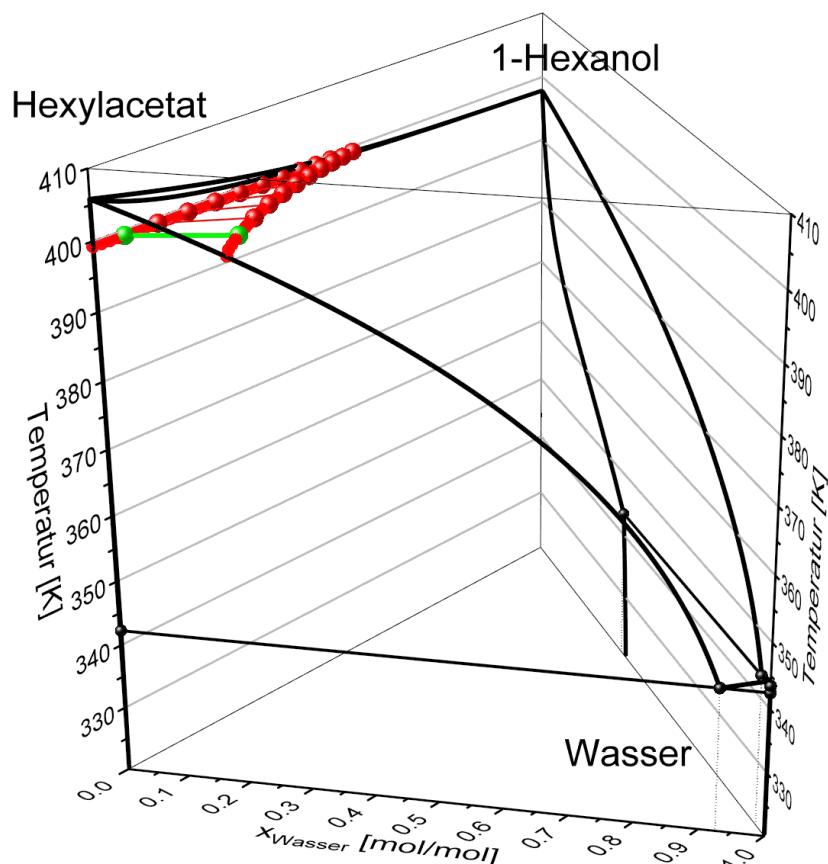


Abbildung 84: Ternäres Phasendiagramm, Wasser – 1-Hexanol – Hexylacetat, 32,5 kPa
Mit (AR)PC-SAFT berechnetes (Parametrisierung: Tabelle 16 und Tabelle 18), Binäre VLE — und
VLLE: ●—●, ternäres VLE: Isotherme Konoden: ●—● 373,15 K mit ●—● $x_{1\text{-Hexanol}}^L = 0,1 \text{ [mol/mol]}$)
ternäre Phasendiagramm.

Es zeigen sich keine Maxima oder Minima in den Dichteprofilen (Abbildung 85) für die Konode von $x_{1\text{-Hexanol}}^L = 0,1$. In den Konzentrationsprofilen (Abbildung 86) ist eine Anreicherung von Hexylacetat nahe der Gasbulkphase und eine Anreicherung von 1-Hexanol nahe der Flüssigbulkphase zu erkennen. Es zeigen sich keine neuen Auffälligkeiten im Vergleich mit den Konzentrationsprofil des binären Randsystems von 1-Hexanol – Hexylacetat (Kapitel 4.2.2). Der Wassergehalt in der flüssigen Phase des ternären VLEs für diese Konode im Temperaturbereich der Reaktivdestillation ist sehr gering mit $x_{\text{Wasser}}^L < 10^{-4}$, während in der Gasbulkphase Wasser mit ca. 0,15 mol/mol vorliegt.

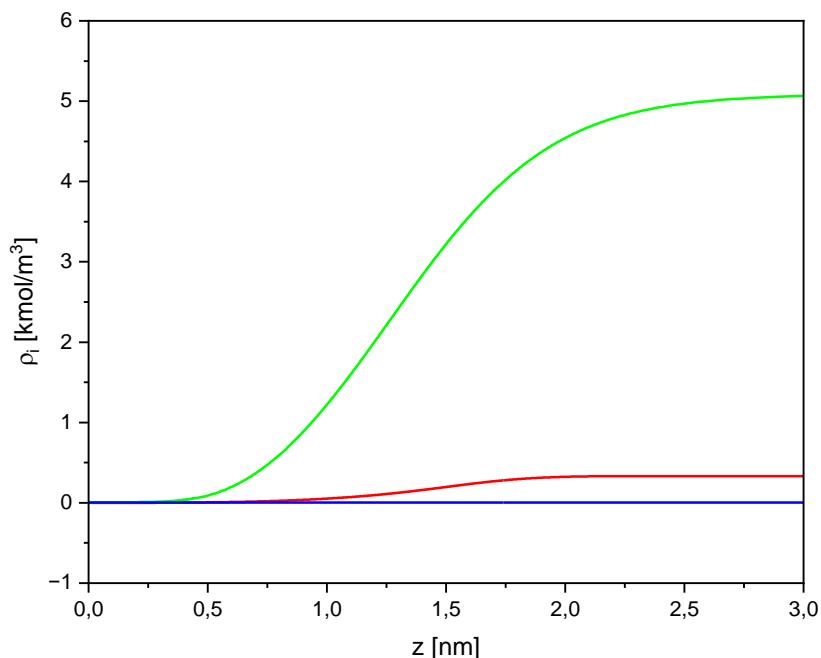


Abbildung 85: Dichteprofile im ternären Stoffsystem, T = 373,15 K und P = 32,5 kPa
Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete Dichteprofile (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, Hexylacetat —, 1-Hexanol —, Wasser —) für $x_{\text{Hexylacetat}}^L = 0,939$ und $x_{\text{Wasser}}^L < 10^{-3}$.

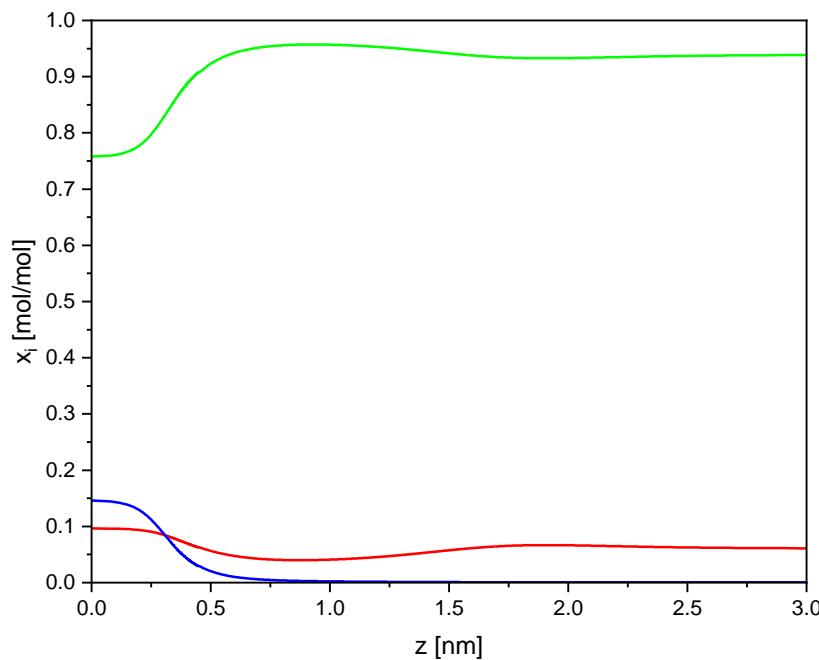


Abbildung 86: Konzentrationsprofile im ternären Stoffsystem, T = 373,15 K und P = 32,5 kPa

Mit (AR)PC-SAFT und DGT berechnete Konzentrationsprofile (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, Hexylacetat —, 1-Hexanol —, Wasser —) für $x_{\text{Hexylacetat}}^L = 0,939$ und $x_{\text{Wasser}}^L < 10^{-3}$.

4.2.5 Vorhersagen der quaternären Mischung

Schmitt und Hasse [10] bestimmten experimentelle Daten des quaternären Phasengleichgewichts von Essigsäure – Hexylacetat – 1-Hexanol – Wasser bei einem Druck von 32,5 kPa für mehrere Temperaturen. Das quaternäre Gemisch ist reaktiv und unterliegt der autokatalysierten Reaktion der Hexylacetatsynthese. Die äußerst langsam ablaufende autokatalysierte Reaktion wirkt sich nur im Rahmen der Messungenauigkeit auf die Phasengleichgewichtsmessungen aus [10]. Mit der in Kapitel 4.2.3 festgelegten Parametrisierung der Reinstoffe und der temperaturunabhängigen binären Wechselwirkungsparameter lassen sich Vorhersagen über das quaternäre Phasenverhalten der Mischung machen. Hierzu muss das Gl. (84) gelöst werden. Zur Lösung des Gleichungssystems müssen vier Variablen vorgegeben werden. Zum Vergleich mit den experimentellen Daten [10] werden die experimentell bestimmten Werte der Temperatur T , des Druckes P , die Flüssigphasenkonzentration $x_{1-\text{Hexanol}}^L$ und die Gasphasenkonzentration x_{Wasser}^V vorgegeben. Es ergeben sich die in Tabelle 19 angegebenen absoluten Abweichungen der Flüssig- und Gaszusammensetzungen der Modellierung im Vergleich mit den experimentellen Daten [10].

Tabelle 19:

Berechnete absolute Abweichung der Flüssig- und Gaszusammensetzung der Modellierung im Vergleich mit experimentellen Daten [10] der quaternären Mischung aus Essigsäure (1), Hexylacetat (2), 1-Hexanol (3) und Wasser (4) bei $P = 32,5 \text{ kPa}$. Die jeweils größten Abweichungen sind in Rot gekennzeichnet.

T	Δx_1^L	Δx_2^L	Δx_3^L	Δx_4^L	Mittel	Δx_1^V	Δx_2^V	Δx_3^V	Δx_4^V	Mittel
[K]	[mol/mol]					[mol/mol]				
397,70	0,0001	0,0036	0	-0,0037	0,0018	0,0008	0,0199	-0,0207	0	0,0104
395,23	0,0013	0,0022	0	-0,0036	0,0018	0,0120	0,0104	-0,0225	0	0,0112
394,48	-0,0046	0,0082	0	-0,0037	0,0041	-0,0010	0,0188	-0,0178	0	0,0094
393,75	-0,0016	0,0043	0	-0,0026	0,0021	0,0057	0,0134	-0,0190	0	0,0095
383,83	-0,0137	0,0226	0	-0,0089	0,0113	-0,0135	0,0107	0,0029	0	0,0067
382,12	-0,0227	0,0309	0	-0,0098	0,0158	-0,0204	0,0148	0,0057	0	0,0102
362,40	0,0879	-0,1134	0	0,0256	0,0567	0,0632	-0,0434	-0,0198	0	0,0316
356,77	-0,0317	0,0160	0	0,0157	0,0158	0,0021	0,0001	-0,0022	0	0,0011
Mittlere Abweichung Δx^L:					0,0137	Mittlere Abweichung Δx^V:				

Die durchschnittliche Abweichung der Flüssigphasenkonzentrationen beträgt nur 0,0137 mol/mol und die der Gasphasenkonzentration 0,0113 mol/mol. Es ist imperativ,

dass eine ähnliche Güte mittels EoS (AR)PC-SAFT im Vergleich mit der Modellierung mittels eines G^E-Modells NRTL [12] ($\Delta x^L = 0,009 \text{ mol/mol}$ und $\Delta x^V = 0,016 \text{ mol/mol}$) erreicht wird. Es zeigt sich nur eine erhöhte Abweichung für die Temperatur von 362,4 K (in Rot markierte Werte in Tabelle 19). Der Phasentetraeder mit den berechneten und experimentell bestimmten Konoden der quaternären Mischung ist in Abbildung 87 dargestellt

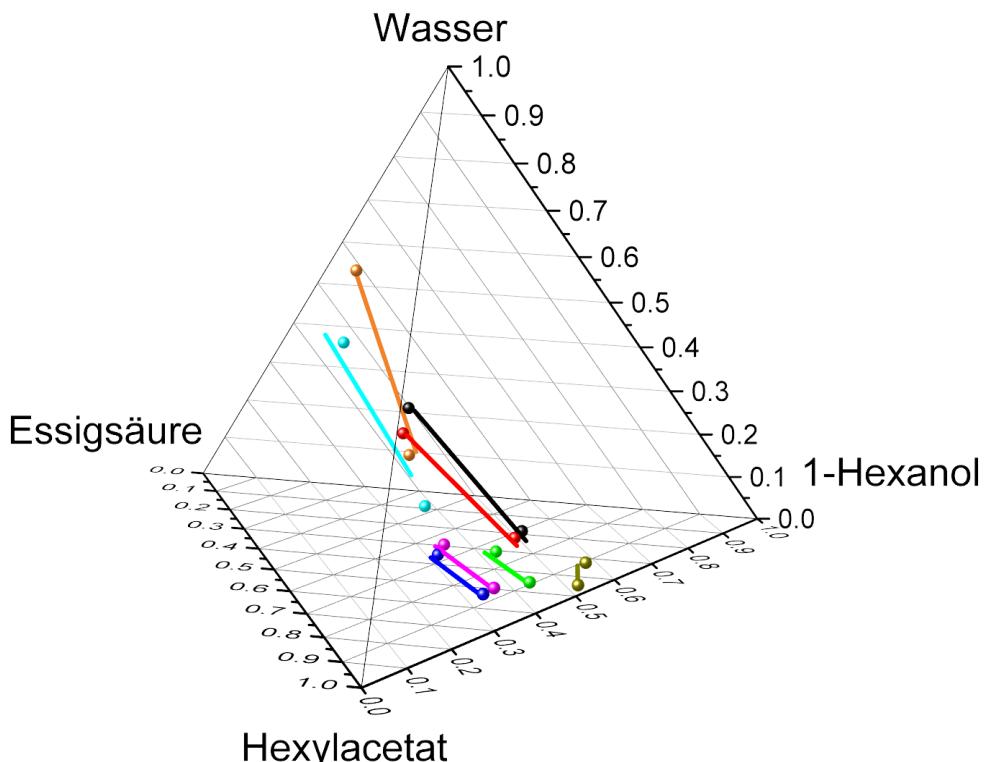


Abbildung 87: VLE von Wasser – 1-Hexanol – Essigsäure – Hexylacetat, P = 32,5 kPa.

Vergleich der Experimentellen [10]

(● 397,7 K, ● 395,23 K, ● 394,48 K, ● 393,75 K, ● 383,83 K, ● 382,12 K, ● 362,4 K, ● 356,77 K)

mit den berechneten ((AR)PC-SAFT mit den k_{ij} -Werten aus Tabelle 18:

— 397,7 K, — 395,23 K, — 394,48 K, — 393,75 K, — 383,83 K, — 382,12 K, — 362,4 K, — 356,77 K)

Gleichgewichtszusammensetzungen der Mischung Wasser – 1-Hexanol – Essigsäure – Hexylacetat.

Die Validierung des Modells für das quaternäre VLE bildet die Grundlage zur Bestimmung der in der Reaktionskinetik verwendeten Aktivitäten. Dabei werden die Oberflächeneigenschaften des quaternären Systems einschließlich überlagerter Reaktion im Kapitel 4.4 behandelt.

4.3 Modellierung der Veresterungsreaktion von Hexylacetat

Für die Berechnung der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften in dieser Arbeit ist eine Modellierung des Reaktionsgleichgewichtes und der Reaktionskinetik nötig. Grundlage der Modellierung bildet dabei die Reaktionskinetik nach Gl. (2). Die Reaktionskinetik wird thermodynamisch kohärent mit der Modellierung des Aktivitätskoeffizienten aus der EoS gekoppelt. Dazu werden die in der Reaktionskinetik enthalten Aktivitäten der beteiligten Stoffe, über die für die vorliegenden Phasengleichgewichte in dieser Arbeit parametrisierte Zustandsgleichung verwendet. Für die Reaktivdestillation ist insbesondere die Temperaturabhängigkeit von k_1 und k_2 beziehungsweise die der Gleichgewichtskonstanten $K(T)$ von Relevanz. Auch die autokatalysierte Reaktion wurde in der Literatur [12] umfangreich zwischen 25 und 120 °C untersucht. Die experimentellen Daten [12] werden dabei genutzt, um die Reaktionskinetik und das Reaktionsgleichgewicht zu modellieren. Der Modellierung unterliegen zwei Annahmen.

1. Annahme: Das Dissoziationsgleichgewicht der Essigsäure bleibt unberücksichtigt.

Danzer [5] modelliert zwar das Dissoziationsgleichgewicht für eine Temperatur erfolgreich im Rahmen der Reaktivextraktion, jedoch würde für die Reaktivdestillation durch die Betrachtung eines vergrößerten Temperaturbereiches zusätzlich eine Temperaturabhängigkeit der Dissoziation erforderlich sein. Ebenfalls würde sich die Modellierung der durch die Dissoziation vorliegenden Ionen als Reinstoffkomponenten über die PC-SAFT Zustandsgleichung für den Rahmen dieser Arbeit als zu komplex gestalten. Die Säurekatalyse wird mit dieser Annahme jedoch indirekt über das Vorliegen von Essigsäure mitberücksichtigt und rechtfertigt die Annahme einer bimolekularen Reaktion, Gl. (2) mit $\alpha = 0$.

2. Annahme: Die Reaktion findet nur in der Flüssigphase statt.

Diese Annahme ist gerechtfertigt, da Essigsäure zum einen in der Gasphase hauptsächlich dimerisiert vorliegt und zum anderen nur eine schwache Säure mit sehr geringem Dissoziationsgrad ist, welche eine wässrige Lösung, die Flüssigphase, erfordert. Das Geschwindigkeitszeitgesetz der autokatalysierten Reaktion wird mit der Reaktionsgeschwindigkeit r_i der Komponente i , beziehungsweise die zeitliche Änderung

des Molanteils der Komponente $\frac{dx_i}{dt}$ und dem stöchiometrischen Faktor v_i mit Gl. (2) und $\alpha = 0$ aufgestellt:

$$r_i = \frac{1}{v_i} \frac{dx_i}{dt} = k_1(T) a_{1-Hexanol} a_{Essigsäure} - k_2(T) a_{Hexylacetat} a_{Wasser}. \quad (102)$$

Schmitt [12] bewertet seine Vermessung der autokatalysierten Reaktionskinetik in der homogenen flüssigen Phase nur als „befriedigend“, da von einer mit der Temperatur zunehmenden Verdampfung der leichtsiedenden Komponenten (insbesondere Wasser) des Reaktionsgemisches durch die Entnahme von Proben beobachtet wurde. Es wurden fünf verschiedene Reaktionsstartgemische mit einem Volumen von 15 ml in einem 20 ml Glasvial vorgelegt und für die Temperaturen von $298,3, 353,8, 373,9$ und $394,1\text{ K}$ jeweils sechs Proben a ca. $1,5\text{ ml}$ entnommen [12]. Um die Genauigkeit für die Modellierung der Reaktionskinetik zu erhöhen, wurden die verdampften Menge $n_{ges}^{verd.}$ der einzelnen Komponenten des Reaktionsgemisches mit der in dieser Arbeit für das quaternäre System verwendeten Zustandsgleichung abgeschätzt. Es wird die Gesamtstoffmenge $n_{ges}^L(t_k)$ und die Stoffmengen der einzelnen Komponenten n_i für die experimentellen Startzusammensetzungen $x_i^{exp}(t_k)$ zum Zeitpunkt t_k der Probenentnahme k mittels der EoS für das Startvolumen von $V_{k=0} = 15\text{ ml}$ und der Temperatur T^{exp} bestimmt.

$$\begin{aligned} n_{ges}^L(t_k) &= V_k \rho^{L,EoS}(T^{exp}, x_i^{exp}) \\ n_i^L(t_k) &= n_{ges}(t_k) x_i^{exp}(t_k) \end{aligned} \quad (103)$$

Sowohl die Startzusammensetzung mit $n_i^L(t_0)$ als auch die Zusammensetzungen zum Zeitpunkt t_1 der ersten Probenentnahme sind unbeeinflusst durch die Probenentnahme. Somit folgt: $n_{ges}^{verd.}(t_k) = 0$, für $k \in [0,1]$. Die zum Zeitpunkt t_k entnommene Stoffmenge $n_{ges}^{Probe}(t_k)$ mit dem vorgegebenen Volumen von $V^{Probe} = 1,5\text{ ml}$ wird mit

$$n_{ges}^{Probe}(t_k) = V^{Probe} \rho^{L,EoS}(T^{exp}, x_i^{exp}) \quad (104)$$

abgeschätzt. Da es sich um eine molzahlerhaltende Reaktion handelt ist die ohne Verdampfung zu erwartende Gesamtstoffmenge $n_{ges,erwartet}^L(t_k)$ die Differenz zwischen der im vorherigen Zustand bestimmten Stoffmenge $n_{ges}^L(t_{k-1})$ (Gl. (103)) und der mit der Probe entnommenen Stoffmenge $n_{ges}^{Probe}(t_{k-1})$ (Gl. (104)):

$$n_{ges,erwartet}^L(t_k) = n_{ges}^L(t_{k-1}) - n_{ges}^{Probe}(t_{k-1}) \quad (105)$$

Somit wird die zum Zeitpunkt der Probennahme t_k verdampfte Stoffmenge $n_{ges}^{verd.}(t_k)$ abgeschätzt, indem die Differenz von $n_{ges,erwartet}^L(t_k)$ und $n_{ges}^L(t_k)$ und der zum vorherigen Zeitpunkt abgeschätzten verdampften Stoffmenge $n_{ges}^{verd.}(t_{k-1})$ bestimmt:

$$n_{ges}^{verd.}(t_k) = n_{ges,erwartet}^L(t_k) - n_{ges}^L(t_k) + n_{ges}^{verd.}(t_{k-1}) \quad (106)$$

Es wird angenommen, dass der Verlust in die Gasphase, mit der vor der Probennahme bestehenden Gaszusammensetzung erfolgt. Die Zusammensetzungen der Gasphase $x_i^{V,EoS}(t_{k-1})$ werden dabei durch die Vorgabe der experimentellen Flüssigzusammensetzung und der Temperatur aus der EoS berechnet.

$$n_i^{verd.}(t_k) = n_{ges}^{verd.}(t_k) x_i^{V,EoS}(t_{k-1}) \quad (107)$$

Es ergibt sich die neue, unter Berücksichtigung der Verdampfung, Stoffmenge $n_i^{L,neu}$ aller Komponenten i für jede Probennahme mit:

$$n_i^{L,neu}(t_k) = n_i^{verd.}(t_k) + n_i^L(t_k) \quad (108)$$

Die experimentellen Zusammensetzungen der autokatalysierten Reaktion, der 20 von Schmitt [12] durchgeführten Experimente, werden mit

$$x_i^{exp,neu}(t_k) = \frac{n_i^{L,neu}(t_k)}{\sum_{i=1}^4 n_i^{L,neu}(t_k)} \quad (109)$$

umgerechnet. Die Umrechnung ist beispielhaft für das Experiment 16 [12] bei der höchsten Temperatur von 394,1 K in Abbildung 88 dargestellt.

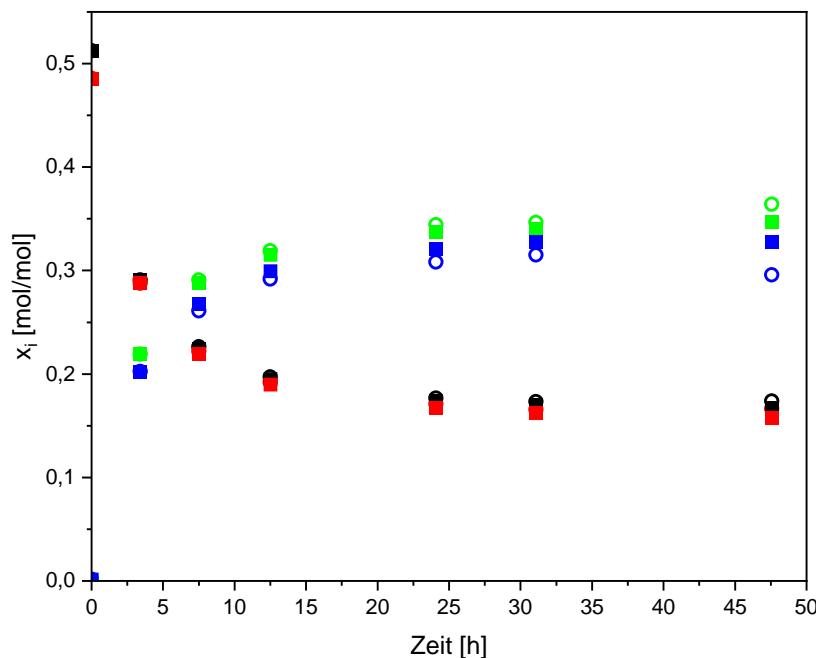


Abbildung 88: Reaktionsverlauf der autokatalysierten Hexylacetatsynthese von Experiment 16 [12], T = 394,1 K

Vergleich der experimentellen ([12]: ○ Essigsäure, ○ 1-Hexanol, ○ Hexylacetat, ○ Wasser) mit den daraus mittels Gln. (103)-(109) neuberechneten (■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 394,1 K.

Die Startzusammensetzung des Experiments und die experimentellen Werte der ersten Probennahme bleiben durch Verwendung der Gln. (103)-(109) unverändert. Es zeigt sich ein zunehmender Unterschied zwischen den experimentellen und umgerechneten Daten für x_{Wasser} , der leichtsiedenden, und $x_{\text{Hexylacetat}}$, der schwiersiedenden Komponente. Die Umrechnung bestätigt somit, dass die Wasserkonzentration zunehmend über den Reaktionsverlauf unterschätzt und die Hexylacetatkonzentration überschätzt wird. Für 1-Hexanol und Essigsäure sind deutlich geringere Differenzen zu beobachten. Diese Beobachtungen für das Experiment 16 sind für alle Experimente bei den Temperaturen 353,8, 373,9 und 394,1 K ebenfalls zu beobachten. Für die niedrigste Temperatur von 298,3 K ergeben sich keine nennenswerte Änderung gegenüber den originalen experimentellen Daten [12] durch die Umrechnung (Gln. (103)-(109)).

Zur Übersicht sind in Tabelle 20 die Feedkonzentrationen der 20 Experimente [12] der autokatalysierten Reaktion dargestellt. In der Literatur [12] wurde jeweils eine sehr ähnliche Startzusammensetzungen für die Experimente zur Untersuchung der

autokatalysierten Reaktionskinetik bei vier Temperaturen 298,3, 353,8, 373,9 und 394,1 K mit fünf unterschiedliche Startzusammensetzungen gewählt.

Tabelle 20:

Übersicht der Startzusammensetzungen für die autokatalysierte Reaktion der Hexylacetatsynthese (Gl. (1)) der Experimente 1-20 [12].

Experiment	<i>T</i>	x_{HexOH}	x_{HOAc}	x_{HexAc}	x_{H_2O}
	[K]	[mol/mol]			
1	298,3	0,4971	0,5011	0,0	0,0017
6	353,8	0,4955	0,5027	0,0	0,0017
11	373,9	0,4623	0,5360	0,0	0,0017
16	394,1	0,4859	0,5124	0,0	0,0017
2	298,3	0,4635	0,2024	0,3298	0,0017
7	353,8	0,4958	0,1520	0,3504	0,0018
12	373,9	0,5062	0,1603	0,3317	0,0018
17	394,1	0,4996	0,1695	0,3291	0,0018
3	298,3	0,6810	0,3171	0,0	0,002
8	353,8	0,6894	0,3087	0,0	0,002
13	373,9	0,6382	0,3599	0,0	0,0019
18	394,1	0,6339	0,3642	0,0	0,0019
4	298,3	0,2059	0,3068	0,4859	0,0014
9	353,8	0,2011	0,3012	0,4963	0,0014
14	373,9	0,1913	0,3269	0,4804	0,0014
19	394,1	0,2022	0,3545	0,4419	0,0014
5	298,3	0,4729	0,3011	0,2243	0,0017
10	353,8	0,4686	0,3437	0,1860	0,0017
15	373,9	0,4379	0,3634	0,1970	0,0017
20	394,1	0,4874	0,2981	0,2127	0,0018

Für die Experimente 1, 6, 11 und 16 wurde als Startzusammensetzung ein nahezu äquimolares Gemisch aus 1-Hexanol und Essigsäure mit einem zusätzlich geringen Molanteil von $x_{Wasser} < 0,002$ vorgelegt [12]. Dem molzahlerhaltenden Reaktionsfortschritt der Hexylacetatsynthese müssen sich jeweils die Produkte und Edukte im gleichen Betrag ändern. Die Umrechnung der experimentellen Daten bestätigt diese Annahme. Es wird somit hierüber auch indirekt die in dieser Arbeit parametrisierte EoS der quaternären Mischung validiert. Das von Schmitt [12] zu erwartendes Erreichen des Reaktionsgleichgewichtes der autokatalysierten Reaktion nach ca. 30 h für $T \geq 353,8\text{ K}$ wird in dieser Arbeit durch die Daten, welche mittels der Gln. (103)-(109)

umgerechnet wurden, deutlich höher mit mindestens $t > 60 \text{ h}$ eingestuft. Schmitt und Hasse [11] nutzten zur Anpassung von $K(T)$ die experimentellen Zusammensetzungen der heterogenkatalysierten Reaktion im Gleichgewicht. Die Temperaturabhängigkeit von $k_1(T)$ wurde anhand der experimentellen Untersuchung mit den Experimenten 1-20 [12] mit einem Arrhenius-Ansatz beschrieben [11].

Die in dieser Arbeit angepasste (AR)PC-SAFT EoS ist die erste, welche für das VLE des reaktiven quaternär Systems von Essigsäure – 1-Hexanol – Wasser – Hexylacetat verwendet wurde. Auch unter Berücksichtigung der detaillierten Untersuchung der experimentellen Daten der autokatalysierten Reaktion [12], werden die Reaktionsgleichgewichtskontante $K(T)$ und die Geschwindigkeitskonstante der Hinreaktion $k_1(T)$ für jedes der 20 Experimente angepasst (Tabelle 21). Es wird die Fehlerquadratsumme zwischen der über das Zeitgesetz 2. Ordnung formulierten Reaktion und den sechs im Reaktionsverlauf genommen Proben [12] durch Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten von $k_1(T)$ und $K(T)$ minimiert. Die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion ergibt sich durch $k_2 = k_1/K$.

Tabelle 21:

Angepasste Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_1 und Gleichgewichtskonstante K und daraus berechnete Wert von k_2 bei den Temperaturen 298,3, 353,8, 373,9 und 394,1 K.

 $T = 298,3\text{ K}$

Experiment	$k_1 [1/\text{s}]$	$k_2 [1/\text{s}]$	$K[-]$
1	$3,19 \cdot 10^{-7}$	$4,99 \cdot 10^{-6}$	0,0639
2	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$7,54 \cdot 10^{-7}$	0,1377
3	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$4,35 \cdot 10^{-6}$	0,0396
4	$2,07 \cdot 10^{-7}$	$7,28 \cdot 10^{-7}$	0,2840
5	$1,62 \cdot 10^{-7}$	$7,21 \cdot 10^{-6}$	0,2241
Mittelwert	$4,83 \cdot 10^{-7}$	$3,61 \cdot 10^{-6}$	0,1341

 $T = 353,8\text{ K}$

Experiment	$k_1 [1/\text{s}]$	$k_2 [1/\text{s}]$	$K[-]$
6	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$7,25 \cdot 10^{-7}$	19,68
7	$4,87 \cdot 10^{-6}$	$3,41 \cdot 10^{-7}$	14,29
8	$7,53 \cdot 10^{-6}$	$3,98 \cdot 10^{-7}$	18,92
9	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$3,09 \cdot 10^{-7}$	33,63
10	$9,66 \cdot 10^{-6}$	$3,57 \cdot 10^{-7}$	27,08
Mittelwert	$9,35 \cdot 10^{-6}$	$4,26 \cdot 10^{-7}$	21,94

 $T = 373,9\text{ K}$

Experiment	$k_1 [1/\text{s}]$	$k_2 [1/\text{s}]$	$K[-]$
11	$4,07 \cdot 10^{-5}$	$9,58 \cdot 10^{-7}$	42,51
12	$1,37 \cdot 10^{-5}$	$2,68 \cdot 10^{-7}$	51,13
13	$2,35 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	23,22
14	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$3,46 \cdot 10^{-7}$	85,42
15	$2,92 \cdot 10^{-5}$	$4,87 \cdot 10^{-7}$	59,99
Mittelwert	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$6,14 \cdot 10^{-7}$	39,06

 $T = 394,1\text{ K}$

Experiment	$k_1 [1/\text{s}]$	$k_2 [1/\text{s}]$	$K[-]$
16	$8,02 \cdot 10^{-5}$	$1,64 \cdot 10^{-6}$	48,88
17	$3,57 \cdot 10^{-5}$	$7,47 \cdot 10^{-7}$	47,86
18	$5,44 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-6}$	36,74
19	$7,92 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	78,79
20	$5,14 \cdot 10^{-5}$	$8,71 \cdot 10^{-7}$	59,02
Mittelwert	$6,02 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	52,39

Die jeweiligen Mittelwerte von $k_1(T)$ und $k_2(T)$ (Tabelle 21) für $T \geq 358,9\text{ K}$ werden genutzt um eine Exponentialfunktion für $k_1(T)$ und $k_2(T)$ anzupassen:

$$\begin{aligned} k_1 &= \exp(k_1^0 T + k_1^1) \\ k_2 &= \exp(k_2^0 T + k_2^1) \end{aligned} \tag{110}$$

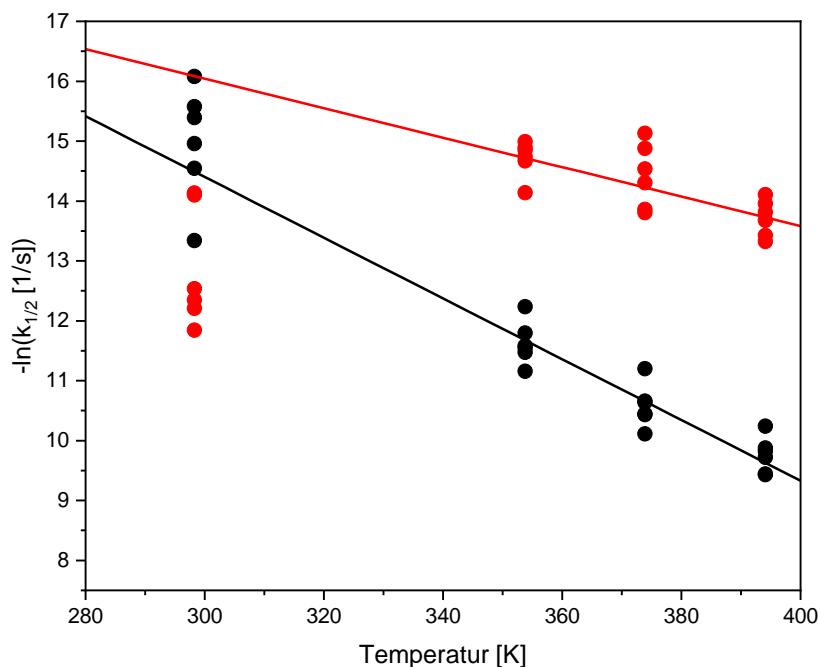
Die für die Gl. (110) vier angepassten Koeffizienten k_1^0 , k_1^1 , k_2^0 und k_2^1 sind in der Tabelle 22 angegeben.

Tabelle 22:

Verwendete Konstanten k_i^0 und k_i^1 zur Bestimmung von $k_1(T)$ und $k_2(T)$.

$k_i [1/s]$	k_i^0	k_i^1
k_1	0.0507	-29.612
k_2	0,0246	-23.422

In Abbildung 89 sind die so bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion dargestellt.

**Abbildung 89: Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion der autokatalysierten Hexylacetatsynthese**

Vergleich der für die einzelnen Experimente 1-20 [12] angepassten (k_1 ● und k_2 ● aus Tabelle 21) mit den berechneten (k_1 — und k_2 — Gl. (110) mit den Parametern aus Tabelle 22) Werten der Geschwindigkeitskonstanten für die autokatalysierte Reaktion der Hexylacetatsynthese.

Die modellierten Daten der Temperatur bei 298,3 K zeigen eine besonders hohe Streuung für k_1 und insbesondere für k_2 im Vergleich der Experimenten 1-20 [12] und wurden daher in der Anpassung nicht mitberücksichtigt. Auch ist die tiefe Temperatur von 298,3 K für die Reaktivdestillation nicht relevant [12]. Für die Experimente 1-5 [12] bei 298,3 K ist zu beobachten, dass auch für die jeweils letzte Probenahme bei $t > 15$ Tage noch Konzentrationsgradienten zu erkennen sind und daher ein Erreichen des Reaktionsgleichgewichtes noch viele Tage entfernt liegt. Die Modellierung des Reaktionszeitgesetzes, und hierfür mittels (AR)PC-SAFT bestimmten Aktivitäten, aller Experimente 1-20 [12] ist in den Abbildung 90-Abbildung 109 dargestellt.

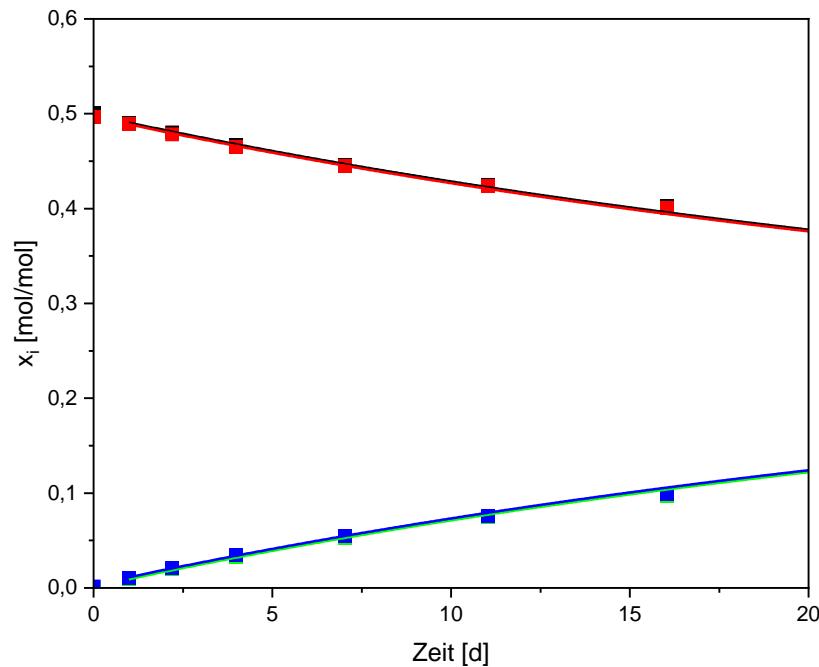


Abbildung 90: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 1

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 298,3 K.

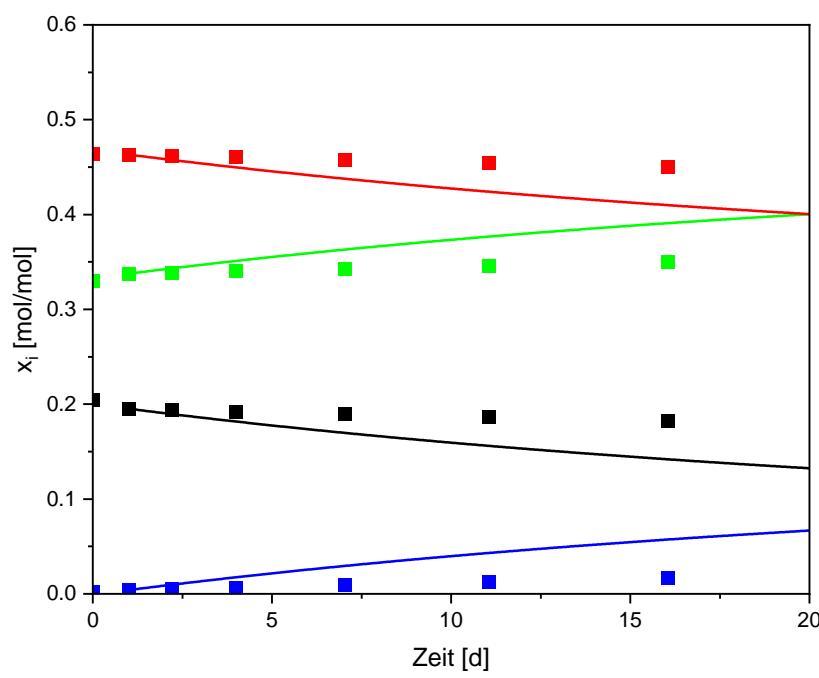
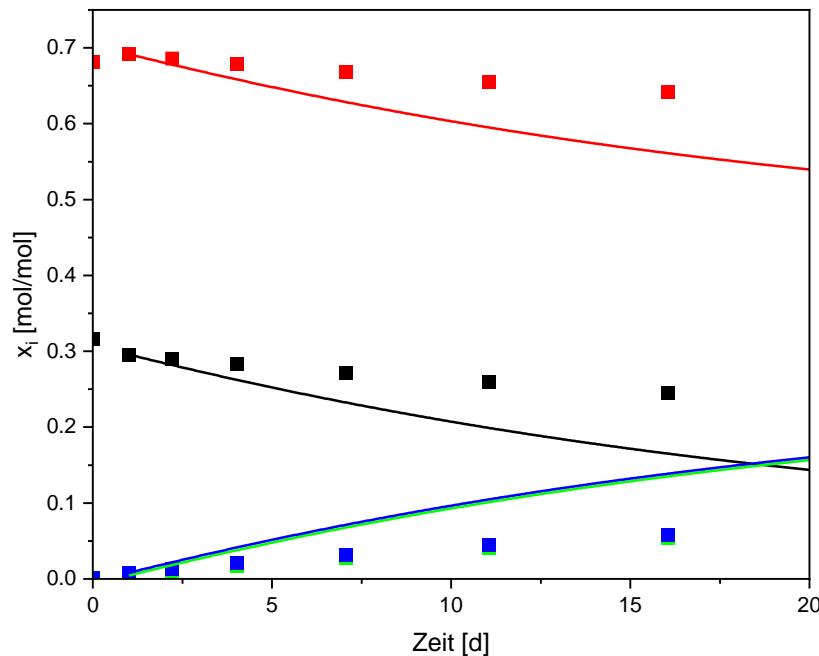
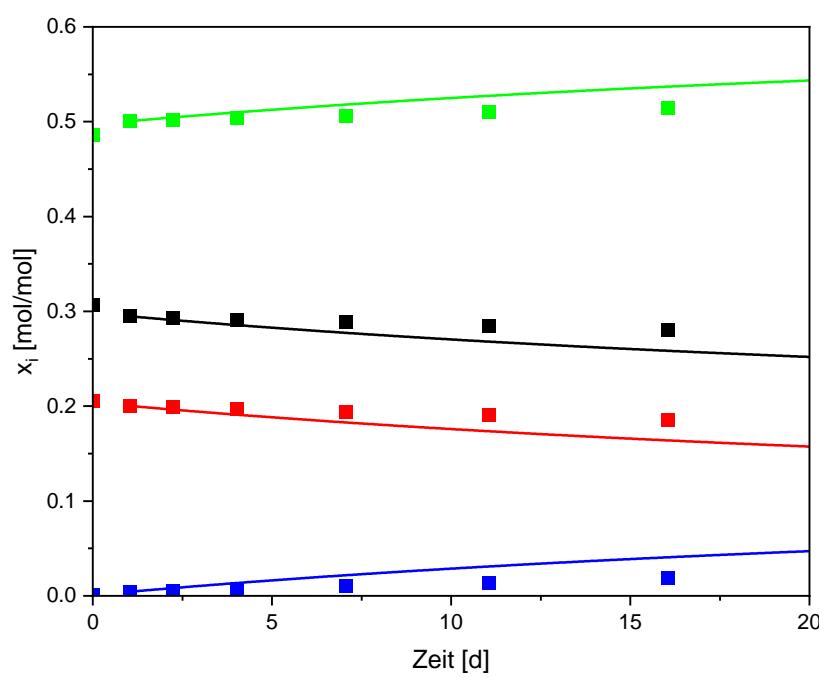


Abbildung 91: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 2

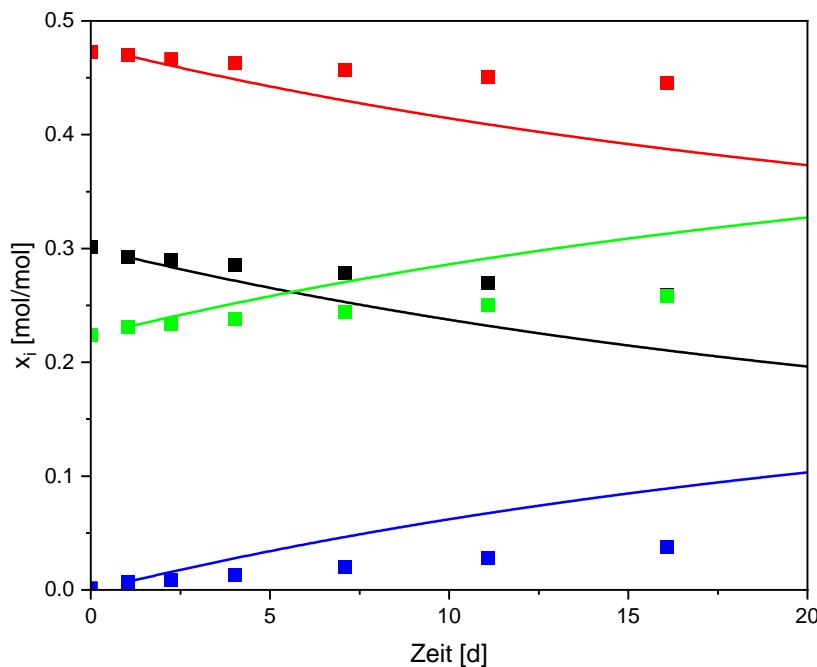
Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 298,3 K.

**Abbildung 92: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 3**

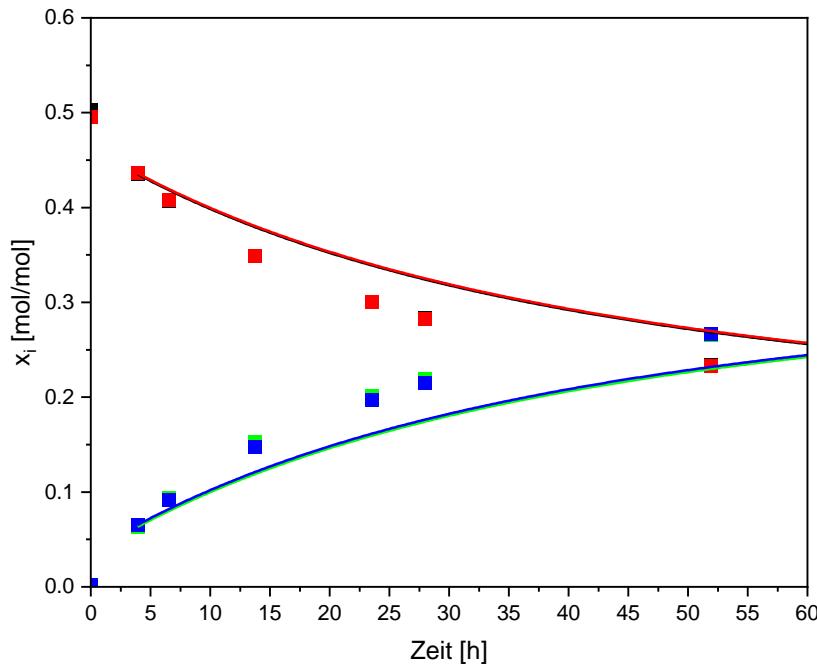
Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 298,3 K.

**Abbildung 93: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 4**

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 298,3 K.

**Abbildung 94: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 5**

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 298,3 K.

**Abbildung 95: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 6**

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 353,8 K.

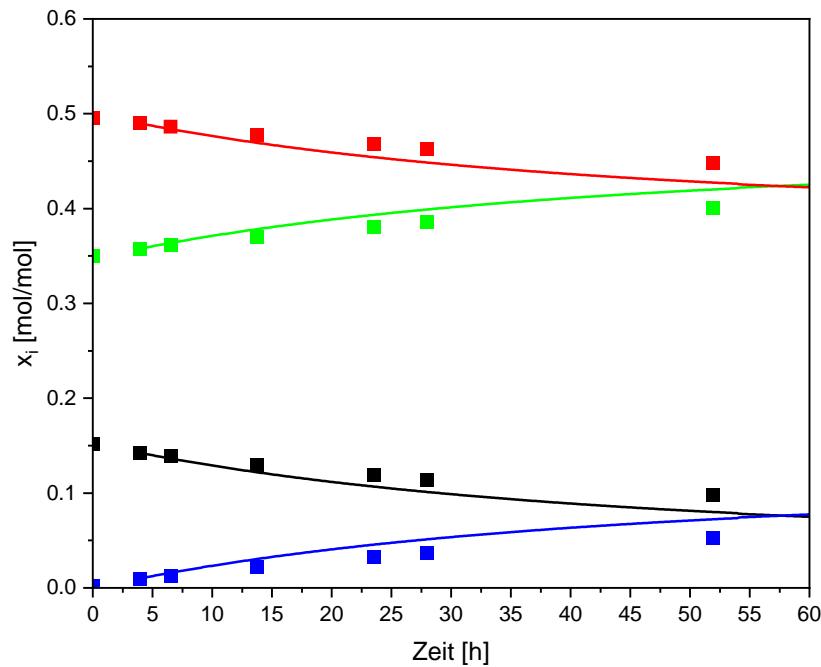


Abbildung 96: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 7

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 353,8 K.

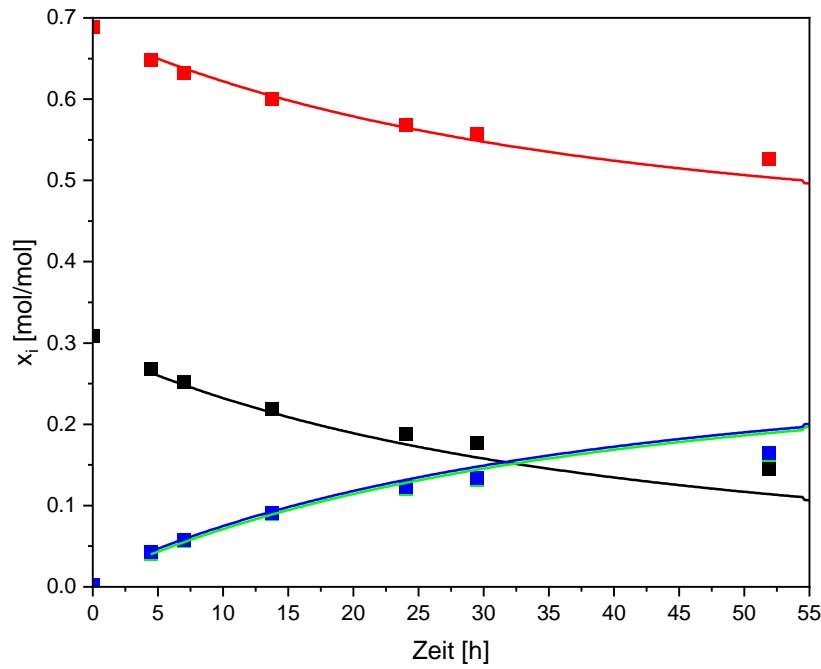
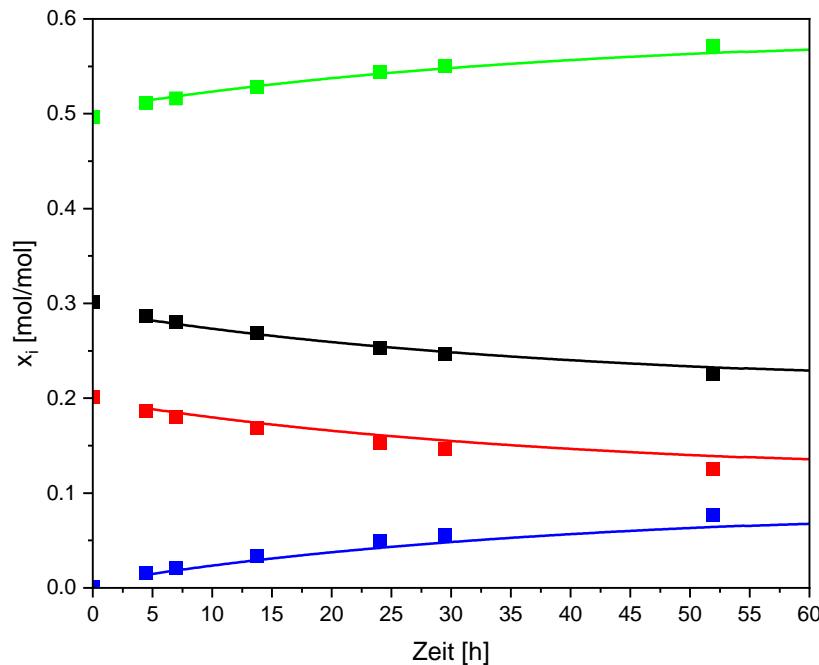
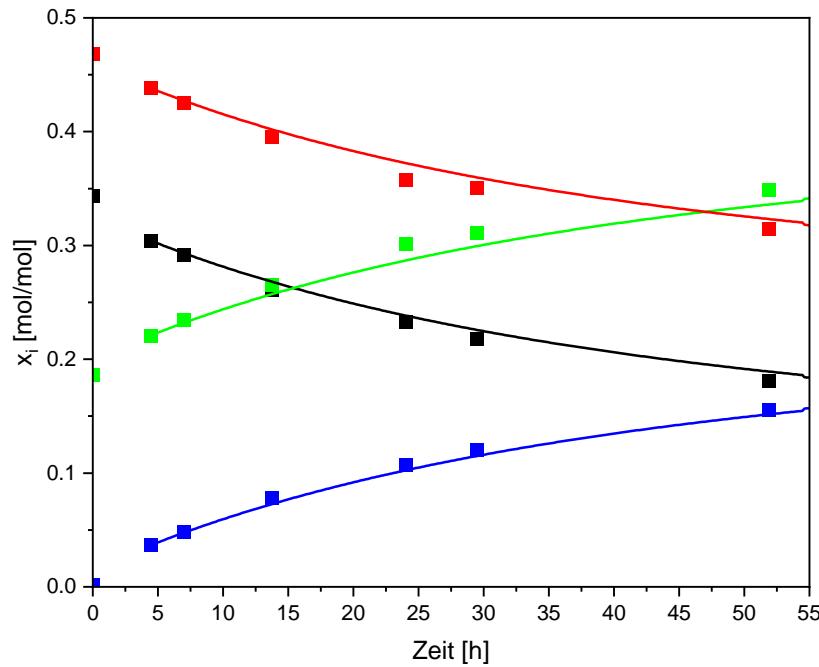


Abbildung 97: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 8

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 353,8 K.

**Abbildung 98: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 9**

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, – 1-Hexanol, – Hexylacetat, – Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 353,8 K.

**Abbildung 99: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 10**

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, – 1-Hexanol, – Hexylacetat, – Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 353,8 K.

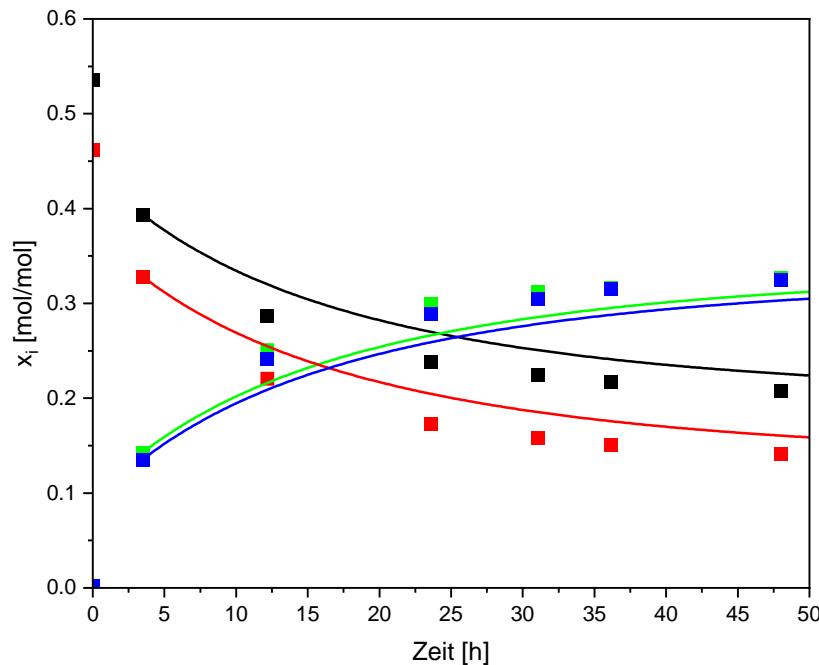


Abbildung 100: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 11

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 373,9 K.

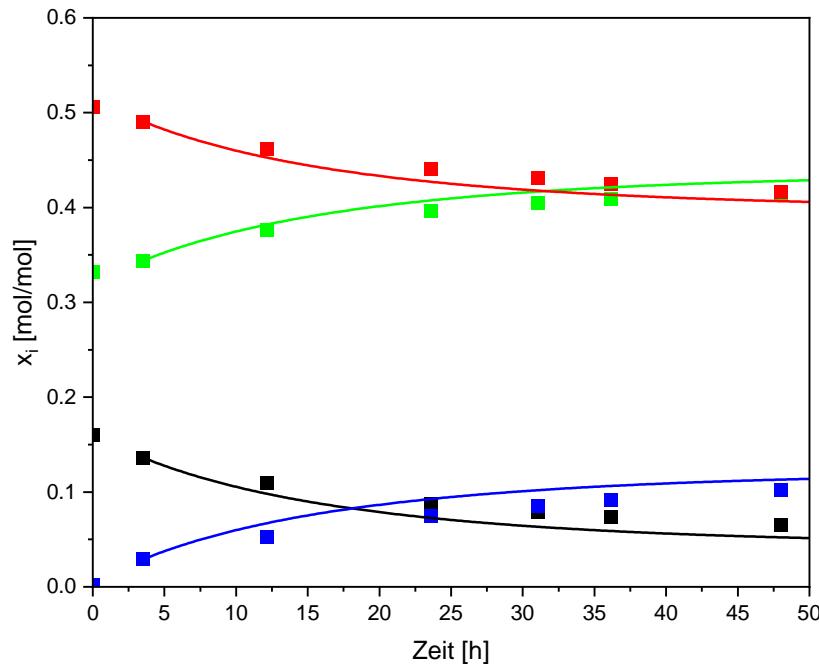


Abbildung 101: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 12

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 373,9 K.

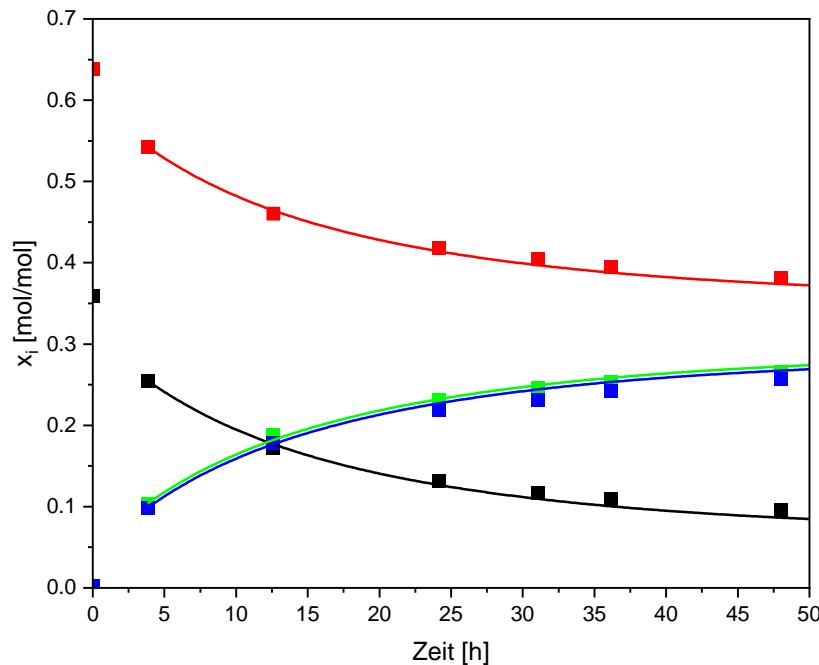


Abbildung 102: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 13

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (– Essigsäure, – 1-Hexanol, – Hexylacetat, – Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 373,9 K.

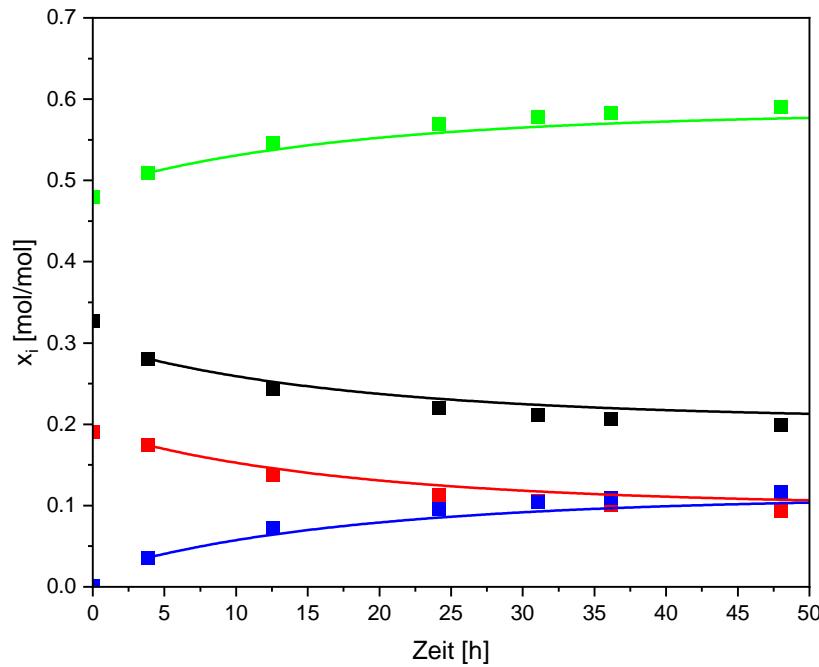


Abbildung 103: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 14

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (– Essigsäure, – 1-Hexanol, – Hexylacetat, – Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 373,9 K.

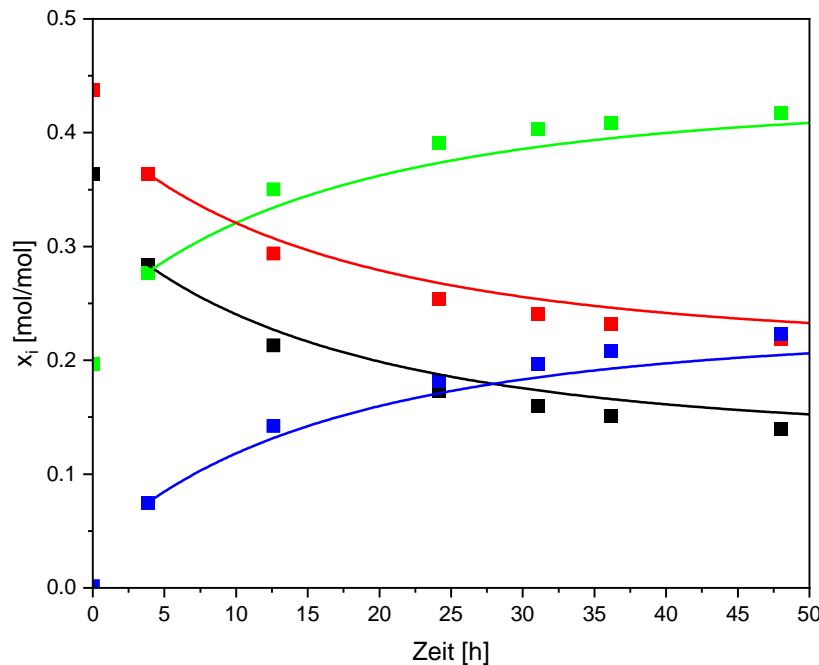


Abbildung 104: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 15

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, – 1-Hexanol, – Hexylacetat, – Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 373,9 K.

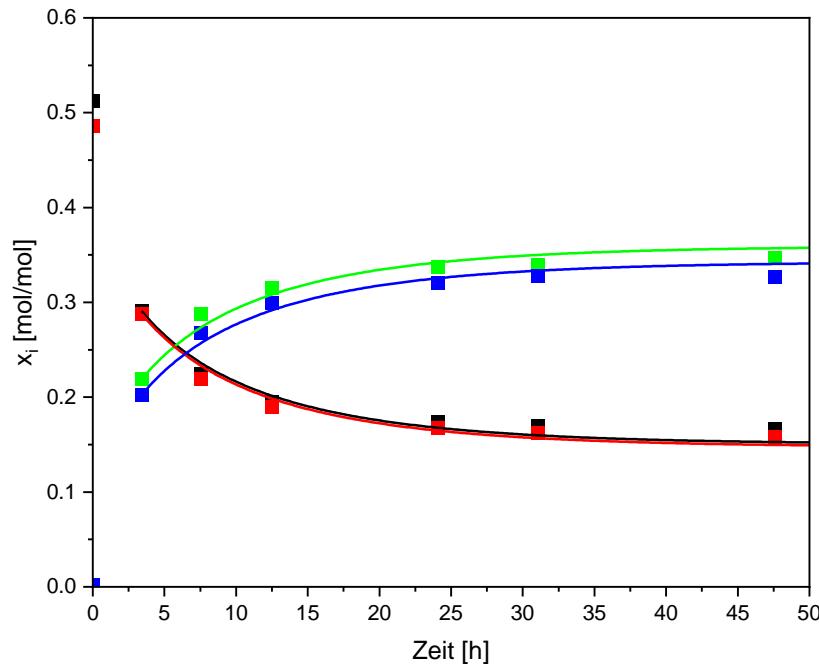


Abbildung 105: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 16

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, – 1-Hexanol, – Hexylacetat, – Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 394,1 K.

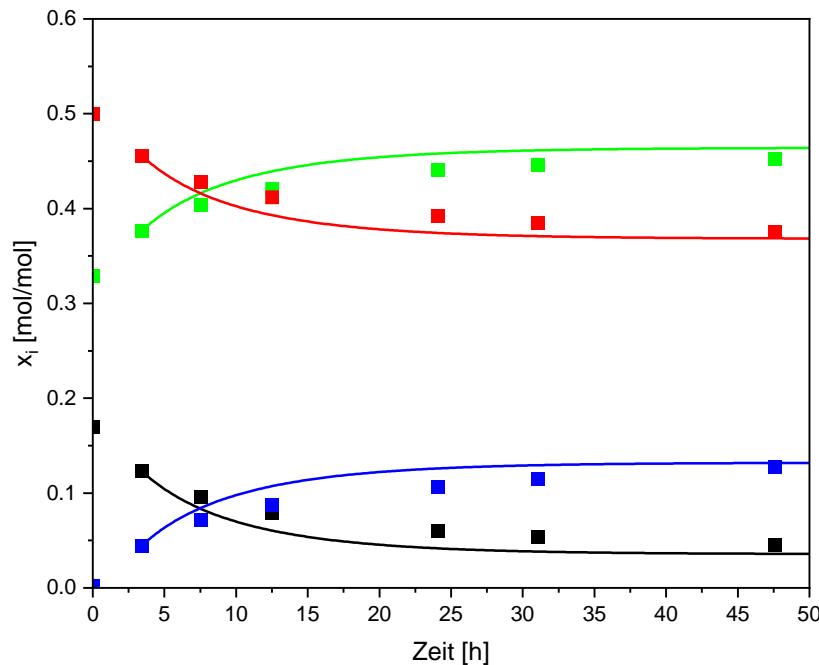


Abbildung 106: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 17

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 394,1 K.

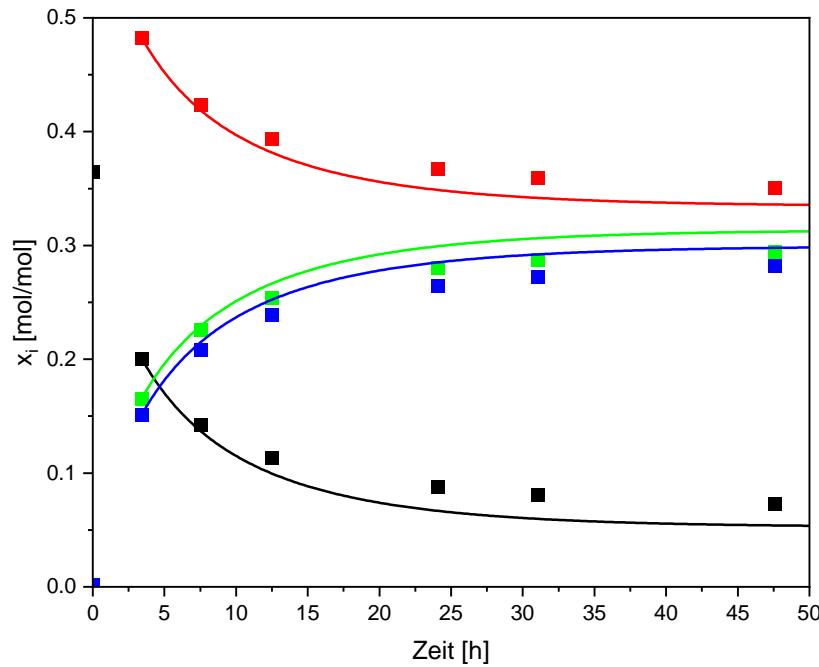
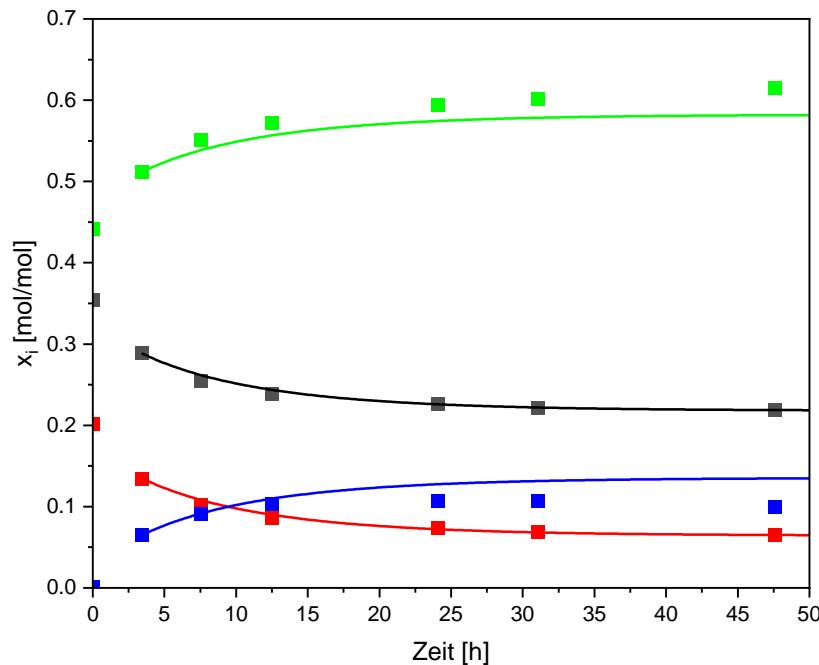
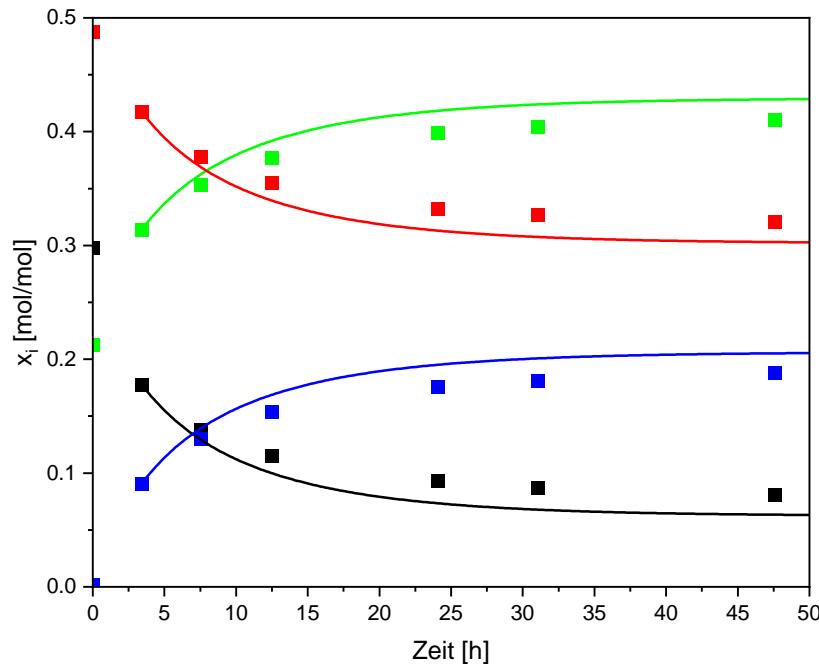


Abbildung 107: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 18

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 394,1 K.

**Abbildung 108: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 19**

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 394,1 K.

**Abbildung 109: Verlauf der autokatalysierten Reaktion von Experiment 20**

Vergleich der mit Gln. (103)-(109) umgerechneten experimentellen ([12]: ■ Essigsäure, ■ 1-Hexanol, ■ Hexylacetat, ■ Wasser) mit den modellierten (— Essigsäure, — 1-Hexanol, — Hexylacetat, — Wasser) Konzentrationsverläufen über die Zeit bei 394,1 K.

Die autokatalysierte Reaktion ist für die von Schmitt [12] hauptsächlich untersuchte heterogen katalysierte Reaktion unbedeutend und er beobachtete eine Konzentrationsabhängigkeit für $K(T)$. Schmitt [12] berücksichtigte für die Formulierung der autokatalysierten Reaktionskinetik die Katalyse durch molekulare Essigsäure mit einem Zeitgesetz 3. Ordnung (Stand der Literatur 2.3). Die Modellierung der Reaktionskinetik von Danzer [5] fand im Rahmen der Reaktivextraktion bei nur zwei Temperaturen (298 und 353 K), unter Berücksichtigung der Dissoziation von Essigsäure für die autokatalysierte Reaktion statt (Stand der Literatur 2.3). Danzer [5] beobachtet ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit für $K(T)$. Da diese Konzentrationsabhängigkeit thermodynamisch nicht existieren sollte, wird für die Ursache eine unzureichende Beschreibung der Aktivitäten mittels NRTL-Modells [5,12] ausgemacht. Die Modellierung mittels (AR)PC-SAFT und unter Verwendung einer bimolekularen Reaktionskinetik zeigt sehr gute Ergebnisse in der Beschreibung der autokatalysierten Reaktionskinetik im Temperaturbereich von 358 – 394 K (Abbildung 90-Abbildung 109). Für die Temperatur bei 298,3 K wird nur das Experiment 1 gut beschrieben. Die Experimente 2-5 zeigen eine deutliche Unterschätzung der Hinbeziehungsweise Rückreaktion durch die Modellierung. In Abbildung 89 liegen die Werte von $k_2(T)$ bei dieser Temperatur ersichtlich außerhalb des modellierten Wertes, während die Werte von $k_1(T)$ der einzelnen Experimente bei 298,3 K eine erhöhte Streuung im Vergleich mit den höheren Temperaturen der Experimente 6-20 [12] aufweisen. Es ist auch durch die Modellierung dieser Arbeit eine nicht vernachlässigbare Konzentrationsabhängigkeit von $K(T)$ für den gesamten Temperaturbereich von 298 – 394 K zu beobachten (Tabelle 21). Die zusätzlich mangelhafte Beschreibung der autokatalysierten Reaktion bei tiefen Temperaturen in dieser Arbeit, ist vermutlich der deutlich geringeren Fugazität von Wasser bei diesen Temperaturen geschuldet. Nur für die Reaktionstemperatur von 298 K liegt die Reinstofffugazität von Wasser in einer ähnlichen Größenordnung wie die der anderen Reaktanten. Wasser ist der Leichtsieder der Mischung und unterscheidet sich deutlich mehr im Dampfdruck im Vergleich mit den anderen Komponenten für Temperaturen über 358 K. Danzer [5] berücksichtigt zwar die für die Autokatalyse notwendigen H_3O^+ -Ionen mittels Verwendung der Dissoziationskonstanten K_D von Essigsäure in Wasser, jedoch unter mehreren Annahmen: Vernachlässigung der Mischungsabhängigkeit von K_D außerhalb des

Binärsystems von Essigsäure – Wasser, unter der Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient der H_3O^+ -Ionen vereinfachend als $\gamma_{H_3O^+} = 1$ angenommen wurde. Ebenso wurde eine der Temperaturabhängigkeit von K_D nicht mitberücksichtigt. Die Reinstofffugazität von Wasser wirkt sich ebenso auf die Aktivität von Wasser aus. Die Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient mit $\gamma_{H_3O^+} = 1$, ist für eine Betrachtung in einem größeren Temperaturbereich, daher möglicherweise nicht gerechtfertigt. In dieser Arbeit wird die Modellierung der Reaktionskinetik mittels (AR)PC-SAFT mit den von Danzer [5] und Schmitt [9] verwendeten Reaktionskinetiken [82] nicht dargestellt, jedoch zeigten Modellierungsversuche mittels dieser Reaktionskinetiken keinerlei qualitative Änderungen in der Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von $k_1(T)$ und $k_2(T)$. Der in dieser Arbeit verwendete vereinfachte Modellierungsansatz mittels bimolekularer Reaktion zeigt somit, dass das Bestehen der Konzentrationsabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten unabhängig der Verwendung eines G^E-Modells oder EoS, und ebenso unabhängig von den drei in dieser Arbeit diskutierten Reaktionskinetiken der autokatalysierten Hexylacetatsynthese ist.

Die vollständige Parametrisierung zur Modellbildung der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften ist mit diesem Kapitel abgeschlossen.

4.4 Zeitabhängige Oberflächeneigenschaften

In diesem finalen Kapitel der Ergebnisse und Diskussion werden die in dieser Arbeit vorgestellten Methoden und Modelle kombiniert, um das neue theoretische Framework zur Modellierung zeitabhängiger Oberflächeneigenschaften bei der Reaktivdestillation zu formulieren. Die Basis der Modellierung bilden hierzu die in dieser Arbeit parametrisierte (AR)PC-SAFT EoS, DGT und Reaktionskinetik für das quaternäre Reaktivsystem aus Essigsäure, 1-Hexanol, Hexylacetat und Wasser. Dabei sind diese drei Konzepte durch eine einheitliche thermodynamische Beschreibung voneinander abhängig. Anhand eines Beispiels wird das entwickelte Modell für eine vorgegebene Temperatur T , Druck P , Feed-Zusammensetzung x_i^F und -Gesamtstoffmenge n_{ges}^F vorgestellt. Die Modellierung der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften erfolgt über sich drei wiederholenden sukzessiven Berechnungsvorschriften:

Start

Vorgeben einer Temperatur T , Druck P und Feed-Zusammensetzung x_i^F zum Zeitpunkt $t_{Start} = 0 \text{ h}$.

1. Berechnung des Phasengleichgewichts

Berechnung des VLEs mittels des Gls. (84) und (AR)PC-SAFT zum Zeitpunkt t für eine gegebene Feed-Zusammensetzung x_i^F aus den vier Reaktanten und Gesamtstoffmenge des Feeds n_{ges}^F .

2. Berechnung der Oberflächeneigenschaften

Berechnung der Oberflächeneigenschaften mittels DGT (Gls. (62)) unter Verwendung der (AR)PC-SAFT EoS.

3. Berechnung des Reaktionsfortschrittes

Lösen der Differentialgleichung (Gl. (102)) mit dem Runge-Kutta Verfahren 4. Ordnung in einem Zeitintervall Δt für die vier Reaktanten der Reaktionskinetik (Gl. (102)) unter Verwendung der (AR)PC-SAFT EoS zur Berechnung der Aktivitäten. Die Lösung der Differentialgleichung ergibt die neue Feedzusammensetzung nach dem Zeitschritt $\Delta t \rightarrow$ **1. Berechnung des Phasengleichgewichts**.

Ende

Erreichen des Superpositionszustands des überlagerten Phasen- und Reaktionsgleichgewichtes. $t = t_{Ende}$ (Gls. (85)).

Somit kann eine Simulation für eine theoretische Einwaage der Reaktanten durchgeführt werden bei der die einzelnen Stoffmengen n_i über die jeweiligen molaren Massen der Stoffe zugänglich ist. Es wird für die in Tabelle 23 stehenden Startbedingungen eine Zusammensetzung nahe dem binären Randsystem der Edukte von 1-Hexanol und Essigsäure mit nahezu äquimolaren Anteilen gewählt. Der zeitliche Verlauf der Zusammensetzungen für die Reaktionsbedingungen aus Tabelle 23 ist in Abbildung 110 im Phasentetraeder für das quaternäre Gemisch dargestellt.

Tabelle 23:

Bedingungen für die Modellrechnung der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften.

Temperatur:	$T = 373,15 \text{ K}$
Druck:	$P = 32,5 \text{ kPa}$
Feedstoffmenge:	$n^{F,ges} = 1 \text{ mol}$
Flüssigkeitsanteil:	$\frac{n^L}{n^{ges}} = 0,999$

Zusammensetzung:

x_{HOAc}^F	x_{HexOH}^F	x_{HexAc}^F	$x_{H_2O}^F$
[mol/mol]			
0,5130	0,4640	0,0092	0,0138

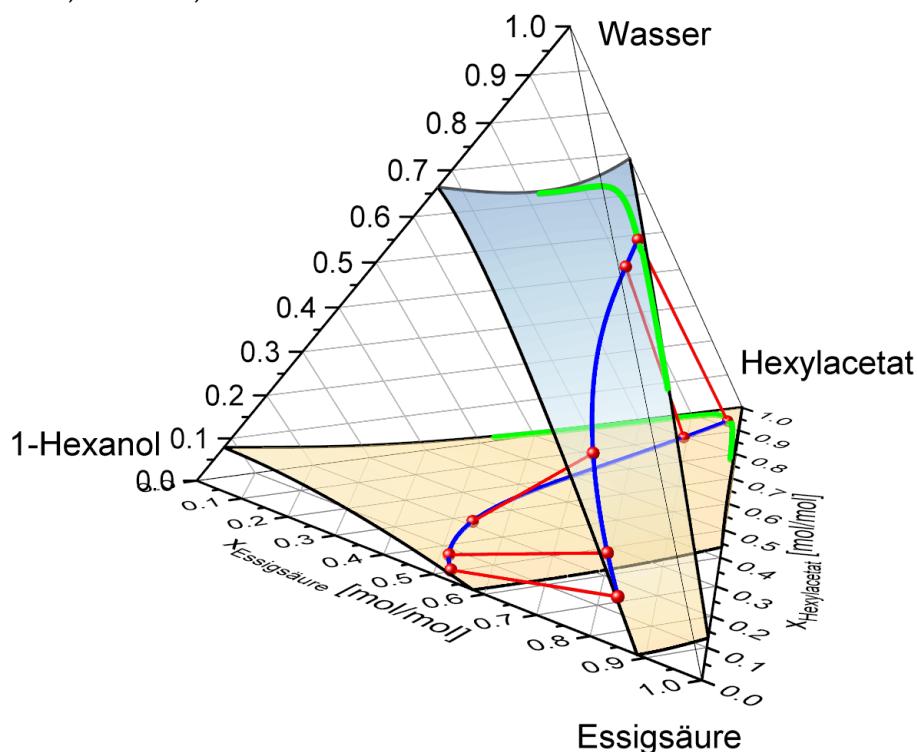


Abbildung 110: VLE-Phasentetraeder der reaktiven Mischung von 1-Hexanol + Essigsäure \rightleftharpoons Hexylacetat + Wasser, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$.

Mit (AR)PC-SAFT berechnete (Parametrisierung: Tabelle 16-Tabelle 18, — Reaktionsverlauf, — Superpositionszustände, ●—● Konoden im Reaktionsverlauf, der Wassergehalt ist als farblicher Verlauf abgebildet) Zusammensetzungen im Phasengleichgewicht in Abhängigkeit des Reaktionsfortschritts.

Das im Gleichgewicht in der flüssigen Phase vorliegende Wasser überschreitet im gesamten Phasentetraeder die Konzentration von $0,1 \text{ mol/mol}$ nicht und es bildet sich dadurch eine flache Fläche für die Flüssigphasenkonzentrationen im Gleichgewicht (Abbildung 110). Für die Gleichgewichtszusammensetzungen der Gasphase ergeben sich deutlich höhere Anteile an Wasser im Zusammensetzungsräum des Phasengleichgewichts und bildet somit die obere Fläche (Abbildung 110). Ausgehend vom binären Randsystem ist der Fortschritt der Reaktion als blaue Linie entlang den Gewichtszusammensetzungen im Phasengleichgewicht dargestellt. Der Reaktionsverlauf endet dabei im Superpositionszustand von Phasen- und Reaktionsgleichgewicht. Es stellt sich ein sehr auf der Produktseite liegendes Reaktionsgleichgewicht mit einer wasserreichen Gasphase und hexylacetatreichen Flüssigphase ein. Die möglichen Superpositionszustände sind mit grünen Linien als Lösung des Gls. (85) dargestellt. Der erreichte Zustand im Reaktionsgleichgewicht ist dabei abhängig von der in der Modellierung gewählten Startzusammensetzung. Die roten Konoden (Abbildung 110) stellen die Zustände zu den Zeitpunkten 0, 1, 5, 50 und 250 h nach Simulationsbeginn dar. Hierfür sind die modellierten Zusammensetzungen der Flüssig- und Gasphase auf den Konoden zu den jeweiligen Zeitpunkten in Tabelle 24 zusammengefasst.

Tabelle 24:

Mit (AR)PC-SAFT (Parametrisierung aus Tabelle 16-Tabelle 18) modellierte Konoden zu verschiedenen Zeitpunkten im Reaktionsverlauf mit den Startbedingungen aus Tabelle 23.

t	x_{HOAc}^L	x_{HexOH}^L	x_{HexAc}^L	$x_{H_2O}^L$	x_{HOAc}^V	x_{HexOH}^V	x_{HexAc}^V	$x_{H_2O}^V$
[h]	[mol/mol]				[mol/mol]			
0	0,5131	0,4641	0,0092	0,0136	0,7865	0,1309	0,0026	0,0800
1	0,4679	0,4715	0,0385	0,0221	0,7115	0,1370	0,0117	0,1398
5	0,3704	0,4439	0,1531	0,0326	0,5352	0,1369	0,0539	0,2740
50	0,1068	0,1043	0,7826	0,0063	0,1856	0,0416	0,2542	0,5186
250	0,0568	0,0243	0,9153	0,0036	0,1433	0,0117	0,2854	0,5596

Entlang des Reaktionsverlaufes über einen großen Zusammensetzungsbereich hinweg variiert die Oberflächenspannung (Abbildung 111) nur um maximal 1 mN/m und verläuft monoton abnehmend in das Minimum im Reaktionsgleichgewicht. Die Oberflächendicke (Abbildung 112) beträgt zu allen Zeitpunkten ca. 4 nm und ändert sich um nur ca. $0,3 \text{ nm}$.

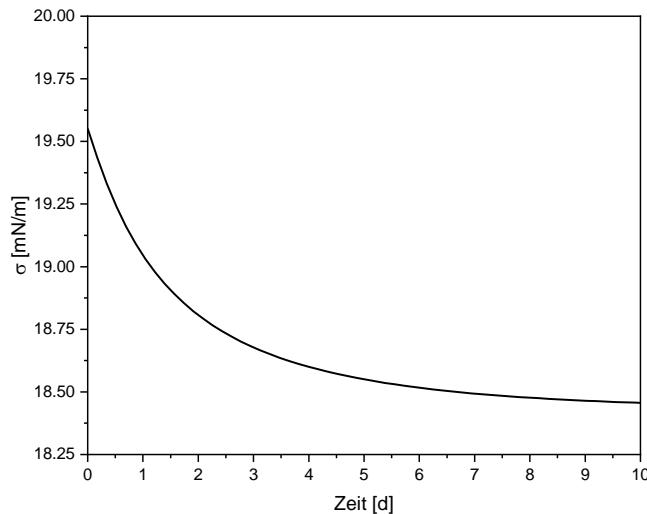


Abbildung 111: Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit, $T = 373,15\text{ K}$ und $P = 32,5\text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern nach den Tabelle 16-Tabelle 18) berechnete

Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Zeit des quaternären Systems Essigsäure – 1-Hexanol – Hexylacetat – Wasser.

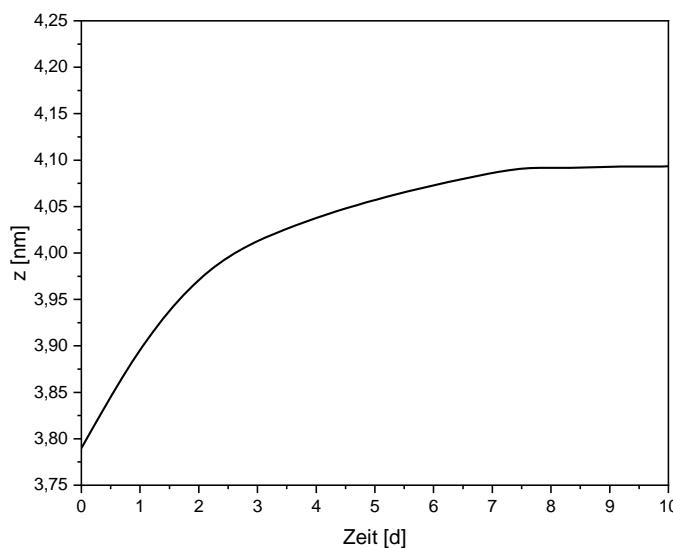


Abbildung 112: Oberflächendicke in Abhängigkeit der Zeit, $T = 373,15\text{ K}$ und $P = 32,5\text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern nach den Tabelle 16-Tabelle 18) berechnete

Oberflächendicke in Abhängigkeit der Zeit des quaternären Systems Essigsäure – 1-Hexanol – Hexylacetat – Wasser.

Für die gegeben Startbedingungen (Tabelle 23) werden die Oberflächeneigenschaften für die Konoden aus Tabelle 24 untersucht. Es werden jeweils die Dichte- und Konzentrationsprofile (Abbildung 113-Abbildung 122) zur besseren Veranschaulichung der Anreicherungen in der Oberfläche zum jeweiligen Zeitpunkt des Reaktionsfortschrittes dargestellt. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in Richtung des Reaktionsgleichgewichtes ab und es werden daher Zeitpunkte mit zunehmenden Abständen gewählt.

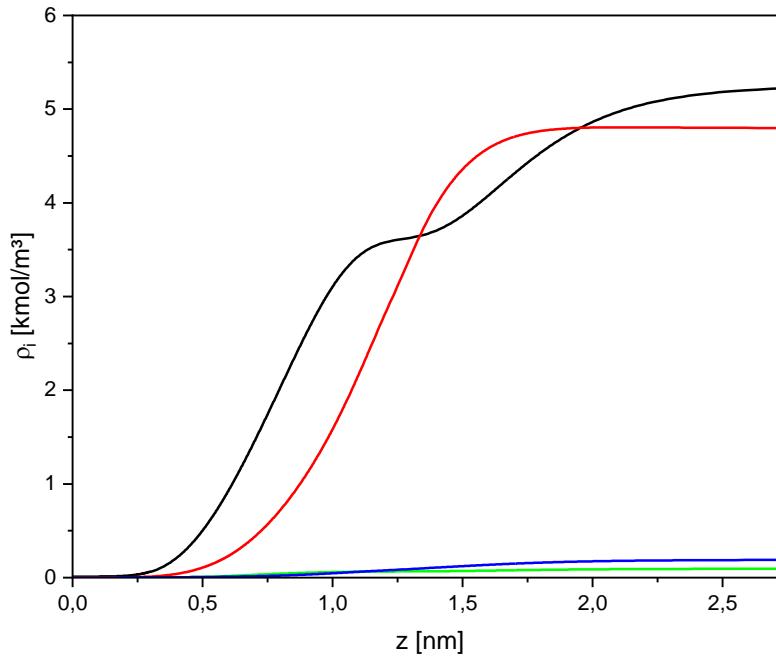


Abbildung 113: Partialdichtheprofile bei $t = 0 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Dichteprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 0 \text{ h}$ in Tabelle 24.

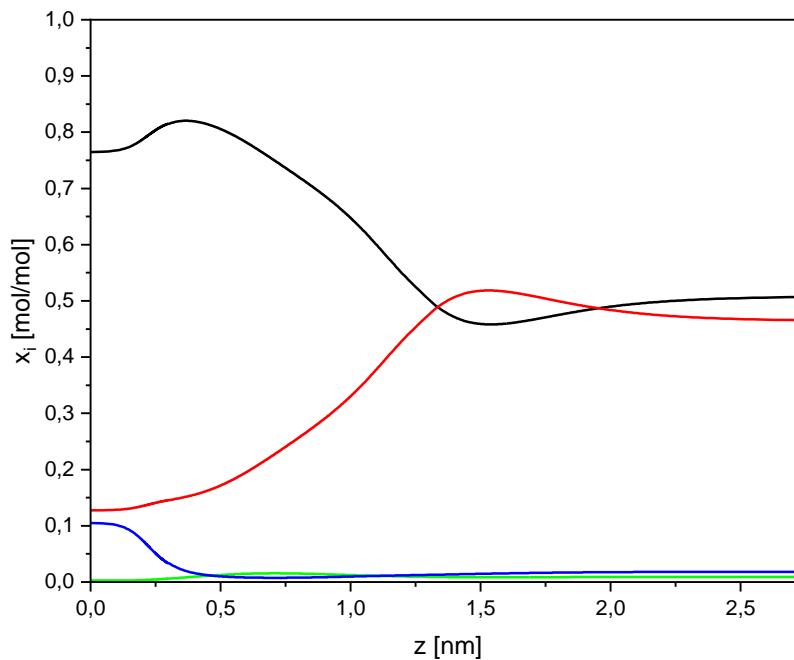


Abbildung 114: Konzentrationsprofile bei $t = 0 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Konzentrationsprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 0 \text{ h}$ in Tabelle 24.

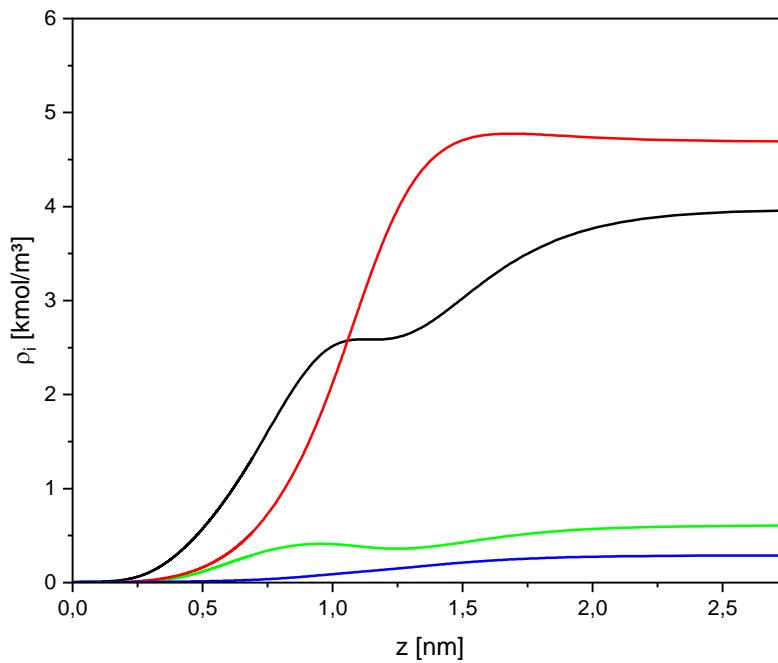


Abbildung 115: Partialdichtheprofile bei $t = 1 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Dichteprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 1 \text{ h}$ in Tabelle 24.

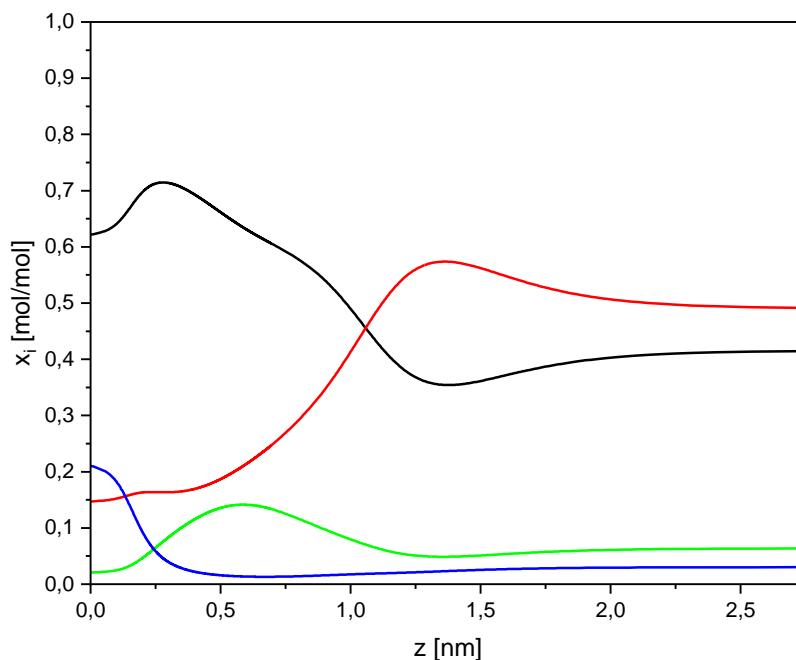


Abbildung 116: Konzentrationsprofile bei $t = 1 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Konzentrationsprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 1 \text{ h}$ in Tabelle 24.

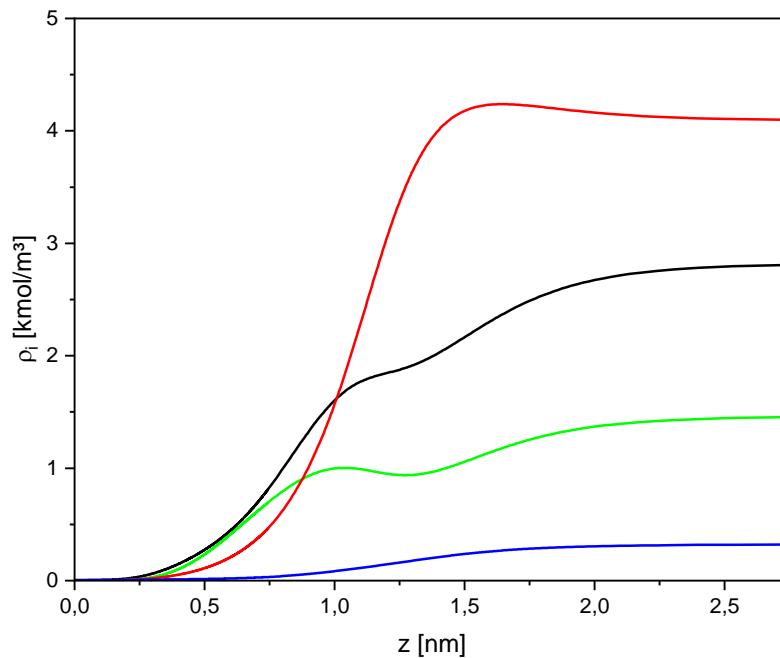


Abbildung 117: Partialdichtheprofile bei $t = 5 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Dichteprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 5 \text{ h}$ in Tabelle 24.

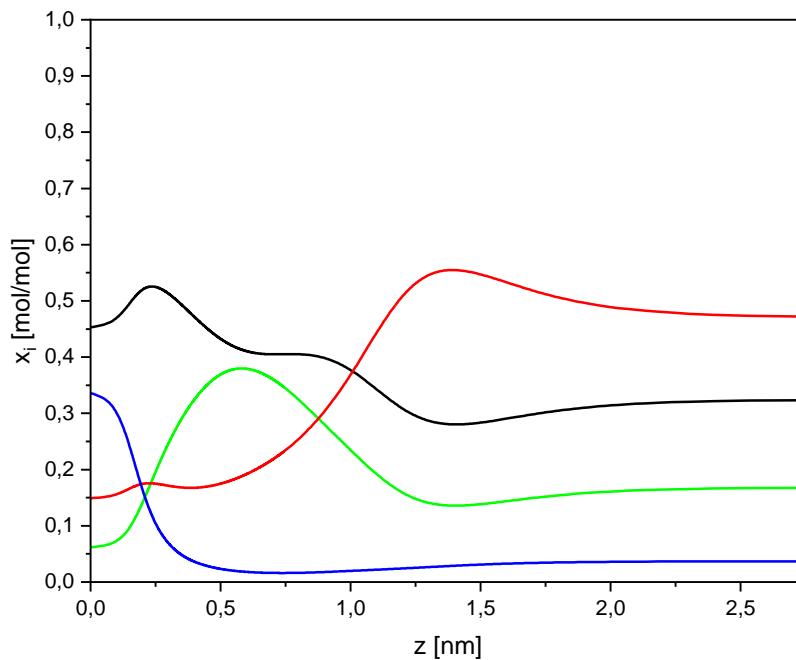


Abbildung 118: Konzentrationsprofile bei $t = 5 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Konzentrationsprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 5 \text{ h}$ in Tabelle 24.

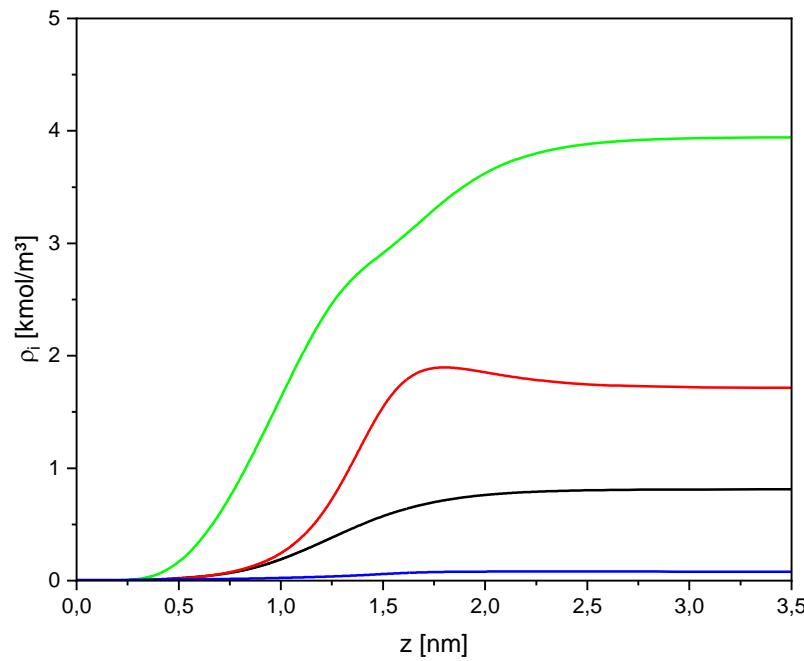


Abbildung 119: Partialdichtheprofile bei $t = 50 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Dichteprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 50 \text{ h}$ in Tabelle 24.

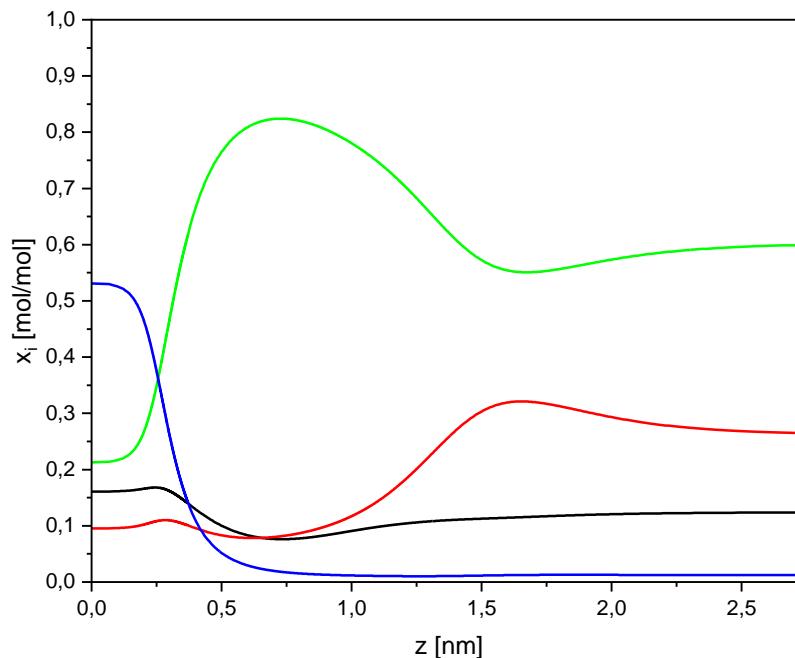


Abbildung 120: Konzentrationsprofile bei $t = 50 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Konzentrationsprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 50 \text{ h}$ in Tabelle 24.

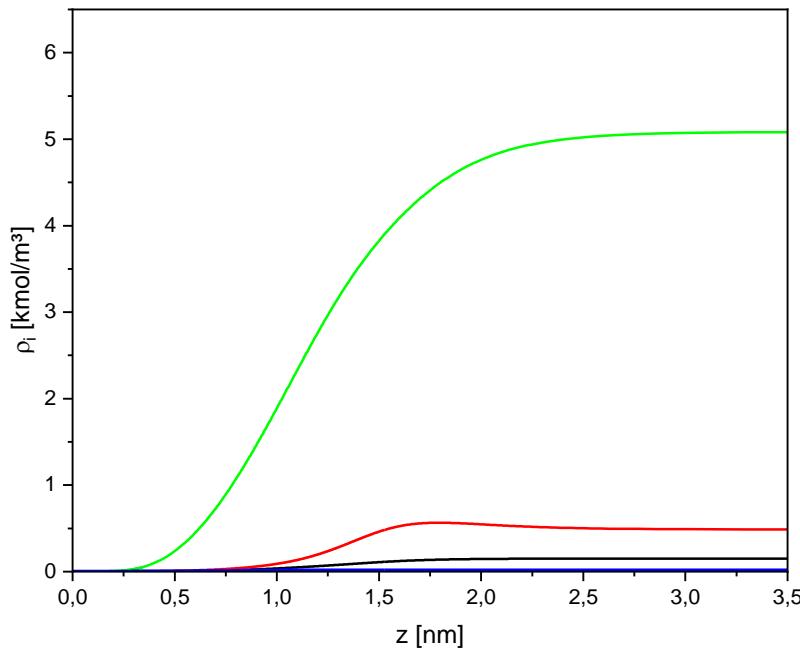


Abbildung 121: Partialdichtheprofile bei $t = 250 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Dichteprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 250 \text{ h}$ in Tabelle 24.

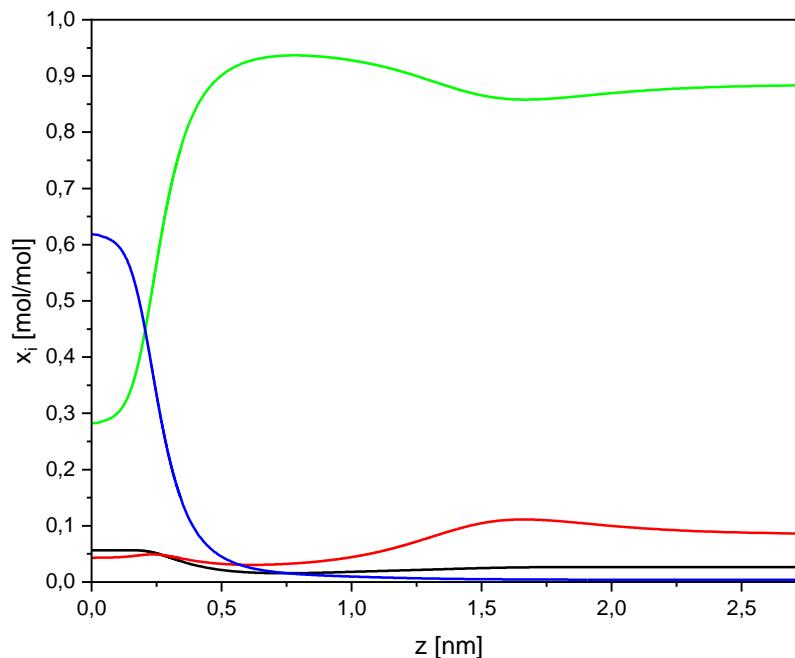


Abbildung 122: Konzentrationsprofile bei $t = 250 \text{ h}$, $T = 373,15 \text{ K}$ und $P = 32,5 \text{ kPa}$

Mit (AR)PC-SAFT+DGT (mit den Parametern aus Tabelle 16-Tabelle 18) berechneten Konzentrationsprofile von Essigsäure —, 1-Hexanol —, Hexylacetat — und Wasser —, für die Konode bei $t = 250 \text{ h}$ in Tabelle 24.

Zu Beginn der Simulation befindet sich das Reaktionsgemisch mit x_i^F (Tabelle 23) nahe des binären Randsystems der Edukte und es stellt sich für diese Zusammensetzung das Phasengleichgewicht ein (rote Konode zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ h}$ in Abbildung 110). Da x_i^F im Bereich der Siedefläche liegt, ergibt sich für x_i^L eine ähnliche Zusammensetzung wie x_i^F . Für die Gasphasenkonzentrationen x_i^V stellt sich ein Gleichgewicht mit ca. $x_{\text{Essigsäure}}^V = 0,75$, $x_{1\text{-Hexanol}}^V = 0,15$, $x_{\text{Wasser}}^V = 0,75$ und $x_{\text{Hexylacetat}}^V < 10^{-5}$ auf der Taufläche ein. Es ergeben sich zu Reaktionsbeginn Partialdichteprofile (Abbildung 113) und Konzentrationsprofile (Abbildung 114) qualitativ ähnlichen Oberflächeneigenschaften wie die des ternären Randsystems Essigsäure – 1-Hexanol – Wasser. Dies beinhaltet, dass der Dichtegradient der Essigsäure im Bereich der Mitte in der Oberfläche abnimmt und weiter in Richtung der flüssigen Bulkphase wieder zunimmt, während 1-Hexanol, Wasser und Hexylacetat sigmoidale Verläufe aufweisen. Bei Betrachtung der Konzentrationsprofile zu Beginn der Simulation ist wiederum eine Anreicherung der Essigsäure mit einem Maximum nahe der Gasbulkphase, ein Minimum im Konzentrationsprofil von Wasser und ein Maximum im Dichteprofil von 1-Hexanol zu erkennen. Für $t = 1 \text{ h}$ hat sich durch die ablaufende Reaktion in der flüssigen Phase eine Konzentration von $x_{\text{Hexylacetat}}^L = 0,05$ eingestellt. Mit der nun erhöht vorliegenden Hexylacetatkonzentration macht sich ein Maximum mit gefolgtm Minium im Dichteprofil von Hexylacetat (Abbildung 115) an der Gasbulkphasenseite bemerkbar. Ebenso zeigt das Dichteprofil von 1-Hexanol ein Maximum im Bereich der Flüssigbulkphase. Das Dichteprofil der Essigsäure zeigte zu Beginn der Simulation einen abflachenden Dichtegradienten, welcher zum Zeitpunkt $t = 1 \text{ h}$ den Wert Null unterschreitet und somit ebenfalls ein Maximum mit anschließendem Minimum ausbildet. Die Konzentrationsprofile (Abbildung 116) zeigen im Vergleich mit den Konzentrationsprofilen zu Beginn zwei qualitative Unterschiede: ein Maximum im Konzentrationsprofil von Hexylacetat und die Ausbildung eines zweiten, schwach ausgeprägten Maximums von 1-Hexanol im unmittelbaren Bereich der Gasbulkphase. Zum nächsten Zeitpunkt $t = 5 \text{ h}$ stellt sich bereits eine Konzentration von ca. $x_{\text{Hexylacetat}}^L = 0,15$ ein. Die mit dem Reaktionsverlauf zunehmende Konzentration von Hexylacetat zeigt deutliche Einflüsse auf die Oberflächeneigenschaften. So ist das auch im vorherigen Zeitpunkt vorzufindende Maximum im Partialdichteprofil von Hexylacetat deutlich ausgeprägter zum Zeitpunkt $t = 5 \text{ h}$ (Abbildung 117). Das zuvor im Zeitverlauf

aufgebaute Maximum und Minimum im Dichteprofil der Essigsäure hat sich wieder aufgelöst. In den Konzentrationsprofilen lassen sich in diesem Zustand mehrere Extremwerte ablesen. Für $x_{\text{Hexylacetat}}$ zeigt sich wie zuvor ein Maximum und Minimum, für $x_{\text{Essigsäure}}$ sind nun jeweils zwei Maxima und Minima vorzufinden, für $x_{1\text{-Hexanol}}$ sind zwei Maxima und ein Minimum zu erkennen und das Minimum im Profil von x_{Wasser} besteht weiterhin. Zum Zeitpunkt $t = 50 \text{ h}$ erreicht $x_{\text{Hexylacetat}}^L$ einen Wert von ca. 0,6 in der Flüssigbulkphase. In den Dichteprofilen ist nur noch ein Maximum im Dichteprofil von 1-Hexanol vorzufinden (Abbildung 119), während sich das Minimum und Maximum des Dichteprofils von Hexylacetat aufgelöst hat. In den Konzentrationsprofilen (Abbildung 120) zeigt Essigsäure nur noch jeweils ein Maximum und Minimum. Zum Zeitpunkt $t = 250 \text{ h}$ befindet sich das Systems nahe dem Superpositionszustand und die zeitlichen Gradienten der Dichteprofile (Abbildung 121) und Konzentrationsprofile (Abbildung 122) verschwinden. Die Zusammensetzungen der Gas- und Flüssigphase im überlagerten Phasen- und Reaktionsgleichgewicht lassen sich somit an den Rändern der Konzentrationsprofile (Abbildung 122) ablesen. Für den Superpositionszustand zeigt nur das Dichteprofil von 1-Hexanol ein Maximum. In den Konzentrationsprofilen in diesem Zustand verschwindet das Maximum im Profil der Essigsäure, während das Minimum weiterhin besteht. Ebenso ist das Minimum für x_{Wasser} nicht mehr vorhanden. Das Minimum im Konzentrationsprofil von Wasser wurde zuvor nur für das ternäre Randsystem bestehend aus Wasser – Essigsäure – 1-Hexanol beobachtet, was vermuten lässt, dass der Einfluss größerer Konzentrationen von Hexylacetat zunehmend dieses Minimum auflösen.

Die Beispielrechnung für die Simulation der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften mit festgelegten Bedingungen (Tabelle 23) zeigt, dass die makroskopische Größe der Oberflächenspannung sich nur geringfügig mit der Zusammensetzung im quaternären VLE-System ändert. Im Gegensatz zur Oberflächenspannung variieren die Dichte- und Konzentrationsprofile mit der Zusammensetzung signifikant und zeigen multiple Extrema an mehreren Stellen in der Oberfläche. Es ist zu bemerken, dass die in diesem Kapitel vorgestellte Simulation nur einen Bruchteil des Zustandsraumes dieses VLE darstellt. Das in dieser Arbeit entwickelte Modell ist in der Lage ebenso für jede Temperatur und Druck im quaternären VLE-System diese besonderen Oberflächeneigenschaften im Reaktivsystem 1-Hexanol + Essigsäure \rightleftharpoons Hexylacetat + Wasser vorherzusagen.

Es wurde in Kapitel 4.1.3 eine Unterscheidung von zwei Grenzfällen für die Oberflächeneigenschaften eingeführt. Die Bestimmung der Grenzfälle fand nur unter Betrachtung binärer Systeme statt. Sowohl die Ergebnisse der quaternären als auch der ternären Oberflächeneigenschaften unterstützen die Annahme, dass sich die Fallunterscheidung auf ein n -Komponentensystem mit $n \geq 2$ anwenden lässt: Umso mehr sich die Werte der Reinstoffoberflächenspannungen für eine Temperatur T ähneln, umso unvorhersehbarer sind die möglichen Oberflächenexzesse eines n -Komponenten VLE-System, unterscheiden sich diese um ein Vielfaches so reichert sich voraussichtlich die Komponente mit der niedrigsten Reinstoffoberflächenspannung in der Oberfläche an.

5 ZUSAMMENFASSUNG & AUSBLICK

Es wurde erstmals das Reaktivsystem 1-Hexanol + Essigsäure \rightleftharpoons Hexylacetat + Wasser bezüglich des VLEs, dessen Oberflächeneigenschaften und überlagerter Reaktionskinetik mit einer konsistenten thermodynamischen Grundlage modelliert. Das äußerst komplexe Assoziationsverhalten der Selbst- und Kreuzassoziation stellt hohe Anforderung an die Modellierung mit einer EoS. Die PC-SAFT und ARPC-SAFT EoS erwies sich als sehr geeignet zur Modellierung der Reinstoffe und den daraus resultierenden Mischungen. Die Parametrisierung der Reinstoffe wurden in Hinsicht der möglichst genauen Modellierung der Gleichgewichtsdichten ausgewählt und teilweise hierfür neuparametrisiert. Eine Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften von Wasser als Reinstoff mittels einer EoS, ist durch dessen umstrittenen Modellierung des Assoziationsverhaltens besonders vielschichtig. Die mit PC-SAFT kombinierbare ARPC-SAFT EoS für Wasser wurde in dieser Arbeit umfangreich für Wasser als Reinstoff und den hier diskutierten binären Mischungen untersucht. Es zeigten sich deutliche qualitative Verbesserungen in der Beschreibung der Flüssigdichte und auch in der Abbildung einiger auftretenden Anomalien von Wasser. Ebenso konnte eine Dimerisierung der Essigsäure in der Gasphase mit der PC-SAFT EoS berücksichtigt werden. Die binären Mischungen zeigen durch diese Gegebenheiten deutliche Abweichungen zum Idealverhalten. Es wurde durch Anpassung an experimentelle Daten ein temperaturunabhängiger binärer Wechselwirkungsparameter für die sechs binären Subsysteme bestimmt. Die binären und quaternären VLE-Systeme wurden anhand experimenteller Daten validiert. Die PC-SAFT Parametersätze wurden in Kombination mit der DGT verwendet, um den Einflussparameter an experimentelle Daten der Reinstoffoberflächenspannung anzupassen. Somit wurden mittels der EoS und der DGT Vorhersagen über die binären Oberflächeneigenschaften sowie den ternären und quaternären Phasen- und Oberflächeneigenschaften getroffen. Das quaternäre Phasengleichgewicht wurde anhand experimenteller Daten validiert. Es zeigen sich in der Modellierung mittels (AR)PC-SAFT und DGT teilweise bisher unbeobachtete Besonderheiten in den Oberflächeneigenschaften der Dichte- und Konzentrationsprofile dieser quaternären

Mischung und Randsysteme. Die auftretenden Extrema in den Dichteprofilen führen zur besonderen numerischen Herausforderung zur Lösung der nicht-linearen DGT-Gleichungssysteme. Die Lösung wurde mit einem in dieser Arbeit formulierten alternativen Algorithmus für Mehrkomponentensysteme bestimmt. Die zur Anpassung der Phasengleichgewichte verwendete (AR)PC-SAFT EoS wird auch zur thermodynamischen Modellierung einer Reaktionskinetik 2. Ordnung verwendet. Hiermit wird durch Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten der autokatalysierten Reaktion erreicht. Das zuvor unbekannte komplexe Verhalten der Oberflächeneigenschaften in Abhängigkeit der Zeit wird mit dieser Arbeit erstmals detailliert dargestellt und mit der neuen Theorie der zeitabhängigen Oberflächeneigenschaften modelliert. Die thermodynamisch kohärente Modellierung dieses Reaktivsystems mittels einer Zustandsgleichung, der DGT und Reaktionskinetik führten zu einer neuen Erkenntnis über dessen Oberflächeneigenschaften. Eine Besonderheit dieses quaternären VLE-Systems ist, dass sich die Oberflächenspannung über den Reaktionsverlauf unwesentlich ändert, jedoch bilden sich komplexe Partialdichteprofile der vier Stoffe in Abhängigkeit des Reaktionsfortschrittes. Der Modellansatz ist in der Lage für ein quaternäres reagierendes System eine Vorhersage über diese zeitlich und örtlich aufgelösten Oberflächeneigenschaften zu machen. Wobei auch im Rahmen der Reaktivdestillation von Interesse ist, welchen Einfluss diese komplexen Partialdichteprofile auf Stofftransporteigenschaften wie der Benetzung von beispielsweise katalytischen Oberflächen oder dem Marangoni Effekt ausüben. Die neue Theorie wurde unter andrem auf der grundlegenden Annahme, der sehr langsam ablaufenden Reaktion formuliert und erlaubte damit den Stofftransport zu vernachlässigen. Die diffusive Triebkraft ist der Gradient des chemischen Potentials. Es ist denkbar die in dieser Arbeit vorgestellte Theorie unter Berücksichtigung des diffusiven Stofftransports zu erweitern und somit auch auf schnell ablaufende Reaktionen in der Reaktivdestillation anzuwenden. Es sind experimentelle Daten der VLEs und Oberflächenspannungen zur Validierung der binären, ternären und quaternären Subsysteme von Interesse. Insbesondere sind experimentelle Daten der binären Oberflächenspannungen im Temperaturbereich der Reaktivdestillation von Hexylacetat nötig um die modellierten Oberflächenexzesse weiter zu validieren. Ebenso besonders

ist das nicht-reaktive ternäre Randsystem Essigsäure-1-Hexanol-Hexylacetat, da es sich hierbei um die ternäre Mischung handelt, dessen Oberflächeneigenschaften für den besonderen Charakter dieser quaternären Mischung bestimmend sind.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Krishna, Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 1491.
- [2] V. H. Agreda, L. R. Partin, W. H. Heise, Chem. Eng. Prog. 86 (1990) 40.
- [3] J. L. DeGarmo, V. N. Parulekar, V. Pinjala, Chem. Eng. Prog. 88 (1992) 43.
- [4] C. G. M. Marangoni, Ann. Phys. (Poggendorf) 143 (1871) 337.
- [5] A. Danzer, Dissertation (2018), Karlsruher Institut für Technologie, Germany.
- [6] A. Danzer, S. Enders, J. Mol. Liq. 266 (2018) 309.
- [7] A. Danzer, S. Enders, J. Mol. Liq. 283 (2019) 482.
- [8] A. Danzer, S. Enders, J. Chem. Eng. Data 65 (2020) 312.
- [9] M. Schmitt, H. Hasse, K. Althaus, H. Schoemakers, L. Götze, P. Moritz, Chem. Eng. Process. 43 (2004) 397.
- [10] M. Schmitt, H. Hasse, J. Eng. Data 50 (2005) 1677.
- [11] M. Schmitt, H. Hasse, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 4123.
- [12] M. Schmitt, Dissertation (2006), Universität Stuttgart, Germany.
- [13] S. Enders, K. Quitzsch, Langmuir 14 (1998) 4606.
- [14] H. Renon, J. M. Prausnitz, AIChE J. 14 (1968) 135.
- [15] J. Hajjar, S. Enders, Fluid Phase Equilib. 568 (2023) 113758.
- [16] J. Hajjar, S. Enders, Fluid Phase Equilib. 578 (2024) 114001.
- [17] J. Hajjar, S. Enders, Mol. Phys. 121 (2023) 114001.
- [18] R. Nagl, P. Zimmermann, T. Zeiner, J. Chem. Eng. Data 65 (2019) 328.
- [19] R. Nagl, T. Zeiner, P. Zimmermann, Chem. Eng. Process. - Process. Intensif. 171 (2022) 108501.
- [20] R. Nagl, S. Stocker, P. Zimmermann, T. Zeiner, Chem. Eng. Res. Des. 186 (2022) 541.
- [21] R. Koningsveld, L. A. Kleintjens, Macromolecules 4 (1971) 637.
- [22] M. Wertheim, J. Stat. Phys. 35 (1984) 19.
- [23] M. Wertheim, J. Stat. Phys. 35 (1984) 35.
- [24] M. Wertheim, J. Stat. Phys. 42 (1986) 459.
- [25] M. Wertheim, J. Stat. Phys. 42 (1986) 477.
- [26] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fundam 15 (1976) 59.
- [27] G. Soave, Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1197.
- [28] O. Redlich, J.N.S: Kwong, Chem. Rev. 44 (1949) 233.
- [29] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis, D. P. Tassios, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 4310.

- [30] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Fluid Ph. Eq.* (1989) 31.
- [31] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1709.
- [32] W. G. Chapman, G. Jackson, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1057.
- [33] G. Jackson, W. G. Chapman, K. E. Gubbins, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1.
- [34] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244.
- [35] J. Gross, G. Sadowski, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5510.
- [36] S. Beret, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 21 (1975) 1123.
- [37] M.D. Donohue, J.M. Prausnitz, *AIChE J.* 24 (1978) 849.
- [38] P. K. Jog, W. G. Chapman, *Mol. Phys.* 97 (1999) 307.
- [39] J. Gross, J. Vrabec, *AIChE J.* 52 (2006) 1194.
- [40] J. Gross, *AIChE J.* 51 (2005) 2556.
- [41] S. Aparicio-Martínez, K. R. Hall, *Fluid Ph. Equil.* 254 (2007) 112.
- [42] A. Grenner, J. Schmelzer, N. von Solms, G. M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 8170.
- [43] N. L. Diamantonis, I. G. Economou, *Energy Fuels* 25 (2011) 3334.
- [44] X. Liang, I. Tsivintzelis, G. M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 14493.
- [45] P. Rehner, J. Gross, *J. Chem. Eng. Data* 65 (2020) 5698.
- [46] L. A. Róman-Ramírez, F. G. García-Sánchez, G. A. Leeke, *Chem. Eng. Commun.* 208 (2020) 1313.
- [47] G. Niño-Amézquita, D. van Putten, S. Enders, *Fluid Phase Equilib.* 332 (2012) 40.
- [48] B. D. Marshall, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 4070.
- [49] R. T. C. S. Ribeiro, A. L. Alberton, M. L. L. Paredes, G. M. Kontogeorgis, X. Liang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 5690.
- [50] A. Tihic, G. M. Kontogeorgis, N. von Solms, M. L. Michelsen, *Fluid Ph. Equil.* 248 (2006) 29.
- [51] L. F. Cameretti, G. Sadowski, *Chem. Eng. Proc.* 47 (2008) 1018.
- [52] S. H. Huang, M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 2284.
- [53] N. von Solms, M. L. Michelsen, G. M. Kontogeorgis, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 1098.
- [54] E. Forte, J. Burger, K. Langenbach, H. Hasse, *AIChE J.* 64 (2018) 226.
- [55] B. D. Marshall, *Phys. Rev. E* 96 (2017) 052602.
- [56] P. K. Jog, S. G. Sauer, J. Blaesing, W. G. Chapman, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2001) 4641.
- [57] H. L. Ritter, J. H. Simons, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 757.
- [58] R. Büttner, G. Maurer, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 87 (1983) 877–882.
- [59] T. Lafitte, M. M. Piñeiro, J.-L. Daridon, D. Bessières, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 3447.
- [60] A. Gil-Villegas, A. Galindo, P. J. Whitehead, S. J. Mills, G. Jackson, A. N. Burgess, *J. Chm. Phys.* 106 (1997) 4168.

- [61] M. Kleiner, G. Sadowski, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15544.
- [62] D. Pabsch, J. Lindfeld, J. Schwalm, A. Strangmann, P. Figiel, G. Sadowski, C. Held, *Chem. Eng. Sci.* 263 (2022) 118046.
- [63] M. Ascani, G. Sadowski, C. Held, *Molecules* 28 (2023) 1768.
- [64] C. Yushu, A. Afef, M. Fabrice, S. Roland, M. R. Jeday, *Ind. Eng. Eng. Res.* 51 (2012) 13846.
- [65] H. Veith, M. Voges, C. Held, J. Albert, *ACS Omega* 2 (2017) 8982.
- [66] R. Stephenson, J. Stuart, *J. Chem. Eng. Data.* 31 (1986) 56.
- [67] M. M. Esquivel, M.G. Bernardo-Gil, *Fluid Phase Equilib.* 62 (1991) 97–107.
- [68] T. Saito, Y. Sano, T. Narushima, A. Iguchi, *Kagaku Kogaku Ronbunshu* 13 (1987) 500.
- [69] M.A. Fahim, S.A. Al-Muhtaseb, I.M. Al-Nashef, *J. Chem. Eng. Data.* 42 (1997) 183.
- [70] R. Stephenson, J. Stuart, M. Tabak, *J. Chem. Eng. Data.* 29 (1984) 287.
- [71] M. Kraume, *Transportvorgänge in der Verfahrenstechnik*, Springer Vieweg (2012) 79.
- [72] C. Ebner, W.F. Saam, D. Stroud, *Surfaces. Phys. Rev. A.* 14 (1976) 2264.
- [73] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 258.
- [74] C. I. Poser, I. C. Sanchez, *Macromolecules* 14 (1981) 361.
- [75] S. Stephan, J. Liu, K. Langenbach, W. G. Chapman, H. Hasse, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 24705.
- [76] W. Scott, F. Müller-Plathe, W.F. Van Gunsteren, *Molecular Physics* 82 (1993) 1049.
- [77] J. Winkelmann, *Journal of Physics Condensed Matter* 13 (2001) 4739.
- [78] U. Heinbuch, J. Fischer, *Chemical Physics Letters* 135 (1987) 587.
- [79] S. Stephan, H. Hasse, *Phys. Rev. E* 101 (2020) 012802.
- [80] S. Werth, M. Kohns, K. Langenbach, M. Heilig, M. Horsch, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* 427 (2016) 219.
- [81] S. Becker, S. Werth, M. Horsch, K. Langenbach, H. Hasse, *Fluid Phase Equilib.* 427 (2016) 476.
- [82] T. Pöpken, L. Götze, J. Gmehling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 2601.
- [83] D. R. Lide, Ed. *Handbook of chemistry and physics*, 76th ed.; CRC press: New York, 1995.
- [84] E. S. Domalski, E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22 (1993) 805.
- [85] H. Hasse, M. Schmitt, M. Ott, P. Markusse, M. Klöker, T. Schildhauer, V. Lavric, V. Plesu, Deliverable 20, European Union project INTINT, competitive and sustainable growth program (GROWTH), Contract No. GRD1-CT1999-10596, 2002.
- [86] H. S. Harned, R. W. Ehlers, *J. Amer. Chem. Soc.* 54.4 (1932) 1350.
- [87] J. A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2856.
- [88] J. A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4714.
- [89] J. P. Wolbach, S. I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2917.
- [90] J. Chang, S. I. Sandler, *Mol. Phys.* 81 (1994) 735.
- [91] J. Chang, S. I. Sandler, *Mol. Phys.* 81 (1994) 745.

- [92] M. M. T. da Gama, R. Evans, Mol. Phys. 48 (1983) 229.
- [93] T. Wadewitz, J. Winkelmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100 (1996) 1825.
- [94] D. K. Chattoraj, K. S. Birdi, Plenum Publishing Company, New York (1984) 16.
- [95] S. Ahmed, N. Ferrando, J.-C. de Hemptinne, J.-P. Simonin, O. Bernard, O. Baudouin, J. Chem. Phys. Eng. Data 61 (2016) 4178.
- [96] VDI-Wärmeatlas, GVC: Düsseldorf, Germany, 1994.
- [97] W. Wagner, A. Prüß, J. Phys. Chem. Ref. Data 31 (2002) 387.
- [98] G. Haar, G. Kell, NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere Publishing, 1984.
- [99] W. A. P. Luck, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 28.
- [100] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, L. D. Voljak. J. Phys. Chem. Ref. Data 12.3 (1983) 817.
- [101] T. E. Daubert, R. P. Danner, H. M. Sibul, C. C. Stebbins, Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation; Taylor & Francis: Washington, DC, 1989.
- [102] H. R. Kemme, S. I. Kreps, J. Chem. Eng. Data, 14 (1969) 98.
- [103] J. M. Costello, S. T. Bowden, Rec. trav. chim. 77 (1958) 36.
- [104] Y.V. Efremov. Russ. J. Phys. Chem. 40.6 (1966) 667.
- [105] J. M. Costello, S. T. Bowden, Rec. trav. chim. 77 (1958) 803.
- [106] V. Vandana, A. S. Teja, Fluid Ph. Equilib. 103 (1995) 113.
- [107] W. Weltner, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3941.
- [108] E. Andereya, J. D. Chase, Chem. Eng. Technol. 13 (1990) 304.
- [109] J. G. Aston, P. E. Wills, T. P. Zolki, J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3939.
- [110] N.B. Vargaftik. Handbook of thermophysical properties of gases and liquids (1972).
- [111] DIPPR Table of Physical and Thermodynamic Properties of Pure Compounds, AIChE, New York, 1998.
- [112] E. L. Krasnykh, S. P. Verevkin, B. Koutek, J. Doubsky, J. Chem. Thermodyn. 38 (2006) 717.
- [113] E. F. Meyer, M. J. Awe, R. E. Wagner, J. Chem. Eng. Data 25 1980 371.
- [114] A. I. Vogel, J. Chem. Soc., (1948) 624
- [115] D. W. Morton, J. Chem. Thermodyn. 31 (1999) 675.
- [116] M. A. Krahenbuehl, Master's Thesis, University Campinas, Brazil (1987) 1.
- [117] M. V. R. Achary, M. Narasinga Rao, Trans. Indian Inst. Chem. Eng. 1 (1948) 29.
- [118] M. S. Vrevskii, K. P. Mishchenko, B. A. Muromtsev, Zh. Russ. Fiz. Khim. Ova. 59 (1927) 598.
- [119] H. Naas, Thesis RWTH Aachen, Germany, (1974) 1.
- [120] L. A. Román-Ramírez, G. A. Leeke, J. Chem. Eng. Data 61 (2016) 2078.
- [121] J. R. Freeman, G. M. Wilson, In AIChE Symposium Series 244 New York 81 (1985) 14.
- [122] Y. Qiao, Z. Di, P. S. Ma, Y. Ma, S. Xia, Chin. J. Chem. Eng. 18 (2010) 446.
- [123] E. Alvarez, G. Vazquez, M. Sanchez-Vilas, B. Sanjurjo, J. M. Navaza, J. Chem. Eng. Data, 42 (1997) 957.

-
- [124] S. P. Tunik, T. M. Lesteva, V. I. Chernaya, Zh. Fiz. Khim. 51 (1977) 1268.
 - [125] A. L. Bomshtein, A. N. Trofimov, E. N. Kudakina, L. A. Serafimov, Oniitekhim (1983) 1.

