

**Thermodynamische Untersuchungen von Phasengleichgewichten in komplexen Systemen mit assoziierenden Komponenten**

Der Fakultät Maschinenwesen

der

Technischen Universität Dresden

zur

Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegte Dissertation

Dipl.-Ing. (FH) Andreas Grenner  
geb. am 07.03.1978 in Dresden

Tag der Einreichung: 31.03.2006

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. A. Dittmann

Prof. Dr.rer.nat. habil. J. Schmelzer

Prof. Dr.rer.nat. habil. W. Reschetilowski

Tag der Verteidigung: 19.09.2006

Prof. Dr.-Ing. habil. W. Richter  
Vorsitzender der Promotionskommission

Meinen Eltern

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. habil. Jürgen Schmelzer für seine engagierte Betreuung, mit der er meine wissenschaftliche Arbeit begleitet und gefördert hat, bedanken. Die unkomplizierte Zusammenarbeit, Fragen und Probleme jederzeit besprechen zu können, war ein wichtiger Beitrag zum Vorankommen dieser Arbeit.

Bei Herrn Prof. Dr. habil. Achim Dittmann und Herrn Prof. Dr. habil. Wladimir Reschetilowski bedanke ich mich herzlich für die Übernahme der Koreferate und dem meiner Arbeit entgegengebrachtem Interesse.

Herrn Prof. Georgios Kontogeorgis danke ich für die Einladung an das Institut für Chemietechnik der Technischen Universität in Lyngby, Dänemark und der kompetenten Betreuung des Teilprojektes dieser Arbeit „Vergleich zweier Assoziationsmodelle ESD und PC-SAFT“.

Den Mitarbeitern des Studiengangs Chemieingenieurwesen der Hochschule für Technik und Wirtschaft Dresden bin ich für die vielen kleinen Hilfestellungen und die ausgesprochen gute Arbeitsatmosphäre zu Dank verbunden.

Meiner Zimmerkollegin Mandy Klauck danke ich für hilfreiche Diskussionen, in denen wir einige neue Einsichten in die Thermodynamik gewonnen haben. Außerdem hat uns so mancher Scherz die Arbeit erleichtert.

Ein wichtiger Dank gilt meiner Freundin Zoraida Zuleta Zamorano, sie hat mir durch ihren Humor und Energie diesen Lebensabschnitt leichter gemacht. Von meinen Eltern habe ich ununterbrochene Unterstützung erhalten. Ich bin ihnen sehr dankbar.

Symbolverzeichnis.....	iii
1 Einleitung und Zielstellung.....	1
2 Theoretische Grundlagen.....	3
2.1 Thermodynamische Grundlagen der Modellierung von Flüssigkeit-Dampf- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten.....	3
2.1.1 Phasengleichgewichtsbeziehungen.....	3
2.1.2 Berechnung von Fluid-Gleichgewichten.....	3
2.1.3 Konsistenztest.....	4
2.2 Wasserstoffbrückenbindungen.....	6
2.3 Modelle.....	7
2.3.1 Non-Random Two Liquids (NRTL)-Modell.....	8
2.3.2 Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC)-Modell.....	8
2.3.3 Elliott-Suresh-Donohue (ESD)-Zustandsgleichung.....	9
2.3.4 Perturbed-Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT).....	11
3 Experimentelles.....	14
3.1 Substanzen.....	14
3.2 Bestimmung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte.....	15
3.3 Bestimmung der Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte.....	17
3.3.1 VLE-Messtand.....	17
3.3.2 Regelalgorithmus für isotherme VLE-Messungen.....	19
3.4 Bestimmung von Grenzaktivitätskoeffizienten.....	20
3.5 Bestimmung von Exzessvolumina.....	23
3.6 Analytik.....	23
4 Diskussion der experimentellen Daten.....	25
4.1 Binäre Systeme.....	26
4.1.1 Systeme mit einer assoziierenden Komponente.....	26
4.1.1.1 Wasser + n-Oktan.....	26
4.1.1.2 n-Oktan + Cyclohexylamin.....	27
4.1.1.3 n-Oktan + Anilin.....	27
4.1.2 Systeme mit Kreuzassoziation.....	28
4.1.2.1 Wasser + Cyclohexylamin.....	28

---

4.1.2.2	Wasser + Anilin.....	29
4.1.2.3	Cyclohexylamin + Anilin .....	30
4.2	Ternäre Systeme .....	31
4.2.1	Wasser + n-Oktan + Cyclohexylamin .....	31
4.2.2	Wasser + n-Oktan + Anilin .....	34
4.2.3	Wasser + Cyclohexylamin + Anilin .....	35
4.2.4	n-Oktan + Cyclohexylamin + Anilin.....	36
4.3	Quarternäres System Wasser + n-Oktan + Cyclohexylamin + Anilin .....	37
5	Modellierung und Vorausberechnung .....	40
5.1	Reinstoffparameter der Zustandsgleichungen.....	41
5.2	Anpassungsstrategie .....	44
5.3	Modellierung der binären Systeme.....	44
5.3.1	Systeme mit einer assoziierenden Komponente.....	44
5.3.1.1	Wasser + n-Oktan und Kohlenwasserstoff + Wasser.....	44
5.3.1.2	n-Oktan + Cyclohexylamin .....	51
5.3.1.3	n-Oktan + Aniline.....	52
5.3.2	Systeme mit Kreuzassoziation.....	55
5.3.2.1	Wasser + Cyclohexylamin.....	55
5.3.2.2	Wasser + Anilin.....	58
5.3.2.3	Cyclohexylamin + Anilin .....	63
5.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse in den binären Systemen.....	64
5.4	Vorausberechnungen in Multikomponentensystemen .....	68
5.4.1	Wasser + n-Oktan + Cyclohexylamin .....	69
5.4.2	Wasser + n-Oktan + Anilin .....	74
5.4.3	Wasser + Cyclohexylamin + Anilin .....	76
5.4.4	n-Oktan + Cyclohexylamin + Anilin.....	82
5.4.5	Zusammenfassung der Vorausberechnungen in Multikomponentensystemen .....	86
6	Zusammenfassung .....	90
7	Ausblick.....	92
8	Literaturverzeichnis .....	93
9	Anhang.....	100

**Symbolverzeichnis**

A	Konstante im Legendre Polynom
B	zweiter Virialkoeffizient
c	Formfaktor der ESD-Zustandsgleichung im repulsiven Term
C <sub>ij</sub>	Wechselwirkungsparameter der NRTL- bzw. UNIQUAC-Gleichung
d	durchschnittlicher temperaturabhängiger Segmentdurchmesser
f	Fugazität
g	radiale Verteilungsfunktion
g	Wechselwirkungsenergie in der NRTL-Gleichung
G	freie Enthalpie
H	Enthalpie
I <sub>1</sub> , I <sub>2</sub>	Abkürzungen für Integrale im Dispersionsterm erster- bzw. zweiter Ordnung
k	Boltzmannkonstante, $k = 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
k <sub>ij</sub>	Wechselwirkungsparameter der ESD- bzw. PC-SAFT-Zustandsgleichungen
k <sub>1,2,3</sub>	Parameter der ESD-Zustandsgleichung im attraktiven Term
L	Konstante im Legendre Polynom
m	Segmentzahl
$\bar{m}$	mittlere Segmentzahl, $\bar{m} = \sum_i x_i m_i$
M	molare Masse
n	Molzahl
N <sub>AV</sub>	Avogadro Konstante, $N_{AV} = 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
P	Druck
q	relative van der Waals'sche Oberfläche der reinen Komponente der UNIQUAC-Gleichung

q	Formfaktor der ESD-Zustandsgleichung im attraktiven Term, $q = 1+k_3(c-1)$
r	relatives van der Waals'sches Volumen der reinen Komponente der UNIQUAC-Gleichung
R	Universelle Gaskonstante, $R = 8,3144 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Temperatur
u	Wechselwirkungsparameter der UNIQUAC-Gleichung
$v^*$	Größenparameter der ESD-Zustandsgleichung
V	Volumen
x	Molenbruch (Konzentrationsmaß in der flüssigen Phase)
$X^{Ai}$	Anteil der Moleküle i, deren Bindungsstelle A nicht gebundenen ist
y	Molenbruch (Konzentrationsmaß in der gasförmigen Phase)
$z_m$	Parameter der ESD-Zustandsgleichung im attraktiven Term
Z	Kompressibilitätsfaktor

### Griechische Symbole

$\alpha$	„nonrandomness“ – Parameter der NRTL-Gleichung
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient
$\Delta^{AiBj}$	Assoziationsstärke zwischen Bindungsstelle A des Moleküls i und der Bindungsstelle B des Moleküls j
$\Delta_v H$	Verdampfungsenthalpie
$\varepsilon$	Potenzialtiefe der dispersiven Anziehung
$\varepsilon^{AiBj}$	Potenzialtiefe der Assoziation zwischen Bindungsstelle A des Moleküls i und der Bindungsstelle B des Moleküls j
$\eta$	reduzierte Dichte
$\kappa^{AiBj}$	Wechselwirkungsvolumen der Assoziation zwischen Bindungsstelle A des Moleküls i und der Bindungsstelle B des Moleküls j
$\mu$	chemisches Potenzial

$\Pi$	Wichtungsfaktor der Zielfunktion der Parameteranpassung
$\rho$	Dichte
$\sigma$	temperaturabhängiger Segmentdurchmesser
$\tau$	Modellparameter der NRTL- bzw. UNIQUAC-Gleichung
$\phi$	Fugazitätskoeffizient
$\Phi$	Oberflächenbruch der UNIQUAC-Gleichung
$\psi$	Volumenbruch der UNIQUAC-Gleichung

### Indizes Hochgestellt

E	Exzessgröße
0	Referenzzustand
l	flüssige Phase
v	gasförmige Phase
sat	Sättigungszustand
C	kombinatorischer Term der UNIQUAC-Gleichung
R	residualer Term der UNIQUAC-Gleichung
rep	repulsiver Term der ESD-Zustandsgleichung
att	attraktiver Term der ESD-Zustandsgleichung
assoc	Assoziationsterm in der ESD-EoS bzw. der PC-SAFT
hc	Harte Kette – System
hs	Harte Kugel – System
disp	Dispersionsterm der PC-SAFT-Zustandsgleichung
$\infty$	Wert bei unendlicher Verdünnung

**Abkürzungen**

calcd	berechnet
ESD	Elliott-Suereh-Donohue (Zustandsgleichung)
EoS	Equation of State
exptl	experimentell
LLE	Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht
LLLE	Flüssig-Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht
NRTL	Non - Random Two Liquid (Modell)
PC-SAFT	Perturbed-Chain-Statistical Associating Fluid Theory
UNIQUAC	Universal Quasi Chemical (Modell)
VLE	Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewicht

## Abstract

The knowledge of phase equilibrium is essential for the planning and realisation of separation processes in chemical engineering.

In this work an equipment for measurement of precise isothermal vapour–liquid equilibria (VLE) using the dynamic method was developed.

The pool of experimental data for cyclohexylamine was extended significantly. Isothermal VLE were measured in 3 binary and 4 ternary systems, liquid-liquid equilibria (LLE) were measured in 4 ternary systems and in one quaternary system, in each case for two temperatures, whereas in 2 ternary systems and in the quaternary system even liquid-liquid-liquid equilibria (LLLE) occur. Furthermore, activity coefficients at infinite dilution in 4 binary systems and excess molar volumes in 7 binary systems have been estimated.

Binary VLE and LLE data of the components water, octane, cyclohexylamine and aniline of this work and data from literature were fitted with the activity coefficient models NRTL and UNIQUAC, as well as with the equations of state Elliott-Suresh-Donohue (ESD) and Perturbed-Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) which contain both a term to consider explicit hydrogen bonds. In addition, the predictive capabilities of the equations of state (EoS) were investigated. With parameters obtained by simultaneous fitting of VLE and, if available, LLE data similar results with the models NRTL and UNIQUAC could be obtained. Each time the deviations for the vapour pressure were lower than 3 % and lower than 2 % in vapour phase composition. The deviations, in three out of the six systems for vapour pressure and vapour phase composition, were larger with the ESD-EoS than with the activity coefficient models. NRTL, UNIQUAC and ESD delivered similar results with the simultaneously fitted parameters for the LLE, whereas the deviations were lower than 5 %. Comparable results were delivered by the ESD-EoS and PC-SAFT for the fitting and the prediction in the investigated binary systems. Also a fitting for NRTL, UNIQUAC and ESD was carried out, but only to one data set. The intention was to show the effect of parameterization on prediction in ternary systems.

Predictions were made for VLE and LLE in ternary systems of the above mentioned components, solely with interaction parameters fitted to binary data. For the models NRTL, UNIQUAC und ESD predictions of simultaneously and separately fitted parameters are presented. It is shown that with parameters simultaneously fitted to several

data sets significantly better results could be obtained compared to the parameters separately fitted to a single data set. Additionally, for the equations of state ESD and PC-SAFT predictions for the LL(L)E in ternary systems are compared, but here only with separately fitted parameters.

For three out of the four investigated ternary systems a too large miscibility gap is calculated with the models NRTL, UNIQUAC and ESD. In the system water+octane+aniline good results could be obtained for the prediction of the LLLE.

In summary the equations of state deliver similar results. In the systems water+octane+CHA and octane+CHA+aniline also too large two phase regions were delivered. Better predictions could be obtained in the systems water+octane+aniline and water+CHA+aniline.

The forecasts of the VLE in the ternary systems are good with the simultaneously fitted parameters. The deviations for the vapour phase compositions are as for the vapour pressures under 6 %. Larger deviations occur for the system water+octane+aniline only.

As evaluation result for the thermodynamic models can be mentioned that the activity coefficient models NRTL and UNIQUAC deliver somewhat better results for the fitting of the binary data than the equations of state ESD and PC-SAFT however, with a larger number of adjustable parameters. The prediction of the VLE is satisfactorily in the ternary systems and with similar quality of all considered models. Larger deviations occur for the prediction of the LL(L)E in the ternary systems. The results of the ESD-EoS were, with one exception, each time better than those of the activity coefficient models. There is no significant difference between the prediction of the ternary systems for the ESD-EoS and the PC-SAFT.

## 1 Einleitung und Zielstellung

Für die Herstellung verschiedener chemischer Produkte werden thermische Trennverfahren wie Extraktion, Destillation, Kristallisation und Absorption angewendet, die für die Reinigung von Einsatzstoffen und Abtrennung von Zielprodukten benötigt werden. Diese Verfahren stellen einen Großteil der Kosten eines Produktionsverfahrens dar. Um die entsprechenden verfahrenstechnischen Anlagen wirtschaftlich auslegen und betreiben zu können, sind genaue Kenntnisse über Phasengleichgewichtsdaten notwendig.

Die Ermittlung experimenteller Daten ist jedoch sehr kostenintensiv. Es besteht daher aufgrund der Vielzahl an Stoffen bzw. Gemischen und der im speziellen Fall oft fehlenden Informationen die unveränderte Aufgabe, in der verfahrenstechnischen Grundlagenforschung die experimentelle Datenbasis zu erweitern und die Berechnungsmodelle zu verbessern sowie ihre Anwendbarkeit zu prüfen. Dohrn und Pfohl [2002] zeigen z. B., dass es zu Fehlinvestitionen in Höhe von mehreren Millionen Euro kommen kann, wenn bei Destillationsverfahren mit fehlerhaften Phasengleichgewichtsdaten und/oder schlechter Modellierung gearbeitet wird.

Speziell Mischungen, die stark polare oder assoziierende Komponenten enthalten, zeigen oft ein komplexes Phasengleichgewichtsverhalten und stellen für vorhandene Berechnungsmodelle eine Herausforderung dar. In der Praxis werden für diese Problemstellungen Aktivitätskoeffizientenmodelle, aber auch Zustandsgleichungen, die zusätzlich zu den physikalischen auch chemische Wechselwirkungen explizit berücksichtigen, eingesetzt. Besonders bei der Vorausberechnung von ternären oder höheren Mischungen basierend auf an binären Phasengleichgewichtsdaten angepassten Parametern ergeben sich oft Schwierigkeiten, so dass im Nachhinein erneut an den binären Parametern gearbeitet werden muss. Damit ist der Begriff Vorausberechnung in Frage zu stellen und bei nicht vorhandenen Informationen in höheren Systemen können Fehlentscheidungen bei der Anlagenauslegung getroffen werden. Die hier verwendeten Zustandsgleichungen besitzen aufgrund ihrer rigorosen Herleitung aus der statistischen Thermodynamik, im Gegensatz zu den Aktivitätskoeffizientenmodellen eine allgemeine Voraussagefähigkeit, besonders für binäre Systeme. Aber auch die Zustandsgleichungen benötigen für ternäre Systeme angepasste Wechselwirkungsparameter, um gute Ergebnisse zu erzielen.

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, eine Messanordnung für die Bestimmung von Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichten zu modernisieren. Die bestehende Anlage wird von einem Prozessrechner gesteuert, der den Anforderungen schnell und komfortabel Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichte (VLE - Vapor-Liquid Equilibria) zu bestimmen, nicht mehr gerecht wird. Außerdem wird der Druck über Magnetventile mit zu langen Schaltzeiten eingeregelt, so dass auch hierdurch die Messzeit verlängert wird. Deshalb soll der Messstand mit neuen Regel- und Messeinheiten ausgestattet werden, und es ist eine Software für isotherme Arbeitsweise zu entwickeln.

Es besteht die Aufgabe, in Systemen aus Wasser, n-Oktan, Cyclohexylamin und Anilin Flüssig-Flüssig- (LLE - Liquid-Liquid Equilibria) und Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte zu bestimmen. Um zusätzliche Informationen über die Wechselwirkungen in diesen Systemen zu erhalten, sollen außerdem Grenzaktivitätskoeffizienten und Exzessvolumina gemessen werden. Ein weiteres Ziel ist die Validierung thermodynamischer Modelle. Es ist zu prüfen, ob die Aktivitätskoeffizientenmodelle NRTL bzw. UNIQUAC und die Zustandsgleichungen ESD bzw. PC-SAFT in der Lage sind, Phasengleichgewichte in Multikomponentensystemen mit polaren und assoziierenden Komponenten zu berechnen. Dafür sollen an experimentellen binären Daten simultan Parameter angepasst werden. LLE- und VLE-Daten werden dabei gemeinsam betrachtet, um allgemeingültige Parameter zu erhalten, welche Vorausberechnungen von LLE und VLE in ternären und höheren Systemen ermöglichen. Parallel werden Parameter an nur einem Datensatz separat angepasst. Ein Vergleich der Vorausberechnungsergebnisse zwischen simultaner und separater Anpassung soll den Effekt der Parameterisierung zeigen.

n-Oktan repräsentiert in dieser Arbeit einen klassischen Kohlenwasserstoff der Petrochemie. Anilin ist eine Schlüsselkomponente der aromatischen Chemie, aus der viele Folgeprodukte wie Isocyanate, Farbstoffe, Pharmazeutika, Pestizide und das ebenfalls hier verwendete Cyclohexylamin hergestellt werden. Cyclohexylamin wird bei der Cyclamatherstellung, als Vulkanisierungsbeschleuniger sowie als Korrosionsschutzmittel eingesetzt [Ullmann's Enzyklopädie 2005].

Die Ergebnisse der Modellierung mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung wurden während eines Forschungsaufenthaltes an Dänemarks Technischer Universität in Lyngby erhalten. Das Projekt „Vergleich zweier Assoziationsmodelle ESD und PC-SAFT“ wurde von Prof. Georgios Kontogeorgis und Prof. Nicolas von Solms betreut.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Thermodynamische Grundlagen der Modellierung von Flüssigkeit-Dampf- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten

#### 2.1.1 Phasengleichgewichtsbeziehungen

Ein Phasengleichgewicht ist als Endzustand eines geschlossenen Systems, bezogen auf Ströme von Masse, Arbeit und Wärme anzusehen. Er ist nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik durch ein Maximum der Entropie gekennzeichnet, während die Entropie umgekehrt für reine Phasen als Zustand mit hoher Ordnung ein Minimum aufweist. Der Gleichgewichtszustand kann durch Gleichheit der Drücke  $P$ , der Temperaturen  $T$  und der chemischen Potentiale  $\mu$  in den Phasen  $\phi$  charakterisiert werden. Für ein System aus  $K$  Komponenten, das in den Phasen  $\phi = 1 \dots \pi$  vorliegt, gilt

$$T^I = T^{II} = \dots = T^\pi \quad (2.1)$$

$$P^I = P^{II} = \dots = P^\pi \quad (2.2)$$

$$\mu_i^I = \mu_i^{II} = \dots = \mu_i^\pi \quad \forall i = 1 \dots K \quad (2.3)$$

Damit sind die Bedingungen für ein thermisches, mechanisches und stoffliches Gleichgewicht gegeben.

Das chemische Potential lässt sich über die Fugazität beschreiben.

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (2.4)$$

Die Fugazität, die den Einfluss des Druckes und der Wechselwirkungen auf das chemische Potential beschreibt, kann bei Wahl von gleichen Standardzuständen mit Gl. (2.3) und unter Verwendung von Gl. (2.4) auch als Isofugazitätskriterium Gl. (2.5) geschrieben werden.

$$f_i^I = f_i^{II} = \dots = f_i^\pi \quad \forall i = 1 \dots K \quad (2.5)$$

#### 2.1.2 Berechnung von Fluid-Gleichgewichten

Für Aktivitätskoeffizientenmodelle oder Zustandsgleichungen werden unterschiedliche Ansätze für die Phasengleichgewichtsberechnungen gewählt. Bei VLE-Berechnungen

mit Aktivitätskoeffizientenmodellen (Gl. (2.6)) wird das reale Verhalten der flüssigen Phase mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten berechnet und das der Dampfphase unter Verwendung von Fugazitätskoeffizienten. Jedoch kann die Dampfphase bei geringen Drücken ( $< 500$  kPa) [Dohrn 1994] und bei Komponenten, die in der Gasphase nicht assoziieren, als ideal angesehen und damit der Fugazitätskoeffizient zu Eins gesetzt werden. Als Standardfugazität  $f_i^0$  wurde in dieser Arbeit die Fugazität der reinen Flüssigkeit bei Systemdruck und Systemtemperatur verwendet. Für Zustandsgleichungen werden für Flüssigkeit und Dampf Fugazitätskoeffizienten verwendet (Gl. (2.7)).

$$x_i \gamma_i f_i^0 = y_i \phi_i P \quad (2.6)$$

$$x_i \phi_i^l = y_i \phi_i^v \quad (2.7)$$

Zwei oder mehrere flüssige Phasen entstehen aufgrund hoher Werte der Aktivitätskoeffizienten, gleichbedeutend mit stark positiver Abweichung vom Raoult'schen Gesetz [Gmehling 1992]. Die Berechnung von LLE erfolgt für Aktivitätskoeffizientenmodelle bei Wahl gleicher Standardzustände mit Gl. (2.8). Für Zustandsgleichungen werden wie bei den Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichten statt Aktivitätskoeffizienten Fugazitätskoeffizienten verwendet (Gl. (2.9)).

$$(x_i \gamma_i)^I = (x_i \gamma_i)^{II} \quad (2.8)$$

$$(x_i \phi_i)^I = (x_i \phi_i)^{II} \quad (2.9)$$

Zwischen dem Aktivitätskoeffizient und der freien Exzessenthalpie gilt folgender Zusammenhang.

$$RT \ln \gamma_i = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \quad (2.10)$$

### 2.1.3 Konsistenztest

Wenn ein binäres VLE redundant mit Druck, Temperatur, Flüssig- und Dampfphasenzusammensetzung bestimmt worden ist, kann die zusätzlich vorhandene Information verwendet werden, um über die Gibbs-Duhem-Gleichung die thermodynamische Konsistenz der Daten zu prüfen. Das totale Differential der freien Exzessenthalpie ist

$$dG^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left( \frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} dn_i . \quad (2.11)$$

Die allgemeine Form der Gibbs-Duhem-Gleichung für ein binäres Gemisch ergibt sich dann indem die Gleichung durch  $RT$  geteilt und der Übergang zu molaren Größen vollzogen wird:

$$\frac{V^E}{RT} dP - \frac{H^E}{RT^2} dT + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (2.12)$$

Je nach Messart (isotherm, isobar) entfällt jeweils ein Term. Für den in dieser Arbeit betrachteten Druckbereich kann die Änderung des Exzessvolumens mit dem Druck vernachlässigt werden. Jedoch sollte die Exzessenthalpie berücksichtigt werden. Für den isothermen Fall vereinfacht sich Gl. (2.12) auf den letzten Term. Nach Integration über den gesamten Konzentrationsbereich ergibt die erhaltene Gleichung den Redlich-Kister-Flächentest.

Christiansen und Fredenslund [1975] haben einen Konsistenztest vorgeschlagen, bei dem die freie Exzessenthalpie an ein erweitertes Legendre-Polynom angepasst wird.

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= x_i (1 - x_i) \sum_i^n A_k L_k(x_i) \\ L_k(x_i) &= \frac{(2k-1)(2x_i-1)L_{k-1}(x_i) - (k-1)L_{k-2}(x_i)}{k} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Durch Minimierung der quadratischen Abweichung im Druck können die Koeffizienten des Legendre-Polynoms bestimmt werden.

$$P = \sum_1^2 x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.14)$$

Die Dampfzusammensetzung ergibt sich dann zu

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (2.15)$$

Christiansen und Fredenslund haben folgendes Konsistenzkriterium vorgeschlagen, welches später von Danner und Gess [1990] präzisiert wurde.

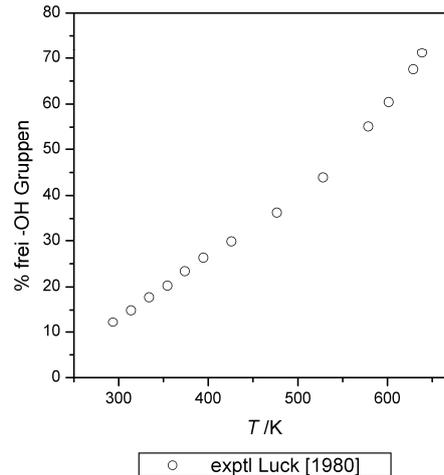
$$\left| y_i^{\text{calcd}} - y_i^{\text{exptl}} \right| \leq \Delta x_i + \Delta y_i \quad \text{nach Danner und Gess} \quad \left| y_i^{\text{calcd}} - y_i^{\text{exptl}} \right| \leq 0.01 \quad (2.16)$$

Alle hier gemessenen und in der Literatur gefundenen VLE-Daten wurden für diese Arbeit nach obiger Methode auf Konsistenz geprüft. Entsprechend wurden für die Datenregressionen in dieser Arbeit konsequent nur konsistente Daten verwendet.

## 2.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Von den hier untersuchten vier Komponenten sind drei in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Auf die durch diese besondere Art von Wechselwirkungen hervorgerufenen Eigenschaften sollen hier kurz eingegangen werden. Definiert werden Wasserstoffbrückenbindungen als stark gerichtete inter- bzw. intramolekulare Wechselwirkungen zwischen Elektronendonatorgruppen und Elektronenakzeptorgruppen. Die Bindungsenergie der Wasserstoffbrückenbindung wird bei Brinkley und Gupta [2001] für klassischer Donor-Akzeptor Wasserstoffbrücken mit  $\sim 30$  kJ/mol angegeben und für Wechselwirkungen mit einer  $\pi$ -Bindung mit  $\sim 10$  kJ/mol. Diese mit  $\sigma$ -Bindungen verglichen schwache Bindungsenergie führt zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerfall der Systeme aus Wasserstoffbrücken. Dieses Gleichgewicht ist von Temperatur, Druck sowie der analytischen Konzentration der Bindungspartner abhängig. Typische Stoffe, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, sind Wasser, Alkohole, Amine, Carbonsäuren, Thiole, Halogenkohlenwasserstoffe. Außerdem sind auch  $\pi$ -Bindungen [Brinkley und Gupta 2001] in der Lage, als Elektronendonatoren zu agieren.

Die Eigenschaften von reinen Stoffen mit Wasserstoffbrückenbindungen werden im Vergleich zu nicht assoziierenden Homomorphen verändert, z. B. die Schmelz- und Siedepunkte, der Dampfdrucke, die Verdampfungsenthalpie, die Viskosität, die Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit. Diese Veränderungen üben starken Einfluss auf das thermodynamische Verhalten von Mischungen aus. Besonders groß sind die Auswirkungen der Wasserstoffbrücken auf das Löslichkeitsverhalten von Mischungen, wie an Systemen dieser Arbeit gezeigt wird. Der Anteil der Wasserstoffbrücken nimmt mit steigender Temperatur, aufgrund der dadurch zunehmenden kinetischen Energie, ab. Die Temperaturabhängigkeit der Beständigkeit der Wasserstoffbrücken in Wasser wurde experimentell von Luck [1980] nachgewiesen. Er ermittelte spektroskopisch den Anteil an freien OH-Gruppen (Abb.2.1).



**Abb. 2.1: Spektroskopisch bestimmte Anteile der OH-Gruppen ohne Wasserstoffbrücke von Wasser in der gesättigten Flüssigkeit. [Luck 1980]**

Experimentelle Untersuchungsmethoden für Wasserstoffbrücken sind ausführlich z. B. bei Geisler und Seidel [1977] beschrieben.

### 2.3 Modelle

In dieser Arbeit wurde mit den weit verbreiteten Aktivitätskoeffizientenmodellen NRTL und UNIQUAC gearbeitet. Aufgrund ihrer relativen Einfachheit werden diese Modelle, obwohl sie schon 1968 und 1975 publiziert wurden, und es jetzt besser theoretisch begründete Modelle gibt, immer noch häufig angewendet.

Daneben kamen die Zustandsgleichungen ESD und die PC-SAFT zur Anwendung. Diese beiden Modelle repräsentieren den heutigen Trend der Berechnungsmethoden. Sie wurden auf der Basis statistischer Thermodynamik abgeleitet und besitzen auch für binäre Systeme eine Voraussagefähigkeit. Wie bei den Aktivitätskoeffizientenmodellen können Parameter an Phasengleichgewichtsdaten angepasst werden. Bei Zustandsgleichungen sind diese Parameter theoretisch interpretierbar und können Auskunft geben, wie gut die Theorie der Zustandsgleichung im Einzelfall für das binäre System ist. Der anpassbare Parameter  $k_{ij}$  ist in der Mischungsregel für die dispersive (ungerichtete) Anziehung enthalten.

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2.17)$$

Danach verringert ein positives  $k_{ij}$  die theoretische berechnete Potentialtiefe der dispersiven Anziehung zwischen Molekül  $i$  und  $j$ , hingegen vergrößert ein negatives  $k_{ij}$  diese.

### 2.3.1 Non-Random Two Liquids (NRTL)-Modell

Das NRTL-Modell wurde von Renon und Prausnitz [1968] veröffentlicht. Die Gleichung besitzt neben der Wechselwirkungsenergiendifferenz  $\Delta g$  einen „nonrandomness“-Parameter  $\alpha_{ij}$ , der die wechselwirkungsbedingte, nicht zufällige Verteilung der Moleküle in einer Mischung beschreibt. Die Modellgleichung hat folgende Form:

$$G^E = RT \sum_{j=1}^k x_j \frac{\sum_{i=1}^k x_i G_{ij} \tau_{ij}}{\sum_{i=1}^k x_i G_{ij}} \quad (2.18)$$

mit

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \text{ und } \tau_{ij} = \frac{(g_{ij} - g_{jj})}{RT} = \frac{C_{ij}}{T} \quad (2.19)$$

es gilt  $g_{ji} = g_{ij}$  und  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$

Von Renon und Prausnitz [1968] wurden für bestimmte Stoffklassen  $\alpha$ -Werte vorgeschlagen. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit,  $\alpha$  ebenfalls an Phasengleichgewichtsdaten anzupassen. In dieser Arbeit wurden nur konstante aber für unterschiedliche binäre Systeme verschiedene  $\alpha$ -Werte verwendet.

### 2.3.2 Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC)-Modell

Das UNIQUAC-Modell, vorgeschlagen von Abrams und Prausnitz [1975], berücksichtigt die lokale Zusammensetzung zurückgehend auf den quasichemischen Ansatz von Guggenheim [1952]. Die freie Exzessenthalpie ergibt sich nach der UNIQUAC-Gleichung aus einem kombinatorischen Term  $G_C^E$  und einem residualen Term  $G_R^E$ .

$$\frac{G^E}{RT} = \left( \frac{G^E}{RT} \right)^C + \left( \frac{G^E}{RT} \right)^R \quad (2.20)$$

Im kombinatorischen Beitrag werden Einflüsse durch Größe und Form des Moleküls berücksichtigt.

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^C = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\psi_i}{\Phi_i} \quad (2.21)$$

Für den Volumenanteil einer Komponente  $i$  gilt:

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.22)$$

Entsprechend kann für den Oberflächenanteil der Komponente  $i$  formuliert werden:

$$\psi_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.23)$$

Die Volumen- und Oberflächenparameter  $r_i$  und  $q_i$  wurden aus der DECHEMA Datenreihe [Sørensen und Arlt 1979] übernommen. Die Größe  $z$  stellt die Koordinationszahl des Gitters dar. Es wird der von Abrams und Prausnitz [1975] vorgeschlagenen Wert  $z = 10$  verwendet. Im residuellen Term werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen berücksichtigt.

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)^R = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_i \Psi_i \tau_{ij} \right) \quad \tau_{ii} = \tau_{jj} = 1 \quad (2.24)$$

Der binäre Parameter  $\tau_{ij}$  wird durch folgenden Zusammenhang beschrieben

$$\tau_{ij} = \exp \left[ - \frac{(u_{ij} - u_{jj})}{RT} \right] = \exp \left[ \frac{C_{ij}}{T} \right]. \quad (2.25)$$

### 2.3.3 Elliott-Suresh-Donohue (ESD)-Zustandsgleichung

Die Zustandsgleichung ESD wurde von Elliott et al. [1990] und Suresh und Elliott [1992] präsentiert. Neben den Termen für repulsive und attraktive Wechselwirkungen ist auch ein Assoziationsterm, der chemische Interaktionen berücksichtigt, enthalten

$$Z = 1 + Z^{rep} + Z^{att} + Z^{assoc} = \frac{4c\eta}{1-1,9\eta} + \frac{z_m q \eta Y}{1+k_1 \eta Y} + \frac{-1-X^{Ai}}{1-1,9\eta_0} \quad (2.26)$$

wobei  $c$  ein Formfaktor im repulsiven Term (Reinstoffparameter der ESD-EoS (Equation of State)),  $\eta$  die reduzierte Dichte,  $z_m$  und  $k_1$  Konstanten der Zustandsgleichung,  $q$  ein Formfaktor im attraktiven Term und  $Y$  ein Energieparameter ist.

$$\eta \equiv \frac{nv^*}{V} \quad (2.27)$$

$$Y \equiv \exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - k_2 \quad (2.28)$$

Für den Zusammenhang der Formfaktoren des repulsiven Beitrages  $c$  und des attraktiven Beitrages  $q$  wurde folgende Form gefunden

$$q = 1 + k_3(c - 1) \quad (2.29)$$

In Gleichung (2.29) ist zu erkennen, dass die Abweichung vom Sphärischen (sphärisch = 1) im attraktiven Term durch den Faktor  $k_3$  berücksichtigt wird. Dieser wurde durch Analyse von Dampfdruckdaten bestimmt.

Es wird die klassische van der Waals „Ein-Fluid“ Mischungsregel verwendet.

$$(cv^*)_{ij} \equiv \frac{(c_i v_j^* + c_j v_i^*)}{2} \quad \text{Mischungsregel des Größenparameters } v^* \quad (2.30)$$

*im repulsiven Term*

$$(qv^*)_{ij} \equiv \frac{(q_i v_j^* + q_j v_i^*)}{2} \quad \text{Mischungsregel des Größenparameters } v^* \quad (2.31)$$

*im attraktiven Term*

$$\varepsilon_{ij} \equiv (\varepsilon_{ii} \varepsilon_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad \text{Mischungsregel der Potentialtiefe } \varepsilon \quad (2.17)$$

$(k_{ij} - \text{anpassbarer Parameter})$

Die ESD-EoS hat für nicht assoziierende Komponenten drei Reinstoffparameter: den Formparameter  $c$  im repulsiven Term, den Größenparameter  $v^*$  und die Potentialtiefe  $\varepsilon$  der dispersiven (ungerichteten) Anziehung. Da neben dem Größenparameter  $v^*$ , den man auch als Volumenparameter bezeichnen könnte, auch ein Formparameter in die Gleichung eingeht, wird der Durchmesser des Moleküls nicht einfach vergrößert, wie bei van der Waals-Typ-Zustandsgleichungen. Damit wird besonders bei komplexen Molekülen aber auch bei langkettigen Kohlenwasserstoffen eine physikalisch bessere Annäherung erhalten. Für nicht-assoziierende Komponenten ist die ESD-EoS kubisch. Es besteht die Möglichkeit, den  $k_{ij}$ -Parameter (2.17) an Phasengleichgewichtsdaten anzupassen, um von der Theorie der Zustandsgleichung nicht berücksichtigte Effekte bes-

ser zu beschreiben. Die im Assoziationsterm verwendete Größe  $X^{Ai}$  aus der „thermodynamic perturbation theory“-TPT von Wertheim [1984a,b und 1986a,b] folgt zu

$$X^{Ai} = \frac{1}{1 + N_{AV} \sum \rho_o X^{Bi} \Delta^{AiBj}} \quad (2.32)$$

mit

$$\rho_o \Delta^{AiBj} = \frac{\eta_0}{1 - 1,9\eta_0} \frac{\left[ \exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{RT}\right) \right] \kappa^{AiBj}}{v^*} \quad (2.33)$$

$X^{Ai}$  ist der Anteil der Moleküle  $i$ , welche an Seite  $A$  nicht gebunden sind. Hier werden zwei weitere Reinstoffparameter eingeführt, die Potentialtiefe  $\varepsilon^{AiBj}$  der Assoziation und das Wechselwirkungsvolumen  $\kappa^{AiBj}$  der Assoziation. Diese beiden Parameter sind ebenso in der PC-SAFT Zustandsgleichung vorhanden, da dieselbe Theorie für den Assoziationsterm verwendet wird. Für Modellierung und Vorausberechnung von Systemen mit mehreren assoziierenden Komponenten ist eine Mischungsregel für die Assoziationsstärke  $\Delta^{AiBj}$  erforderlich. Suresh und Elliott [1992] brachten dafür folgenden Vorschlag, weshalb diese Gleichung allgemein als „Elliott-Regel“ bezeichnet wird.

$$\Delta^{AiBj} = \sqrt{\Delta^{AiBi} \Delta^{AjBj}} \quad (2.34)$$

Es wird dabei die Annahme getroffen, dass z. B. die Assoziationsstärke im System CHA + Wasser zwischen O-H $\cdots$ N Bindungen und N-H $\cdots$ O Bindungen gleich ist. Dies ist zwar nur eine grobe Annäherung, aber die Mischungsregel wurde schon erfolgreich von anderen Autoren für z. B. Amine + Alkohol Systeme [Kaarsholm et al. 2005] und Glykol + Wasser Systeme [Folas et al. 2005] angewendet.

Für weiterführende Informationen wird auf Elliott et al. [1990] sowie Suresh und Elliott [1992] verwiesen.

### 2.3.4 Perturbed-Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT)

Die PC-SAFT-Zustandsgleichung wurde von Gross und Sadowski [2001 und 2002] veröffentlicht und ist eine erfolgreiche Weiterentwicklung der SAFT. Diese ursprünglich von Chapman et al. [1988] entwickelte Gleichung wird meist in ihrer bekanntesten Version von Huang und Radosz [1990] verwendet. In der PC-SAFT ist die Kettenform

der Moleküle im Gegensatz zur Version von Huang und Radosz auch im Term für die anziehenden Wechselwirkungen berücksichtigt. PC-SAFT ist eine nicht-kubische Zustandsgleichung. Die Modellvorstellung besagt, dass die Moleküle aus einer Anzahl an Segmenten  $m$  bestehen, welche einen Segmentdurchmesser  $\sigma$  besitzen, beides Reinstoffparameter der Zustandsgleichung. Die Gleichung in Beiträgen des Kompressibilitätsfaktors  $Z$  formuliert ist:

$$Z = 1 + Z^{hc} + Z^{disp} + Z^{assoc} \quad (2.35)$$

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum x_i (m_i - 1) \rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (2.36)$$

Der hard-sphere chain Term setzt sich dabei aus Beiträgen für hard-spheres und hard-chaines zusammen, wobei  $\bar{m}$  die durchschnittliche Segmentanzahl pro Kette und  $g_{ii}^{hs}$  die radiale Verteilungsfunktion eines Referenzfluids aus hard-spheres ist

$$Z^{disp} = -2\pi\rho \frac{\partial(\eta I_1)}{\partial \eta} \frac{1}{m^2 \varepsilon \sigma^3} - \pi\rho\bar{m} \left[ C_1 \frac{\partial(\eta I_2)}{\partial \eta} + C_2 \eta I_2 \right] \frac{1}{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} \quad (2.37)$$

Außerdem ist ein Term für dispersive Wechselwirkung vorhanden. Hierin sind die Reinstoffparameter Potentialtiefe  $\varepsilon$  der dispersiven Anziehung und Segmentdurchmesser  $\sigma$  enthalten. Der Beitrag für die Assoziation benötigt für die Berechnung von  $X^{Ai}$  (siehe Gl. 2.32) wiederum die Reinstoffparameter  $\varepsilon^{AiBj}$  und  $\kappa^{AiBj}$ .

$$Z^{assoc} = \rho \sum \left[ \frac{1}{X^A} - \frac{1}{2} \right] \frac{\partial X^A}{\partial \rho} \quad (2.38)$$

$$\Delta^{AiBj} = g_{ij}(\sigma_{ij}) \kappa^{AiBj} \sigma_{ij}^3 \left( \exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{kT}\right) - 1 \right) \quad (2.39)$$

In dieser Arbeit wurden mit einer vereinfachten PC-SAFT-Version von von Solms et al. [2003] gearbeitet. Da in einer Mischung die Segmentdurchmesser der Komponenten häufig sehr ähnlich sind, wird von von Solms et al. ein durchschnittlicher Segmentdurchmesser angenommen. Die Terme für  $Z^{disp}$  und  $Z^{assoc}$  werden wie bei der originalen PC-SAFT-Zustandsgleichung verwendet. Zwei Modifikationen wurden für die Vereinfachung vorgenommen, die nur den hard-sphere chain Term beeinflussen. Diese machen die Berechnungen der Ableitungen in Phasengleichgewichtsberechnungen wesentlich einfacher. Für die erste Modifikation wird definiert, dass  $\eta \equiv \zeta_3$  wobei  $\eta = \pi\rho d^3 / 6 \sum x_i m_i$  ist. Der durchschnittliche Segmentdurchmesser  $d$  wird durch folgenden Ausdruck beschrieben

$$d = \left( \frac{\sum_i x_i m_i d_i^3}{\sum_i x_i m_i} \right)^{1/3} \quad (2.40)$$

Damit wird ein einfacher Ausdruck für die radiale Verteilungsfunktion  $g^{hs}$  erhalten.

$$g^{hs}(d^+) = \frac{1 - \eta/2}{(1 - \eta)^3} \quad (2.41)$$

Unter Verwendung von Gl. (2.41) reduziert sich der hard-sphere Term zu

$$Z^{hs} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (2.42)$$

Wiederum wird die van der Waals „Ein-Fluid“ Mischungsregel verwendet.

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (2.17)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.43)$$

Auch für die PC-SAFT wurde die „Elliott Regel“ (2.34) für Systeme, in denen Kreuzassoziation zu berücksichtigen ist, verwendet.

Es wird auf die Originalliteratur von Chapman et al. [1988], Huang und Radosz [1990], Gross und Sadowski [2001 und 2002] und von Solms et al. [2003] für weiterführenden Informationen verwiesen.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Substanzen

Für die Messungen der Phasengleichgewichte, Grenzaktivitätskoeffizienten und Exzessvolumina kamen die Substanzen n-Heptan, n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, n-Undekan, Toluol, Ethylbenzol, Cyclohexylamin, Anilin und Wasser zum Einsatz. In Tab. 3.1 werden die Reinheiten der verwendeten Substanzen durch den Vergleich von experimentellen und in der Literatur aufgeführten Dichten und Brechungsindizes bewertet. Zusätzlich sind die gaschromatographischen Reinheiten angegeben.

**Tab. 3.1: Reinheiten der Substanzen und Vergleich von experimentellen Brechungsindizes  $n_D$ , und Dichten  $\rho$ , reiner Substanzen mit Literaturwerten [Lide und Frederike 2004].**

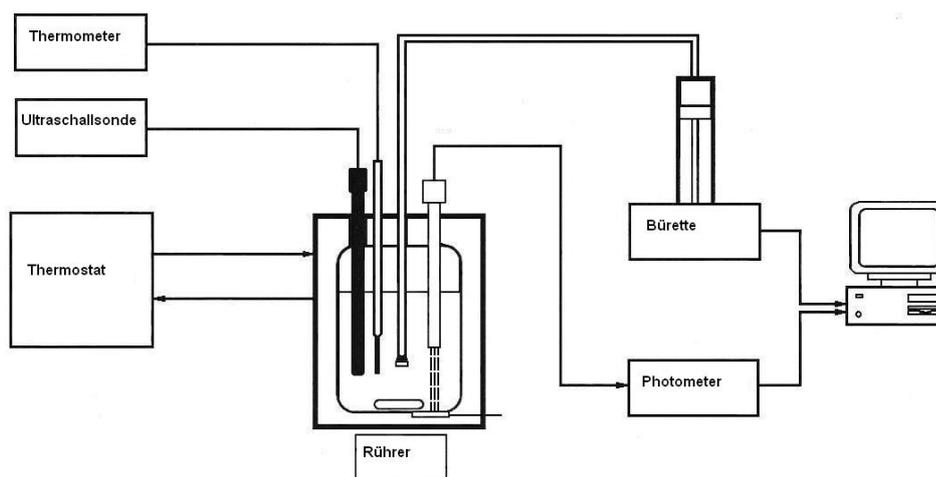
Substanz	Reinheit der Substanzen / %		$T / K$	$n_D$		$\rho / g \cdot cm^{-3}$	
	Hersteller	GC		exptl	lit	exptl	lit
n-Heptan	> 99,0	99,5	298,15	1,3853	1,3855	0,67943	0,6795
n-Oktan	> 99,0	99,9	298,15	1,3946	1,3944	0,69849	0,6986
n-Nonan	99,0	99,8	293,15	1,4055	1,4058	0,71913	0,7192
n-Dekan	> 99 +	99,7	298,15	1,4092	1,4090	0,72655	0,7266
n-Undekan	> 99,8	99,8	293,15	1,4162	1,4164	0,74011	0,7402
Toluol	p. a.	99,8	293,15	1,4960	1,4961	0,86678	0,8668
Ethylbenzol	99,8	99,7	293,15	1,4960	1,4959	-	-
			298,15	-	-	0,86259	0,8626
Anilin	p. a.	99,5	293,15	1,5862	1,5863	1,02172	1,0217
Cyclohexylamin	p. a.	99,9	288,15	1,4624	1,4625	-	-
			303,15	-	-	0,85777	0,85820 <sup>a)</sup>
Wasser	-	-	293,15	1,3336	1,3336	0,99816	0,9982

<sup>a)</sup>Timmermanns [1965]

n-Heptan wurde von Fisher Scientific Ltd., Großbritannien bezogen. n-Oktan, n-Nonan, n-Dekan, Toluol, Ethylbenzol, Cyclohexylamin und Anilin wurden bei Acros Organics, Belgien erworben. Es erfolgte keine zusätzliche Reinigung, da die gaschromatographisch bestimmten Reinheiten, wie in Tab. 3.1, angegeben jeweils über 99,5 % betragen. n-Undekan ist ein Produkt des Petrolchemischen Kombines Schwedt, Deutschland, mit angegebener Reinheit  $> 98\%$  und wurde zur weiteren Reinigung destilliert. Es wurde durch Ionentauscher entionisiertes Wasser für die Experimente verwendet. Die Restleitfähigkeit betrug  $0,07\text{ mS/cm}$ .

### 3.2 Bestimmung der Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte

Die Vermessung der Binodalen in den ternären Systemen und der Binodalflächen in dem quarternären System erfolgte über die synthetische Methode als Trübungstiteration. Dabei wird der Effekt ausgenutzt, dass eine entstehende zweite Phase in einer Lösung in Form feinsten Tröpfchen auftritt und dadurch das Gemisch trüb wird. Dafür wurde eine Anlage, wie in Abb. 3.1 verwendet, die aus einer temperierbaren Glaszelle, Thermostat (Genauigkeit  $0,1\text{ K}$ ), Titrierapparat (Titrando 808, Deutsche Metrohm GmbH & Co.), Ultraschallsonde (Sonopuls HD 2070, Bandelin electronic), Photometer mit Sonde (Photometer 662, Deutsche Metrohm GmbH & Co.) und einem PC besteht.

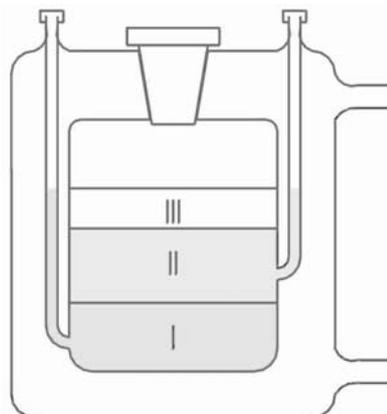


**Abb. 3.1: Schematischer Aufbau einer Trübungstiteration für die Bestimmung von LLE.**

Zu Beginn einer Messung wird ein definiertes homogenes Gemisch in die Messzelle gegeben, die Genauigkeit der Einwaage der Mischung beträgt  $\pm 0,5\text{ mg}$ . Die Zugabe einer weiteren Komponente erfolgte mit einer Präzision von  $\pm 0,02\text{ ml}$  mittels des Tit-

rierapparates. Die Durchmischung wird durch einen Magnetrührer gewährleistet. In einigen Fällen bilden sich von der zugegebenen Komponente Tropfen, die sich am Boden absetzen und nur langsam lösen. Hier wurde die Ultraschallsonde mit geringer Leistung eingesetzt, um die Tropfen zu zerteilen und den Mischvorgang zu beschleunigen. Eine Photosonde mit Photometer misst den, über einen Spiegel im Boden der Zelle, reflektierten Lichtstrom der Lösung. Damit wird deren Trübung, das Entstehen einer zweiten Phase, registriert. Die Gleichgewichtszusammensetzung der flüssigen Phasen kann mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,003$  mol/mol angegeben werden.

Basierend auf der analytischen Methode wurden Konnoden sowie die Zusammensetzung von drei koexistierenden Phasen bestimmt. Die Komponenten wurden in eine temperierbare Glaszelle gegeben und konsequent mindestens 4 Stunden gerührt. Nach weiteren 24 Stunden Gleichgewichtseinstellung wurden Proben entnommen.



**Abb. 3.2: Glaszelle für die Bestimmung von koexistierenden flüssigen Phasen.**

Die verwendete Messzelle, dargestellt in Abb. 3.2, zeichnet sich durch in den Doppelmantel eingelassene Glasrohre aus, durch welche Proben der unterschiedlichen Phasen entnommen werden können, ohne mit anderen Phasen in Kontakt zu kommen. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen erfolgte für die organische Phase durch Gaschromatographie (GC) oder im Falle von Cyclohexylamin durch potentiometrische Titration (716 DMS Titrino, Deutsche Metrohm, Filderstadt). Der Wassergehalt wurde mit der Titrationsmethode nach Karl Fischer bestimmt (787 KF Titrino, Deutsche Metrohm, Filderstadt). Die Genauigkeit der GC-Bestimmung der organischen Phase ist  $\pm 0,005$  mol/mol und der Potentiometrischen Titration 0,5 % des gemessenen Wertes. Die Abweichungen der Karl-Fischer-Titration sind 1 % des Messwertes. Detailliertere Angaben zur Analytik sind im Abschnitt 3.6 angegeben.

### 3.3 Bestimmung der Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte

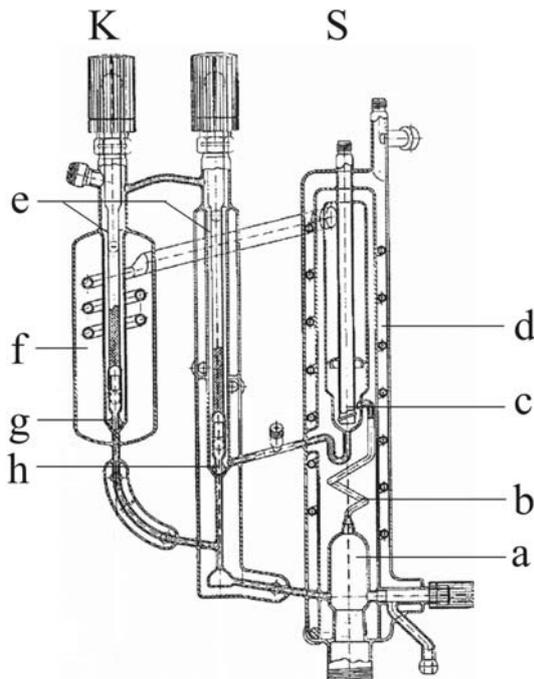
Eine Aufgabe im Rahmen dieser Arbeit war es, eine Anlage für die Bestimmung von Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichten (dynamische Methode) zu modernisieren. Die Anlage sollte mit neuen Regel- und Messeinheiten ausgestattet werden. Eine Software speziell für den isothermen Regelungsfall war zu entwickeln.

#### 3.3.1 VLE-Messtand

Die Anlage wurde mit einem Multimeter (2700, Keithley Instruments) und einem Präzisions-Druckregler (DPI 520, Druck Messtechnik GmbH) neu ausgestattet. Weiterhin besteht die Anlage aus einem Druckfühler (690 Q, MKS Instruments Deutschland GmbH) mit Signal-Konditionierer (270 D, MKS Instruments Deutschland GmbH), einem Pt-100 Widerstandsthermometer und einem PC.

Den Kern der Anlage stellt eine modifizierte Umlaufapparatur nach Röck und Sieg dar (QVF NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH, siehe Abb. 3.3). Ein Stabheizer liefert die Energie für das Sieden in der Siedeblase (a). Aufsteigender Dampf reißt Flüssigkeit durch die Cottrell-Pumpe (b) zu dem Temperaturmesspunkt (c). Das Dampf-Flüssigkeitsgemisch trennt sich in nach oben aufsteigenden Dampf und Flüssigkeit. Die Flüssigkeit fließt über einen Probenahmepunkt für den Sumpf (h) zurück in die Siedeblase, oder kann durch Einschrauben eines Stößels (e) als Probe angestaut werden. Der Dampf kondensiert im Kühler (f), passiert ebenso einen Probenahmepunkt (g) und fließt zurück in den Siedeteil oder er wird auf gleiche Weise wie der Sumpf angestaut. Außer der beschriebenen Umlaufapparatur ist in der Versuchsanordnung die Verwendung anderer Umlaufapparaturen und Ebulliometer möglich. In Abb. 3.4 ist der Versuchsaufbau mit Peripheriegeräten schematisch dargestellt. Die Temperatur wird über ein Pt-100 Widerstandsthermometer gemessen, gekoppelt mit einem Multimeter (8) für die Registrierung der Daten bezüglich Temperatur und Druck, welcher von einem Druckaufnehmer (6) erhalten wird. Die Daten werden über eine IEEE-Karte an einen kommerziellen PC (10) übertragen. Die aktuell gemessenen Daten werden in der Regelstrecke verwendet. Ein neuer Druckwert wird, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, erhalten und an den Druckregler (9) weitergegeben und eingestellt. Die Software wurde unter der Programmierumgebung TestPoint® entwickelt und ist in der Lage, isobares Messen zu er-

möglichen. Es wurde jedoch auch die anspruchsvollere Aufgabe für isotherme Messungen, wie im nächsten Abschnitt beschrieben, realisiert. Das Programm ist dafür in der Lage den Druck so einzustellen, dass sich die vorgegebene gewünschte Messtemperatur präzise in kurzer Zeit einstellt.



**Abb. 3.3: Rök und Sieg Umlaufapparat, QVF NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH:**

**K-Kondensationsteil;**

**S-Siedeteil;**

**a-Siedekammer;**

**b-Cottrell-Rohr;**

**c-Temperaturmessstelle;**

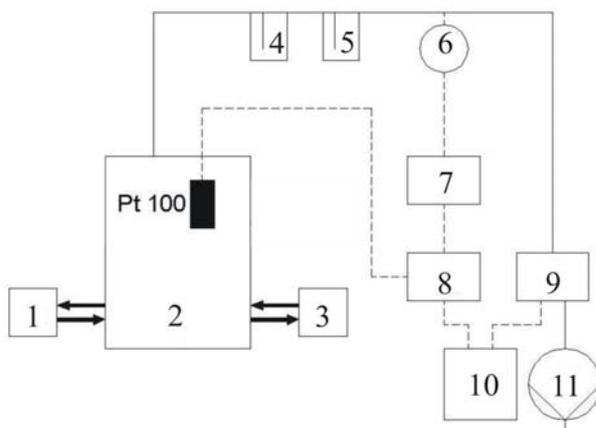
**d-Siliconölmantel;**

**e-Stößel;**

**f-Kühler;**

**g-Probenahmestelle: Kondensat;**

**h-Probenahmestelle: Sumpf.**



**Abb. 3.4: Schema d. peripheren Ausstattung: 1 Thermostat f. Kondensationsteil; 2 Rök und Sieg Umlaufapp., QVF NORMAG Labor- und Prozesstechnik GmbH; 3 Thermostat f. Siedeteil; 4 u. 5 Kühlfallen; 6 Druckaufnehmer 690 Q, MKS Instruments Deutschland GmbH; 7 Signal Konditionierer 270 D, MKS Instruments Deutschland GmbH; 8 Multimeter 2700, Keithley Instruments Inc., 9 Druckregler DPI 520, Druck Messtechnik GmbH; 10 PC; 11 Drehschiebervakuumpumpe; ----- Elektronische Verbindungen, — Verschlau- chung.**

### 3.3.2 Regelalgorithmus für isotherme VLE-Messungen

Im folgenden Abschnitt soll die Entwicklung des Regelalgorithmus für isotherme VLE-Messungen beschrieben werden. Es war das Ziel, eine Software zu entwickeln, die es ermöglicht, den Druck in der Umlaufapparatur so zu regeln, dass sich eine gewünschte Temperatur einstellt. Die Herausforderung dabei war, keinen stoffspezifischen, sondern einen allgemeingültigen Algorithmus zu finden. Weiterhin stellt die Trägheit des Systems eine Schwierigkeit dar, denn eine Veränderung des Druckes führt erst im Zeitraum von Minuten zu einer Temperaturänderung. Dies ist im Prinzip der dynamischen Methode der VLE-Daten Messung begründet. Die Siedetemperatur passt sich einer Druckänderung entsprechend an einhergehend mit einer Änderung der Zusammensetzung des Dampfes. Das in den nächsten Momenten zurückfließende Kondensat verändert wiederum die Sumpfzusammensetzung usw. Ein definierter Zusammenhang von Temperatur und Druck einer noch nicht vermessenen Mischung ist nicht bekannt, deshalb wird der Zieldruck stufenweise angenähert. Jedoch muss beachtet werden, dass eine zu geringe Druckänderung eine lange Messzeit zur Folge hat. Hingegen bewirkt eine zu große Druckänderung eine negative Beeinflussung des Siedevorganges. Im schlimmsten Fall kommt es zum Schwingen des Regelkreises.

Eine Basis für die Berechnung der notwendigen Druckänderung ist die Clausius-Clapeyron Gleichung. Nach Integration erhält man,

$$\frac{P_2}{P_1} = \exp \left[ \frac{\Delta_v H_M}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (2.44)$$

wobei  $\Delta_v H_M$  die mit einer linearen Mischungsregel berechnete Verdampfungsenthalpie der Mischung darstellt.  $T_1$  ist die Zieltemperatur,  $T_2$  die aktuelle Temperatur,  $P_1$  der Dampfdruck bei der Zieltemperatur und  $P_2$  der aktuelle Druck. Jedoch kann  $P_1$  nicht als wahrer Dampfdruck bei der Zieltemperatur angesehen werden aufgrund der Abschätzungen in Gl. (2.44). Deshalb wird mit dem Verhältnis  $P_2 / P_1$  gearbeitet. Wenn die aktuelle Temperatur niedriger ist als die Zieltemperatur, ist das Verhältnis kleiner als Eins und im anderen Fall größer als Eins. Für eine prozentuale Druckänderung wird das Verhältnis von eins subtrahiert und dieser Ausdruck mit dem Faktor 0,05 multipliziert. Der Faktor berücksichtigt die Trägheit des Systems.

$$P_{neu} = P_{aktuell} \left[ 1 + \left( 1 - \frac{P_2}{P_1} \right) 0,05 \right] \quad (2.45)$$

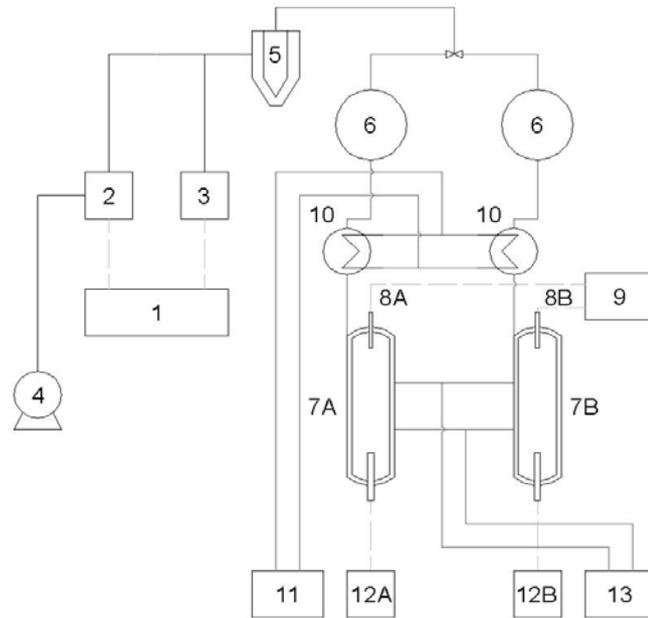
Weitere Experimente zeigten, dass die Trägheit des Systems stärker berücksichtigt werden muss. Deshalb wurde ein von der Differenz von Soll-Wert zu Ist-Temperaturwert abhängiges Regelintervall eingeführt. Das Intervall ist lang für große Druckänderungen und entsprechend kurz für kleine Druckänderungen.

Die Software benötigt für einen Messlauf die gewünschte Soll-Temperatur, einen approximierten Startdruck für die vorliegende Zusammensetzung, die Verdampfungsenthalpien der Komponenten sowie die abgeschätzte oder analysierte Zusammensetzung. Mit Hilfe dieser Daten kann der Algorithmus die gewünschte Temperatur einregeln. Zu Beginn einer Messung wird der Startdruck eingestellt und der Siedevorgang initiiert. Wenn sich die Temperatur entsprechend zu dem Startdruck eingestellt hat, wird der Regelalgorithmus aktiviert. Ist nach dem Erreichen der Soll-Temperatur die Temperaturschwankung innerhalb von 20 min kleiner als  $\pm 0,02$  K und die Druckänderung kleiner als  $\pm 0,01$  kPa, wird Gleichgewicht angenommen und der Lauf beendet. Die Tropfgeschwindigkeit des Kondensates beträgt 1-2 Tropfen/Sekunde. Bei 45 ml Volumen der Siedeblase erfolgt innerhalb von 20 min ein zweifacher kompletter Umlauf des Gemisches. Damit ist bei konstanter Temperatur und Druck ein stationärer Zustand gegeben.

Die Genauigkeit bzw. Auflösung eines diskreten Messpunktes kann mit 0,06 kPa für den Druck im Bereich von 5-100 kPa und mit  $\pm 0,06$  K im Bereich von 273-373 K angegeben werden. Der Regelalgorithmus wurde zusammen mit den hier gemessenen binären VLE-Daten veröffentlicht [Grenner et al. 2005].

### 3.4 Bestimmung von Grenzaktivitätskoeffizienten

Die Differentialebulliometrie für die Bestimmung von Grenzaktivitätskoeffizienten basiert auf der Messung der Siedetemperatur bei konstantem Druck als Funktion der Zusammensetzung. Zwei Ebulliometer werden verwendet. Ein Referenz-Ebulliometer enthält reines Lösungsmittel, das andere enthält Lösungsmittel sowie eine kleine Menge an gelösten Stoff. Die Details der vollständigen Apparatur sind Abb. 3.5 gegeben.



**Abb. 3.5:** Schema des experimentellen Aufbaus der Differentialebullimetrie: (1) PC; (2) Druckregler, DPI 520, Druck Messtechnik GmbH; (3) Druckaufnehmer, RPT 301, Druck Messtechnik GmbH; (4) Drehschiebervakuumpumpe; (5) Kühlfalle; (6) Puffervolumen; (7) Ebulliometer; (8) Pt-100 Widerstandsthermometer; (9) Anzeigegerät für Widerstandsthermometer; (10) Rückflusskühler; (11) Thermostat; (12) Stabheizer; (13) Thermostat.

Das Messprinzip liefert Siedetemperaturunterschiede zwischen den Ebulliometern. Die Gleichung für den Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung für diese Methode wurde von Dohnal und Novotná [1986] hergeleitet.

$$\gamma_i^\infty = \frac{\varepsilon_i^\infty P_j^{sat}}{P_i^{sat}} \left[ 1 - \beta \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right)_p^\infty \right] \quad (2.46)$$

wobei

$$\varepsilon_i^\infty = \exp \left[ \frac{(B_{ii} - V_i^L)(P_j^{sat} - P_i^{sat}) + \delta_{ij} P_j^{sat}}{RT} \right]$$

$$\beta = \left( 1 + P_j^{sat} \frac{B_{jj} - V_j^L}{RT} \right) \frac{d \ln P_j^{sat}}{dT}$$

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj}$$

Dabei ist  $P$  der Reinstoffdampfdruck und  $V$  das molare Flüssigvolumen,  $B_{ii}$  und  $B_{ij}$  sind die zweiten Virialkoeffizienten,  $R$  ist die Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Die Gleichung beinhaltet keine Annahme über die Nicht-Idealität der flüssigen Phase. Mit Hilfe der experimentellen Daten wird der Anstieg  $(\partial T / \partial x_i)_p^\infty$  in Gl. (2.46) bestimmt.

Außerdem wird die Abweichung der Zusammensetzung der flüssigen Phase im Gleichgewicht korrigiert. Infolge dieser Korrektur können nur Systeme mit einer relativen Flüchtigkeit  $\alpha_{ij}$  Gl. (2.47) zwischen 0,2 und 8 gemessen werden. In Systemen mit relativen Flüchtigkeiten außerhalb dieser Grenzen wird der Fehler der Korrektur unakzeptabel groß.

$$\alpha_{ij} = \frac{\gamma_i^\infty P_i^S}{\gamma_j^\infty P_j^S} \quad (2.47)$$

Die Ebulliometer sind über einen Verteiler mit einem Druckregler und einen Druckmessgerät mit einer Genauigkeit von 0,06 kPa verbunden. Die Siedetemperatur wird mit einem Pt100-Widerstandsthermometer mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,03$  K gemessen, dabei ist der Siedetemperaturunterschied in einem Bereich von  $\pm 0,002$  K stabil. Die Ebulliometer sind wie die Umlaufapparatur nach Röck und Sieg mit Cottrell-Pumpen konstruiert, diese erhöhen den Dampf-Flüssigkeit-Kontakt und sorgen damit für eine schnellere Gleichgewichtseinstellung und exaktere Temperaturmessung. Zu Beginn jeder Messung wird das Mess-Ebulliometer mit einer abgewogenen Menge an Lösungsmittel befüllt. Nach Erreichen der gewünschten Siedetemperatur kann eine definierte Menge zu untersuchendem Stoff in das Ebulliometer injiziert werden. Im Gleichgewicht wird der Siedetemperaturunterschied registriert. Mindestens sechs Zugaben bis zu einen Molenbruch zwischen 0,03 und 0,04 erfolgten für jede Temperatur.

Der Koeffizient  $(\partial T / \partial x_1)_p^\infty$  wurde mittels linearer Regression bestimmt. Die Verwendung von Ausgleichsfunktionen höheren Grades führte nicht zu besseren Ergebnissen der Anpassung. Der Anstieg wurde verwendet, um die Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung zu berechnen. Die benötigten Virial-Koeffizienten wurden mit der Methode nach Hayden und O'Connel [1975] bestimmt. Die Genauigkeit des Einwiegens war  $\pm 0,5$  mg. Der experimentelle Fehler der Grenzaktivitätskoeffizienten-Messung ist kleiner als 7 %. [Schmelzer et al. 2005, Grenner et al. 2006]

### 3.5 Bestimmung von Exzessvolumina

Die Bestimmung von Exzessvolumina  $V^E$  erfolgte über Dichtemessungen mit einem Biegeschwinger (DMA 58, Anton Paar). Das Gerät arbeitet mit einer Genauigkeit von  $0,00002 \text{ g cm}^{-3}$  und  $0,01 \text{ K}$ . Die benötigten binären Mischungen wurden gravimetrisch mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,5 \text{ mg}$  präpariert. Für die Berechnung der Exzessvolumina wurden die Reinstoffdichten  $\rho_i$ , die Dichte der Mischung  $\rho$ , die Molenbrüche  $x_i$  sowie die molaren Massen  $M_i$  verwendet.

$$V^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} - \frac{x_1 M_1}{\rho_1} - \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \quad (2.48)$$

Die Fehlerfortpflanzung ergibt damit einen maximalen Fehler für die bestimmten Exzessvolumina von  $0,015 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . [Schmelzer et al. 2005, Grenner et al. 2006]

### 3.6 Analytik

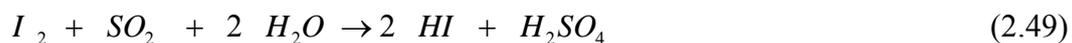
In Abhängigkeit der untersuchten Systeme wurden verschiedene Analysenmethoden eingesetzt.

Die Analytik der VLE-Messungen in binären Systemen erfolgte durch Dichtebestimmung (Genauigkeit siehe Abschnitt 3.5). Es wurden dafür die Dichteverläufe der binären Systeme aufgenommen und die Richtigkeit über deren Exzessvolumina festgestellt. Der Fehler dieser Analytik beträgt im Molenbruch  $0,0002$ .

Bei den Untersuchungen der Konnoden, Dreiphasengebiete sowie der Sumpf- und Dampfzusammensetzung der ternären Gemische wurden die organischen Komponenten gaschromatographisch (GC: Hewlett Packard 6890 Serie mit Flammen-Ionisationsdetektor, Säule: HP Ultra 2, Crosslinked 5 % Ph Me Silicone) bestimmt. Für Anilin ist o-Toluidin, und für n-Oktan ist n-Heptan als innerer Standard zum Einsatz gekommen. Eine Überprüfung der Kalibrierungen zeigte eine maximale Abweichung von  $\pm 0,005 \text{ mol/mol}$ .

Der Gehalt an Cyclohexylamin wurde durch potentiometrische Titration mit  $0,1$  molarer Salzsäure unter Einsatz eines 716 DMS Titrimo bestimmt.

Zusätzlich wurde in den Systemen, die Wasser enthalten, die Karl-Fischer-Titration eingesetzt, weil der unterschiedliche Wassergehalt der Proben die Detektion der organischen Komponenten durch den Flammen-Ionisationsdetektor beeinflusste. Die Karl-Fischer-Titration basiert auf der Oxidation von Schwefeldioxid durch Iod in Gegenwart von Wasser [Wieland 1985].



Als Lösungsmittel wurde Methanol verwendet. Um das Gleichgewicht quantitativ auf die Seite der Reaktionsprodukte zu verschieben, wird mit einer organisch-basischen Komponente gepuffert. Die Titration erfolgte als Dead-Stop-Titration mit einem automatischen Titrationssystem 716 DMS Titrino mit der Karl-Fischer-Reagenz Hydranal<sup>®</sup>-Composite 5 von Riedel de Haën.

## 4 Diskussion der experimentellen Daten

In diesem Kapitel sollen die hier gewonnenen experimentellen Ergebnisse vorgestellt werden. Eine Übersicht der gemessenen Daten wird in Tab. 4.1 gegeben.

**Tab. 4.1: Vermessene Systeme dieser Arbeit.**

System		T /K
<i>VLE</i>		
binäre Systeme	Cyclohexylamin + Wasser	333,15 u. 363,15
	Cyclohexylamin + n-Oktan	333,15 u. 363,15
	Cyclohexylamin + Anilin	333,15 u. 363,15
ternäre Systeme	Wasser + n-Oktan + Cyclohexylamin	333,15 u. 363,15
	Wasser + Cyclohexylamin + Anilin	333,15 u. 363,15
	n-Oktan + Cyclohexylamin + Anilin	333,15 u. 363,15
<i>LL(L)E</i>		
ternäre Systeme	Wasser + n-Oktan + Cyclohexylamin	298,15 u. 333,15
	Wasser + Cyclohexylamin + Anilin	298,15 u. 333,15
	n-Oktan + Cyclohexylamin + Anilin	298,15 u. 333,15
quaternäres System	Wasser+n-Oktan+Cyclohexylamin+Anilin	298,15 u. 333,15
<i>Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung</i>		
binäre Systeme	Cyclohexylamin + n-Oktan	353,15 – 393,15
	Cyclohexylamin + Toluol	353,15 – 393,15
	Cyclohexylamin + Ethylbenzen	353,15 – 393,15
	Cyclohexylamin + Anilin	383,15 – 403,15
<i>Exzessvolumina</i>		
binäre Systeme	Cyclohexylamin + n-Heptan	303,15
	Cyclohexylamin + n-Oktan	303,15
	Cyclohexylamin + n-Nonan	303,15
	Cyclohexylamin + n-Dekan	303,15
	Cyclohexylamin + n-Undekan	303,15
	Cyclohexylamin + Anilin	303,15
	Cyclohexylamin + Wasser	303,15

**Tab. 4.2: Der Literatur entnommene Daten.**

System	Quelle
Wasser + n-Oktan	Tsonopolous [1999]
Wasser + Anilin	siehe Tab. 4.9
n-Oktan + Anilin	Arlt und Onken [1982], Gmehling et al. [1994]
Wasser + n-Oktan + Anilin	Meinhardt [Grenner et al. 2006]

Im folgenden Abschnitt werden die Systeme in Bezug auf ihre Wechselwirkungen und dem daraus resultierenden Verhalten der Mischung diskutiert. Neben den VLE- bzw. LLE-Daten werden auch Aktivitätskoeffizienten bei unendlicher Verdünnung (Grenzaktivitätskoeffizienten) und Exzessvolumina in die Überlegungen einbezogen. Besonders anhand der Mischungslücken mit zwei oder drei flüssigen Phasen in den betrachteten ternären bzw. quarternären Systemen wird die Komplexität der Wechselwirkungen deutlich.

## 4.1 Binäre Systeme

### 4.1.1 Systeme mit einer assoziierenden Komponente

#### 4.1.1.1 Wasser + n-Okтан

Das System Wasser + n-Okтан besitzt aufgrund der starken Unterschiede in der Polarität der Moleküle eine große Mischungslücke. Charakteristisch für Wasser + Alkan LLE ist ein Minimum des Kohlenwasserstoffgehaltes in der wässrigen Phase, für n-Okтан bei ca. 303 K. Die Löslichkeit von Wasser in n-Okтан ist um den Faktor  $10^3$  größer als die von n-Okтан in der wasserreichen Phase. Die Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma^\infty$  von n-Okтан in Wasser bei 298,15 K sind sehr hoch  $\gamma_{n\text{-Okтан}/\text{Wasser}}^\infty < 96100$  [Gmehling et al. 1994] und lassen erkennen, dass es kaum Wechselwirkungen zwischen den Komponenten gibt.

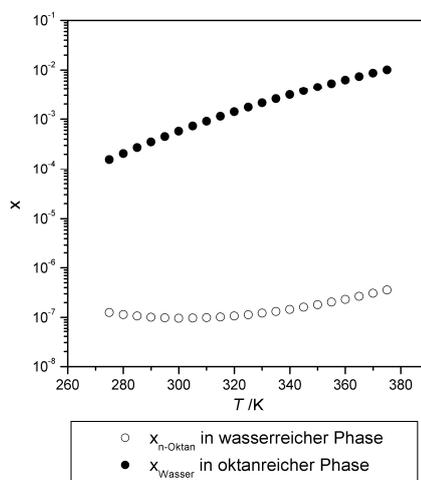


Abb. 4.1: LLE im System Wasser + n-Okтан. Exptl. Daten von Tsonopoulos [1999].

#### 4.1.1.2 n-Oktan + Cyclohexylamin

Bei den Messungen im System n-Oktan + Cyclohexylamin (CHA) wurde bei beiden untersuchten Temperaturen von 333,15 und 363,15 K ein azeotroper Punkt mit Dampfdruckmaximum bei hohen n-Oktan Konzentrationen ( $x_{n\text{-Oktan}} \sim 0,8$ ) erhalten. Dies deutet geringe Wechselwirkungen zwischen CHA und n-Oktan an, jedoch sind die Wechselwirkungen groß genug, um eine Mischungslücke zu vermeiden. Diese Annahme wird von den Grenzaktivitätskoeffizienten  $\gamma_{\text{Wasser}/\text{CHA}}^{\infty} \sim 1,5$  (zwischen 353 und 373 K) und positive Exzessvolumina [Grenner et al. 2006] bestärkt.

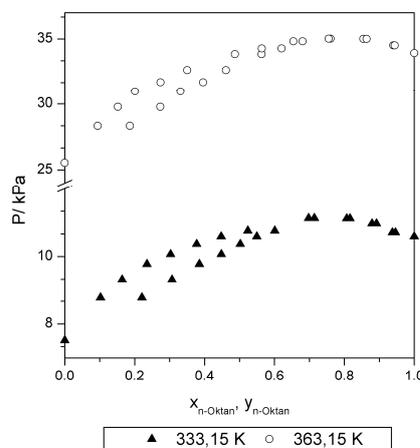
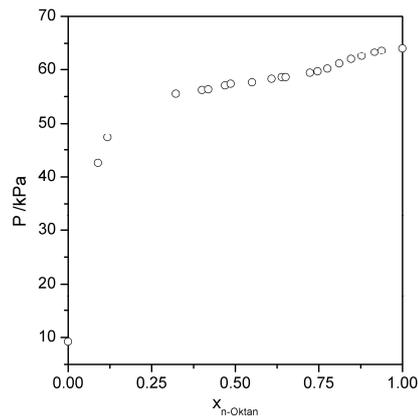


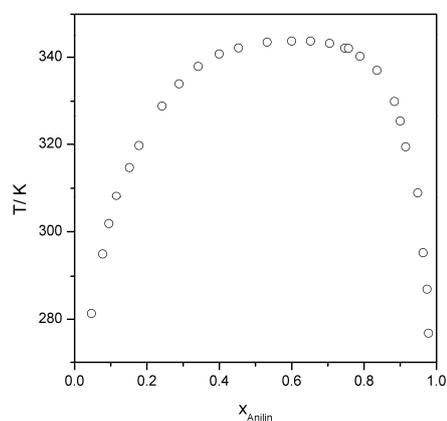
Abb. 4.2: VLE im System n-Oktan + CHA. Exptl. Daten dieser Arbeit.

#### 4.1.1.3 n-Oktan + Anilin

Es wurden für das System n-Oktan + Anilin P-x-Daten gemessen (Abb. 4.3). Dabei konnte keine Dampfphasenzusammensetzung vermessen werden, weil der Dampf in der Umlaufapparatur (Abb. 3.3) beim Kondensieren in zwei Phasen zerfällt. Die anilinreiche Phase hat jedoch stärkere Adhäsionskräfte zum Glas als die oktanreiche Phase. Somit konnte am Probenahmepunkt keine verwendbare Probe vom Kondensat erhalten werden. Aufgrund hoher Grenzaktivitätskoeffizientenwerte (bei 298,15 K)  $\gamma_{n\text{-Oktan}/\text{Anilin}}^{\infty} \sim 39$  und (bei 320,05 K)  $\gamma_{\text{Anilin}/n\text{-Oktan}}^{\infty} \sim 16$  [Tiegs et al.1986] besitzt das System eine ausgeprägte Mischungslücke mit einer oberen kritischen Entmischungstemperatur von ca. 345 K [Arlt und Onken 1982]. Das System zeigt nach Kurtyka und Swietoslowski, Lecat sowie Stadnicki [in Gmehling et al. 1994c] azeotropes Verhalten.



**Abb. 4.3: P-x-Daten im System n-Octan + Anilin. Exptl. Daten von Meinhardt [Grenner et al. 2006a].**



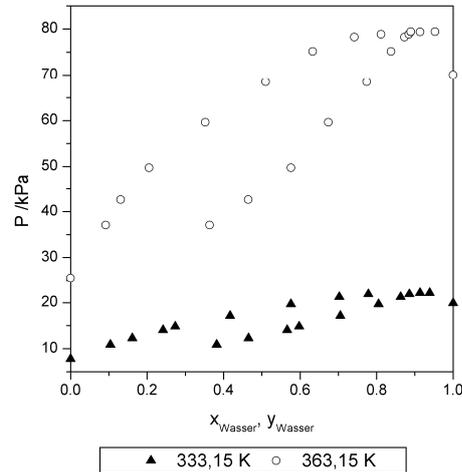
**Abb. 4.4: LLE im System n-Octan + Anilin. Exptl. Daten von Arlt und Onken [1982].**

## 4.1.2 Systeme mit Kreuzassoziation

### 4.1.2.1 Wasser + Cyclohexylamin

Im System Wasser + CHA wurde bei der Vermessung der VLE-Daten bei 333,15 und 363,15 K ein azeotroper Punkt mit Dampfdruckmaximum bei hohen Wasserkonzentrationen ( $x_{\text{Wasser}} \sim 0,85$ ) erhalten. Eine weitere Besonderheit ist die vollständige Mischbarkeit der Komponenten, da ähnlichen Systeme nur unvollständig mischbar sind, wie z. B. Cyclohexanol + Wasser (bei 298,15 K Wasser in Cyclohexanol 43,3 mol% und Cyclohexanol in Wasser 0,708 mol%) [Sørensen und Arlt 1979]. Dies weist auf verhältnismäßig starke Wechselwirkungen in diesem System hin, welche hauptsächlich durch Wasserstoffbrückenbindungen entstehen sollten. Jedoch sind die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cyclohexanol + Wasser stärker (Hydroxyl - Hydroxyl) als zwi-

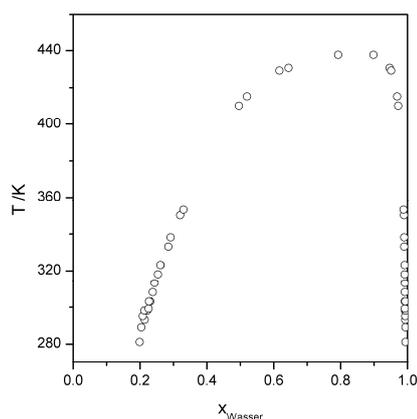
schen Wasser + CHA (Amin - Hydroxyl). Die starke Basizität des CHA  $pK_a=10.64$  [Lide und Frederike 2004] gibt die Antwort. In diesem System gibt es demnach zusätzlich zu den Wasserstoffbrückenbindungen ionische Wechselwirkungen, dies begründet auch das stark negative Exzessvolumina von max.  $V^E \sim -1,6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  bei  $x_{\text{CHA}} \sim 0.5$ .



**Abb. 4.5: VLE im System Wasser + CHA. Exptl. Daten dieser Arbeit.**

#### 4.1.2.2 Wasser + Anilin

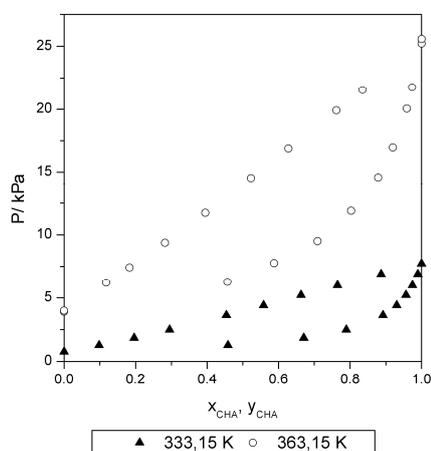
Das System Wasser + Anilin ist in einem großen Temperaturbereich nicht vollständig mischbar. Die obere kritische Entmischungstemperatur kann mit ca. 437 K angegeben werden [Sørensen und Arlt 1979]. Die zwischen den beiden Komponenten vorhandene Kreuzassoziation kann die geringen Wechselwirkungen aufgrund von Polaritäts- und Größenunterschieden der Moleküle nur wenig ausgleichen. Der Grenzaktivitätskoeffizient bei 323 K weist einen Wert von  $\gamma_{\text{Wasser}/\text{Anilin}}^{\infty} \sim 8$  [Gmehling 1994b] auf und bestätigt damit die Unteranziehung in diesem Systems.



**Abb. 4.6:** LLE im System Wasser + Anilin. Exptl. Daten von Sørensen und Arlt [1979] sowie Sazonov et al. [2001].

#### 4.1.2.3 Cyclohexylamin + Anilin

Das System CHA + Anilin zeigt nahezu ideales Verhalten, siehe Abb. 4.7. Obwohl im System Cyclohexan + Benzen stark positive Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auftreten [Daten z. B.: Rolemberg und Krähenbühl 2001]. Dies zeigt, dass im Vergleichssystem die Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Komponenten schwächer sind als zwischen den reinen Stoffen. Die Kreuzassoziation zwischen CHA + Anilin scheint dies ausgezeichnet zu kompensieren. Auch die Grenzaktivitätskoeffizienten unterstreichen mit Werten von  $\gamma_{CHA/Anilin}^{\infty} \sim 1$  [Grenner et al. 2006], dass sich das System nahezu ideal verhält. Die negativen Exzessvolumina der Mischung [Grenner et al. 2006], welche durch gerichtete Wechselwirkungen hervorgerufen werden belegen, dass Wasserstoffbrückenbindungen im System vorhanden sind.

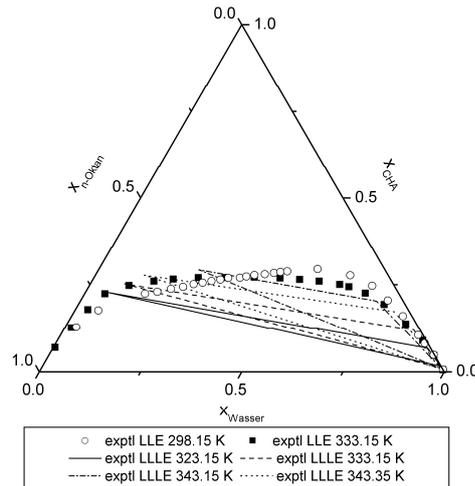


**Abb. 4.7:** VLE im System CHA + Anilin. Exptl. Daten dieser Arbeit.

## 4.2 Ternäre Systeme

### 4.2.1 Wasser + n-Oktan + Cyclohexylamin

Das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Wasser + n-Oktan + CHA bei 298,15 und 333,15 K zeigt, dargestellt in Abb. 4.8, dass die Mischungslücke nur eine geringe Temperaturabhängigkeit besitzt. Außerdem überschneiden sich die Binodalen.



**Abb. 4.8:** Temperaturabhängigkeit der Binodalkurve sowie des Dreiphasengebietes im System Wasser + n-Oktan + CHA. Exptl. Daten dieser Arbeit.

Bei 298,15 K ist das Zweiphasengebiet im Bereich hoher Wasserkonzentration größer als bei 333,15 K, wahrscheinlich ist dieses Verhalten durch die prozentual mehr vorhandenen Wasserstoffbrückenbindungen bei 298,15 K zurückzuführen. Bei der niedrigeren Temperatur sind zwischen Wasser und CHA mehr Wasserstoffbrücken ausgebildet als bei 333,15 K, somit könnte es bei 298,15 K schwieriger sein, n-Oktan in diesen Wasserstoffbrücken-Clustern zu lösen. Im Gegensatz dazu ist das Zweiphasengebiet im Bereich hoher Oktankonzentrationen bei 333,15 K größer als bei 298,15 K, denn Wasser kann ausgehend vom binären Randsystem n-Oktan + CHA nur mit CHA über Wasserstoffbrücken wechselwirken. Dies kann bei 298,15 K stärker erfolgen als bei 333,15 K. In Abb. 4.8 ist zu sehen, dass ein Dreiphasengebiet auftritt. Dies ist in Typ I Systemen selten (Definition nach Treybal [1963]), da nur ein binäres Randsystem eine Mischungslücke aufweist. Untersuchungen dieser Arbeit zeigten, dass das Dreiphasengebiet nur in einem Temperaturbereich von ca. 323 – 343 K vorhanden ist. Ähnliche Ergebnisse wurden auch schon von Schmelzer et al. [2004] in Systemen aus Wasser + n-Oktan + o-Kresol/m-Kresol erhalten. Dreiphasengebiete deuten darauf hin, dass es

drei relativ stabile Stufen von Polaritäten in der Mischung geben muss. Ein Erklärungsversuch anhand dieses Systems ergibt:

- i. Die Phase fast reinen Wassers ist aufgrund der starken Polarität und der geringen Molekülgröße des Wassers verständlich.
- ii. Eine zweite Phase mit relativ hohem n-Oktangehalt ergibt sich aufgrund des stark unpolaren Charakters von n-Oktan. In dieser Phase kann sich je nach Temperatur bis zu ca. 30 mol% CHA wegen des unpolaren Alkylrestes lösen. Außerdem sind in dieser Phase bei 343,35 K auch ca. 25 mol% Wasser enthalten, denn Wasserstoffbrücken zwischen der Amin-Gruppe und Wasser sind möglich. Diese beiden Phasen (i) und (ii) sind auch im Zweiphasengebiet des ternären Systems vorhanden.
- iii. Die dritte Phase ist schwieriger zu verstehen. Jedoch wurde bei der Beschreibung des binären Systems Wasser + CHA schon erwähnt, dass CHA stark basisch ist. Wenn das Alkylammonium-Ion von einer Hydrathülle umgeben ist, kann sich wegen des unpolaren Alkylrestes des CHA trotzdem noch etwas n-Oktan in der Phase lösen und es entsteht eine dritte Phase unterschiedlicher Dichte.

Auch bei Kresolen, die Schmelzer et al. [2004] untersuchten, sind ionische Wechselwirkungen vorhanden.

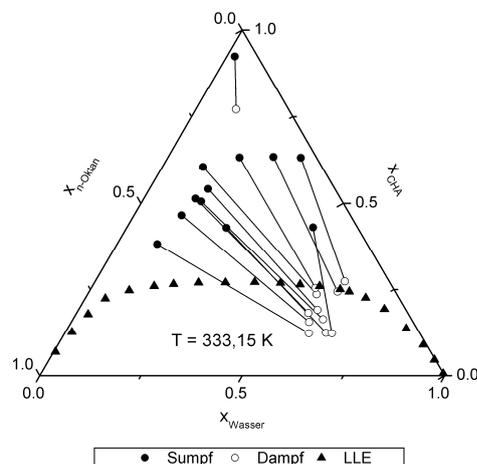
An die Komponenten der ternären Mischung für das Entstehen von drei flüssigen Phasen scheinen folgende Bedingungen gestellt zu sein:

- i. eine Komponente ist Wasser,
- ii. eine andere Komponente muss stark unpolar sein,
- iii. die dritte Komponente muss unpolare und polare Wechselwirkungen ermöglichen.

Wenn die 2. Komponente z. B. ein Aromat ist, wird kein Dreiphasengebiet erhalten, wie Schmelzer et al. [2004] und Klauck et al. [2006] zeigen. Hier ist anzunehmen, dass es durch die  $\pi$ -Elektronen des Aromaten zu Wechselwirkungen mit der polaren Komponente und auch mit Wasser kommen kann. Damit wird eine stabile dritte Phase verhindert. Die obere Temperaturgrenze des Dreiphasengebietes kann damit begründet werden, dass bei höheren Temperaturen die intensive thermische Bewegung der Moleküle

den Zusammenhalt innerhalb einer Phase entgegenwirkt, womit auch die meisten anderen oberen kritischen Entmischungstemperaturen zu erklären sind. Hingegen kann die untere Grenztemperatur des Dreiphasengebietes dadurch erklärt werden, dass bei niedrigen Temperaturen die Amine mit Wasser schwach gebundene Komplexe bildet welche die Mischbarkeit erhöhen, diese zerfallen aber schon bei etwas höheren Temperaturen. Beispiele von Amin + Wasser LLE mit unterer kritischer Entmischungstemperatur (Triethylamin + Wasser, Dipropylamin + Wasser und Butylethylamin + Wasser) sind bei Sørensen und Arlt [1979] zu finden.

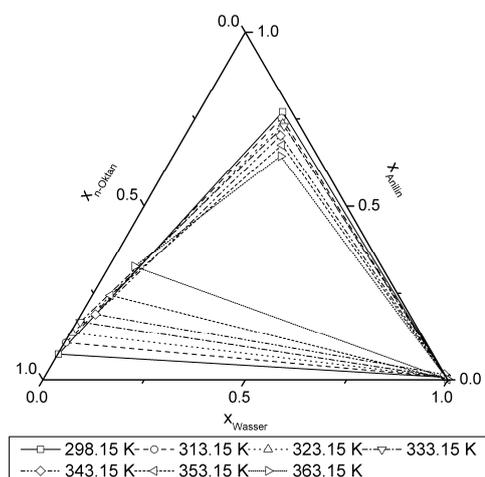
Die VLE-Daten zeigen azeotropes Verhalten (Dampfdruckmaximum) des Systems an. Die meisten Messpunkte besitzen Dampfdrücke, die über dem Dampfdruck der am leichtesten flüchtigen Komponente bei Messtemperatur liegen (siehe Tab. A 10). In Abb. 4.9 ist zu erkennen, dass zwischen Flüssigkeit und Dampf große Konzentrationsunterschiede bestehen. Außerdem verändern sich die Dampfphasenzusammensetzungen kaum trotz beträchtlicher Unterschiede in der Sumpfphasenzusammensetzung. Hier werden für die ternären Systeme nur die VLE-Daten bei 333,15 K dargestellt, da sie sich von den Daten bei 363,15 K nur wenig unterscheiden.



**Abb. 4.9:** Flüssigkeit-Dampf-Konnoden im System Wasser + n-Octan + CHA. Exptl. Daten dieser Arbeit.

#### 4.2.2 Wasser + n-Okтан + Anilin

Das System Wasser + n-Okтан + Anilin, in Abb. 4.10 präsentiert, ist nach der Definition nach Treybal [1963] vom Typ 3. Alle drei binären Randsysteme sind nur partiell mischbar. Auch hier tritt ein Gebiet mit drei flüssigen Phasen auf. Jedoch ist dieses, aufgrund der wesentlich geringeren Löslichkeit der Komponenten ineinander, deutlich größer als bei Wasser + n-Okтан + CHA und ist bei beiden vermessenen Temperaturen von 298,15 K und 333,15 K vorhanden. Es wird aber mit zunehmender Temperatur kleiner. Weitergehende Untersuchungen zeigten, dass auch noch bei 363,15 K ein Dreiphasengebiet vorhanden ist. Die Anilinkonzentration der okтанreichen Phase nimmt mit steigender Temperatur zu, gleichzeitig nimmt die Anilinkonzentration der anilinreichen Phase ab. Zwischen 298,15 K und 313,15 K tritt eine Phaseninversion auf. Aufgrund der unterschiedlichen Dichte-Temperatur Funktion von Anilin und Wasser besitzt bei 298,15 K die anilinreiche Phase die höchste Dichte, zwischen 298,15 und 313,15 K verringert sich die Dichte der anilinreichen Phase stärker und die wasserreiche Phase weist jetzt eine höhere Dichte auf. Die dritte flüssige Phase neben den zwei erwarteten Phasen mit hoher Wasserkonzentration und hoher Oktankonzentration besteht anders als beim System Wasser + n-Okтан + CHA hauptsächlich aus Anilin. Es ist aber verständlich, weil sich Wasser und Anilin nur begrenzt mischen.



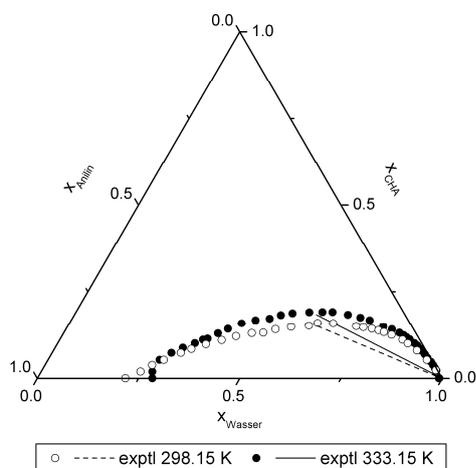
**Abb. 4.10: Temperaturabhängigkeit des Dreiphasengebietes im System Wasser + n-Okтан + Anilin. Exptl. Daten von Meinhard [Grenner et al. 2006a].**

Von den VLE-Messpunkten liegen nur 2 Messpunkte bei 363,15 K über dem Dampfdruck der am leichtesten flüchtigen Komponenten. Jedoch ist ein Dampfdruckmaximum im System sicher aufgrund der Mischungslücken und der dort vorhandenen Heteroazeotrope. Hier wird auf die Darstellung der Flüssigkeit-Dampf Konnoden verzichtet, weil

nur in einem kleinen Konzentrationsbereich der homogenen Sumpffphasenzusammensetzung gemessen werden konnte.

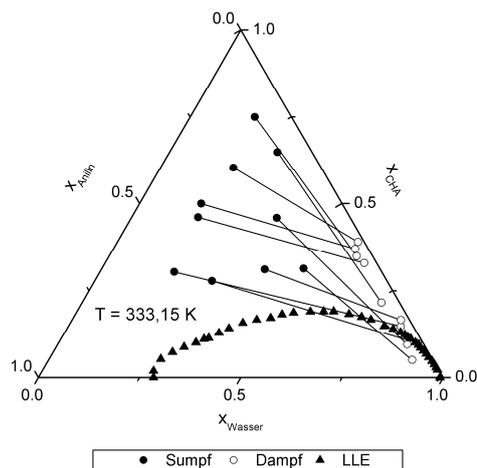
### 4.2.3 Wasser + Cyclohexylamin + Anilin

Die im System Wasser + CHA + Anilin vermessene Binodalkurve bei 298,15 K und 333,15 K schließt ein kleines Zweiphasengebiet ein. Schon ab einem CHA Molenbruch von ca. 0,16 bei 298,15 K und von ca. 0,19 bei 333,15 K ist die Mischung homogen. Das LLE in diesem System wurde für 293,15 K von Koperska und Cieslak [1968] bestimmt. Ein Vergleich mit der für diese Arbeit bestimmten Binodale bei 298,15 K zeigt nahezu völlige Übereinstimmung und wurde deshalb in Abb. 4.11 nicht dargestellt. Da die Temperaturabhängigkeit in diesem System sehr gering ist, ist die Übereinstimmung zwischen den Daten bei 293,15 und 298,15 K ein weiterer Indikator für die Richtigkeit der hier bestimmten Werte. Interessant ist, dass das Zweiphasengebiet von 298,15 zu 333,15 K etwas größer wird im Gegensatz zu vielen anderen Systemen, in denen die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur zunimmt. Dieses Verhalten kann wiederum auf die besondere Form der Wechselwirkungen über Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt werden. Alle Komponenten dieses Systems können solche Bindungen ausbilden. Mit steigender Temperatur nimmt die Anzahl der Wasserstoffbrücken zwischen den Komponenten ab und damit die Wechselwirkungen, was zu einer stärkeren Entmischung führt. Hier wird erneut auf die Amin-Wasser Komplexe bei niedrigen Temperaturen verwiesen (siehe Abschnitt: Wasser + n-Oktan + CHA).



**Abb. 4.11: Binodalkurven und Konnoden im System Wasser + CHA + Anilin. Exptl. Daten dieser Arbeit.**

Über dem homogenen Bereich des Systems liegt bei beiden Messtemperaturen von 333,15 bzw. 363,15 K jeweils ein Messpunkt über dem Dampfdruck der Reinkomponente mit dem höchsten Dampfdruck bei Messtemperatur (siehe Anhang Tab. A 13). Somit liegt auch ein homogener azeotroper Punkt im System vor. In Abb. 4.12 sind die Flüssigkeit-Dampf-Konnoden des Systems dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Dampfphasenzusammensetzungen erwartungsgemäß aufgrund der Dampfdruckunterschiede der Komponenten hohe Wasserkonzentrationen aufweisen.

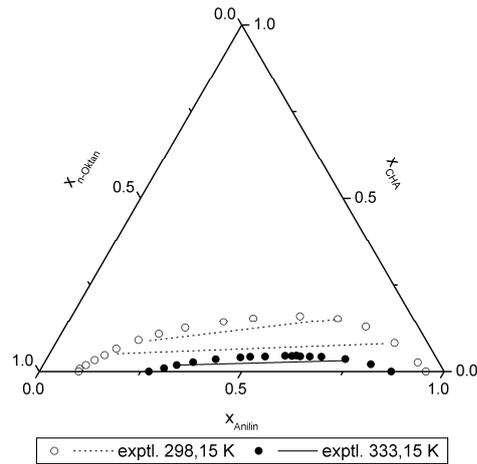


**Abb. 4.12: Flüssigkeit-Dampf-Konnoden im System Wasser + CHA + Anilin. Exptl. Daten dieser Arbeit.**

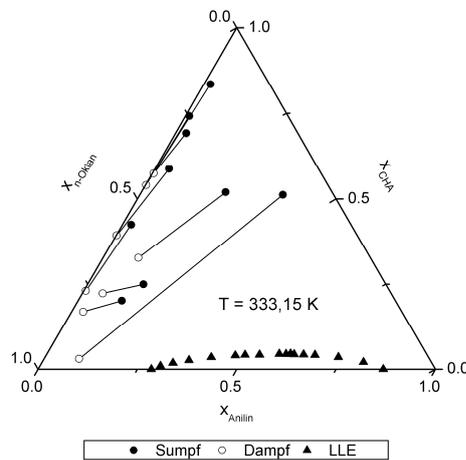
#### 4.2.4 n-Oktan + Cyclohexylamin + Anilin

Das Zweiphasengebiet dieses Systems vom Typ I wird von 298,15 K zu 333,15 K deutlich kleiner, Abb. 4.13. Die Konnoden haben bei 298,15 K nur einen sehr geringen Anstieg, der kritische Punkt ist leicht auf die Seite höherer Oktankonzentrationen verschoben. Bei 333,15 K befindet sich der kritische Punkt nahezu im Maximum der Binodal-kurve.

Über dem homogenen Bereich ist unter den gemessenen Punkten kein Dampfdruckextremwert zu erkennen. Für die Dampfphasenzusammensetzungen (siehe Abb. 4.14) gelten die gleichen Aussagen wie für das vorherige System.



**Abb. 4.13: Binodalkurven und Konnoden im System n-Okтан + CHA + Anilin. Exptl. Daten dieser Arbeit.**



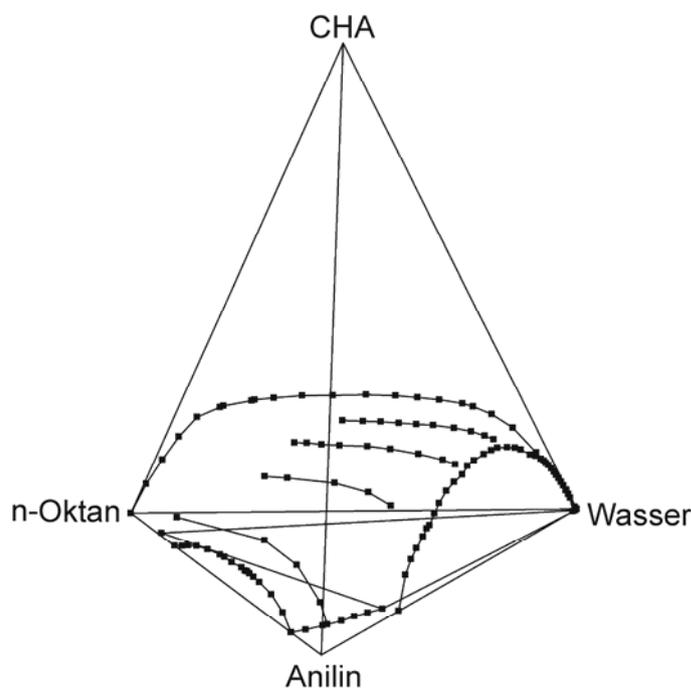
**Abb. 4.14: Flüssigkeit-Dampf-Konnoden im System n-Okтан + CHA + Anilin. Exptl. Daten dieser Arbeit.**

### 4.3 Quarternäres System Wasser + n-Okтан + Cyclohexylamin + Anilin

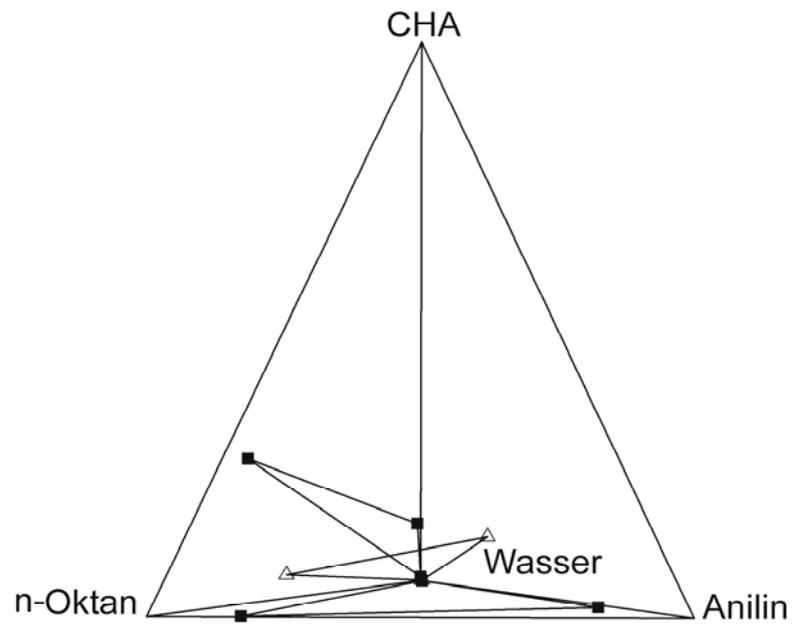
Im quarternären System wurden Teile der Binodalfläche (mittels Trübungstiteration) sowie eine Zusammensetzung des Dreiphasengebietes ebenfalls bei 298,15 und 333,15 K bestimmt. In Abb. 4.15 ist zu erkennen, dass das im Tetraeder dargestellte LLE für 333,15 K ausgehend von dem ternären System Wasser + n-Okтан + Anilin zweiphasig bzw. dreiphasig ist. In allen drei ternären Randsystemen, die CHA enthalten, besitzt jeweils nur ein binäres Randsystem eine Mischungslücke, zwischen diesen ist die Binodalfläche gespannt. Das bei 333,15 K existierende Dreiphasengebiet im System Wasser

+ n-Oktan + CHA wurde nicht dargestellt, um die Übersichtlichkeit der Abbildung zu wahren.

In Abb. 4.16 soll angedeutet werden, wie sich das Dreiphasengebiet mit zunehmender CHA-Konzentration verändert. Bei 333,15 K verläuft das dreiphasige Gebiet zwischen den ternären Systemen Wasser + n-Oktan + Anilin und Wasser + n-Oktan + CHA als „Tunnel“ innerhalb des Zweiphasengebietes. Hingegen verschwindet der Bereich mit drei flüssigen Phasen bei 298,15 K beginnend vom ternären System Wasser + n-Oktan + Anilin mit steigendem CHA-Gehalt innerhalb des Zweiphasengebietes ohne im System Wasser + n-Oktan + CHA aufzutreten. Die experimentellen Daten sind im Anhang in Tab. A 21 zusammengestellt.



**Abb. 4.15: Binodalfläche im System Wasser + n-Oktan + CHA + Anilin bei 333.15 K. Exptl. Daten dieser Arbeit.**



**Abb. 4.16: Dreiphasengebiete im System Wasser + n-Oktan + CHA + Anilin bei 333.15 K. Exptl. Daten dieser Arbeit. ■ Dreiphasengebiet im ternären Randsystem. △ Dreiphasengebiet im quarternären System.**

## 5 Modellierung und Vorausberechnung

In diesem Kapitel wird zuerst die Datengrundlage der von den Zustandsgleichungen benötigten Reinstoffparameter sowie die Verwendung verschiedener Assoziationsschemata besprochen. Danach werden die binären Systeme und zugleich die Anpassung von Parametern an diese und die Vorausberechnung in ternären Systemen diskutiert. Es wurden Parameter für die Aktivitätskoeffizientenmodelle und die ESD-EoS simultan an binären VLE- und LLE-Daten angepasst. Dabei wurden experimentelle Daten dieser Arbeit und in der Literatur vorhandene verwendet. Es war Strategie, allgemeingültige binäre Parameter zu erhalten, die die Vorausberechnungen von ternären und höheren VLE und LLE zulassen. Mit der PC-SAFT erfolgten keine gemeinsamen Ausgleiche, da dies nicht Ziel des Projektes während des Aufenthaltes an der Dänisch Technischen Universität, Lyngby war und dafür auch keine Software zur Verfügung stand. Dafür werden Anpassungen und Vorausberechnungen an einzelnen Datensätzen der beiden Zustandsgleichungen verglichen und diskutiert. Einzelausgleiche für die Aktivitätskoeffizientenmodelle sind in der Literatur ausreichend vorhanden [Gmehling et al. 1991; Sørensen und Arlt 1979] und werden hier nicht vorgestellt. Anschließend werden Vorausberechnungen in den vier experimentell untersuchten ternären Systemen bzgl. VLE und LLE gezeigt.

Die Fehlerangabe in diesem Kapitel erfolgt für den Druck als mittlerer relativer Fehler /%, und für Konzentrationsangaben der Molenbrüche als absoluter Fehler.

$$\Delta P = \frac{100}{NP} \sum_i^{NP} \left| \frac{P_i^{\text{exptl}} - P_i^{\text{calcd}}}{P_i^{\text{exptl}}} \right| \quad (5.1)$$

$$\Delta Z = \frac{100}{NP} \sum_i^{NP} \left| Z_i^{\text{exptl}} - Z_i^{\text{calcd}} \right| \quad (5.2)$$

wobei NP die Anzahl der Datenpunkte ist und Z repräsentiert x oder y.

## 5.1 Reinstoffparameter der Zustandsgleichungen

Die Zustandsgleichungen ESD und PC-SAFT benötigen jeweils drei Reinstoffparameter für nicht assoziierende Komponenten und fünf, wenn die Komponenten Wasserstoffbrücken ausbilden können. Die Bestimmung der Reinstoffparameter erfolgt durch simultane Anpassung an Volumina  $V$  der gesättigten Flüssigkeit und an Dampfdruckdaten  $P$ . Die Optimierung der Parameter erfolgt über die Minimierung der Fehlerquadratsumme

$$Min = \sum_i^{NP} \left( \frac{P_i^{\text{exptl}} - P_i^{\text{calcd}}}{P_i^{\text{exptl}}} \right)^2 + \sum_i^{NP} \left( \frac{V_i^{\text{exptl}} - V_i^{\text{calcd}}}{V_i^{\text{exptl}}} \right)^2 \quad (5.3)$$

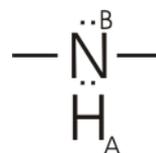
Die Daten der Flüssigvolumina haben größere Bedeutung für die geometrischen Reinstoffparameter. Hingegen sind die energetischen Parameter empfindlicher gegenüber den Dampfdrücken. Die Datenbank DIPPR (Design Institute for Physical Properties) [Daubert und Danner 2003] des „American Institute of Chemical Engineers“ stellt eine verlässliche Quelle für die benötigten Daten dar. Dort sind Parameter für empirische Dampfdruck- bzw. Flüssigvoluminagleichungen angegeben, die an eine Vielzahl von experimentellen Daten angepasst worden sind. Solche pseudo-experimentellen Daten sollten immer mit Vorsicht behandelt werden, da systematische Abweichungen auftreten können. Für die Datenbank DIPPR sind für jeden Stoff die Fehler der Anpassung an die experimentellen Daten angegeben. Die generierten Dampfdrücke für CHA und Anilin haben danach eine Unsicherheit von 5 %, für die Flüssigvolumina für Anilin 1 % und für CHA 3 %. Außerdem können z. B. für Wasser auch Daten aus der Datenbank NIST (National Institute of Standard and Technology) [NIST 2005] abgerufen werden, da die Flüssigvoluminagleichung in der Datenbank DIPPR für Wasser nur für einen Temperaturbereich von 60 K gültig ist.

Die Reinstoffparameter der PC-SAFT können zusätzlich durch die Verwendung verschiedener Assoziationsschemata beeinflusst werden. Huang und Radosz [1990] führen solche Schemata ein, indem sie assoziierende Substanzen in 8 verschiedene Gruppen klassifizieren. Hier werden davon die Schemata 2B, 3B und 4C verwendet, die nachfolgend erklärt werden. Dabei wird, wenn die Assoziationsstärke  $\Delta$  von Null verschieden ist, eine Bindung zwischen verschiedenen Assoziationsseiten ermöglicht, bezeichnet mit den Großbuchstaben A, B, C und D. So ist die Assoziationsstärke für zwei gleiche Sei-

ten Null, da zwischen zwei freien Elektronenpaaren oder zwischen zwei Protonen keine Anziehung besteht. In dieser Nomenklatur bezeichnet die Zahl die Anzahl an Assoziationsstellen (Protonenakzeptoren, - donatoren). Der Buchstabe, nicht zu verwechseln mit den Buchstaben, die zur Kennzeichnung der Assoziationsseiten verwendet werden, gibt alphabetisch aufsteigend an, wie viele dieser Assoziationsstellen voneinander verschieden sind. D. h. „A“ gibt an, dass alle Assoziationsstellen gleich sind; „B“ gibt an, dass von den Assoziationsstellen eine verschieden ist und „C“ demnach, dass zwei verschieden sind. Es wird dabei ausgehend von dem häufiger vorhandenen Assoziationsstellentyp gezählt.

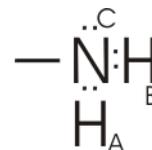
### 2B Schema (2 unterschiedliche Bindungsstellen)

$$\Delta^{AA} = \Delta^{BB} = 0 \quad \Delta^{AB} \neq 0 \quad \text{Bsp. sekundäres Amin}$$



### 3B Schema (2 gleiche und eine davon unterschiedliche Bindungsstelle)

$$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = 0 \quad \Delta^{AC} = \Delta^{BC} \neq 0 \quad \text{Bsp. primäres Amin}$$



### 4C Schema (2 gleiche und 2 von den ersten unterschiedlichen aber gleiche Bindungsstellen)

$$\Delta^{AA} = \Delta^{AB} = \Delta^{BB} = \Delta^{CC} = \Delta^{CD} = \Delta^{DD} = 0 \\ \Delta^{AC} = \Delta^{AD} = \Delta^{BC} = \Delta^{BD} \neq 0 \quad \text{Bsp. Wasser}$$



Das 2B- und 3B-Schema wird für die Amine und das 4C-Schema für Wasser angewendet. Physikalisch korrekt ist für ein Amin das 3B-Schema. Jedoch kann in einzelnen Fällen das 2B-Schema bessere Ergebnisse liefern. Für Wasser ist 4C das akzeptierte physikalische Modell [Economou und Tsonopolous 1997, von Solms et al. 2005]. Suresh und Elliott [1992] empfehlen für die ESD-EoS die allgemeine Verwendung des 2B-Schemas, um eine mathematisch einfachere Zustandsgleichung zu erhalten. Auch Gross und Sadowski [2002] verwenden aus diesem Grund für die PC-SAFT ausschließlich das 2B Schema. Obwohl die physikalische Bedeutung des 2B-Schemas für Amine und Wasser diskutierbar ist, wurden in dieser Arbeit für die ESD-Zustandsgleichung für CHA, Anilin und Wasser Parameter mit dem 2B-Modell bestimmt. Reinstoffparameter der

PC-SAFT wurden für CHA, Anilin als 2B- und als 3B-Molekül sowie für Wasser als 4C-Molekül über den üblichen Temperaturbereich von ca.  $0,5-0,9 T_r$  (reduzierte Temperatur) angepasst. Wenn Werte, die näher am kritischen Punkt liegen, mit einbezogen werden, wird dieser meist überschätzt. Denn die klassischen Theorien der hier verwendeten Zustandsgleichungen beruhen auf Näherungen, welche die lokalen Dichtefluktuationen am kritischen Punkt vernachlässigen [Llovel et al. 2004]. Die Qualität der Anpassung der Dampfdruckdaten ist für alle hier bestimmten Parameter gut, die Abweichungen betragen max. 2,0 %. Für die Flüssigvolumina ergab die Minimierung ebenfalls zufrieden stellende Ergebnisse mit einem Fehler von jeweils unter 1,3 %. Die ESD-EoS-Parameter für Anilin ergeben für die Flüssigvolumina Abweichungen von 3,5 %, der Fehler konnte nur unter deutlicher Verschlechterung der Beschreibung der Dampfdrücke verringert werden. Die hier vorgestellten Parameter sind ein Optimum aus minimalem Fehler für Dampfdrücke und Flüssigvolumina. Der Fehler für die Flüssigvolumina für Wasser der PC-SAFT liegt mit 2,6 % höher als der Durchschnitt für die anderen Stoffe. Hier ist jedoch zu erwähnen, dass ein Datensatz mit physikalisch interpretierbarem Hintergrund bestimmt werden sollte. Ein großer Vorteil der PC-SAFT ist die gute physikalische Bedeutung der Parameter. Für die dispersive (ungerichtete) Wechselwirkungsenergie berichtet Errington et al. [1998] auf der Grundlage von molekularen Simulationen Werte zwischen  $\epsilon = 74-160$  K. Koh et al. [1993] geben für die Wasserstoffbrückenbindungsenergie einen Wert von  $\epsilon^{AiBj} = 1813$  K an. Weiterhin ist die Segmentanzahl  $m$  (siehe auch: PC-SAFT Modellbeschreibung in Kapitel „Theoretische Grundlagen“) für Wasser relativ klein zu halten. Nach Definition ist  $m = 1$  für Methan. Wasser sollte demnach aufgrund ähnlicher Größe und molarer Masse nicht deutlich von diesem Wert abweichen. Es konnte mit  $m = 1,5$ ;  $\epsilon = 180,3$  K;  $\epsilon^{AiBj} = 1804,22$  K ein Parametersatz für Wasser bestimmt werden, der diese Vorgaben gut erfüllt.

Für die anderen Substanzen wurden Reinstoffparameter aus den Referenzen [Elliott 2005, Gross und Sadowski 2001 und 2002, von Solms 2002] entnommen.

Die hier angepassten sowie die von anderen Referenzen verwendeten Reinstoffparameter sind im Anhang in den Tabellen A 1 und A 2 zusammengefasst.

## 5.2 Anpassungsstrategie

Die Anpassung der Wechselwirkungsparameter für die Modelle erfolgte unter Verwendung der Fehlerfunktion  $Q$  (Gl. 5.4) von Renon [1971]. Es erfolgt die Summierung über alle Datenpunkte  $i$ .  $P$  ist der Druck,  $y$  die Dampfphasenzusammensetzung im Gleichgewicht,  $x'$  bzw.  $x''$  sind die Molenbrüche der unterschiedlichen flüssigen Phasen des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts und  $\Pi_i$  ist ein Wichtungsfaktor.

$$Q = \Pi_1 \sum_i \left( \frac{100}{P_{\text{exptl}}}_i \right)^2 (P_{\text{calcd}} - P_{\text{exptl}})_i^2 + \Pi_2 \sum_i (100)_i^2 (y_{\text{calcd}} - y_{\text{exptl}})_i^2 + \Pi_3 \sum_i (100)_i^2 (x'_{\text{calcd}} - x'_{\text{exptl}})_i^2 + \Pi_4 \sum_i (100)_i^2 (x''_{\text{calcd}} - x''_{\text{exptl}})_i^2 \quad (5.4)$$

Dabei können die Parameter als temperaturabhängig angenommen werden,

$$C_{ij} / R = C_{ij}^C + C_{ij}^T (T - 273,15 \text{ K}) \quad (5.5)$$

wobei  $C_{ij} = u_{ij} - u_{jj}$  für UNIQUAC und  $C_{ij} = g_{ij} - g_{jj}$  für NRTL.

Für die ESD-EoS entsprechend

$$k_{ij} = k_{ij}^C + k_{ij}^T (T - 273,15 \text{ K}). \quad (5.6)$$

Der Wichtungsfaktor der Dampfphase war bei allen Anpassungen 0,0001, da die experimentelle Bestimmung der Dampfphasenzusammensetzung stärker fehlerbehaftet ist.

## 5.3 Modellierung der binären Systeme

### 5.3.1 Systeme mit einer assoziierenden Komponente

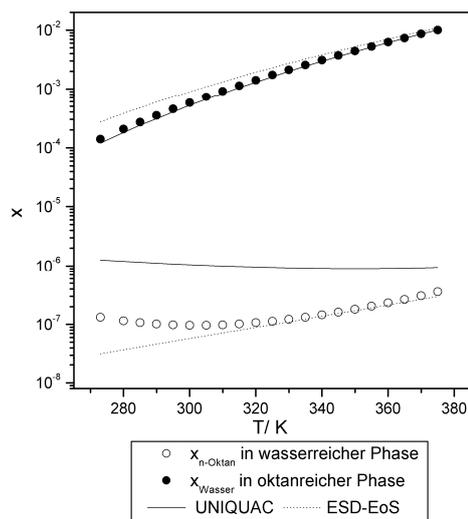
#### 5.3.1.1 Wasser + n-Oktan und Kohlenwasserstoff + Wasser

Das System Wasser + n-Oktan ist ein klassisches Problem der Petrolchemischen Industrie. Aufgrund der jeweils sehr kleinen Löslichkeit der Komponenten ineinander ist die Modellierung solcher Systeme immer herausfordernd.

Tsonopoulos [1999] veröffentlichte empirische Gleichungen und Parameter, mit welchen die Löslichkeit von Wasser in Alkanen und von Alkanen in Wasser berechnet werden kann. Diese Parameter wurden an von Tsonopoulos selektierten LLE-Daten angepasst und sind in einem Temperaturbereich von ca. 273-420 K gültig. Es wurden

LLE-Daten mit den Gleichungen in einem Temperaturbereich von 280-370 K berechnet und für die Anpassungen verwendet. Das Temperaturfenster der Gleichungen wurde nicht ganz ausgenutzt, um Fehler zu reduzieren. Zusätzlich wurden acht azeotrope Datenpunkte aus der Datensammlung „Azeotropic Data“ von Gmehling [1994c] verwendet. Die Ergebnisse der simultanen Anpassung mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen und der ESD-EoS werden zuerst vorgestellt (Abb. 5.1). Für die Zustandgleichungen werden Vorausberechnungen (binärer Parameter  $k_{ij} = 0$ ) und Ergebnisse mit angepassten Parameter  $k_{ij}$  gezeigt.

Die oktanreiche Phase kann mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen und der ESD-EoS sehr gut angepasst werden, was aber auf die zahlenmäßig größeren Werte der Molenbrüche (ca. Faktor  $10^3$ ) zurückzuführen ist. Die Löslichkeit von n-Oktan in der wasserreichen Phase wird von NRTL und UNIQUAC überschätzt. Bei der Anpassung liefern beide Aktivitätskoeffizientenmodelle sehr ähnliche Ergebnisse. Deshalb sind nur die Resultate der UNIQUAC-Gleichung in Abb. 5.1 dargestellt. Die Ergebnisse der ESD-EoS sind für die LLE-Daten besser als die mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen. Es wird eine leicht zu hohe Löslichkeit in der organischen Phase berechnet, aber ein besseres Resultat für die wasserreiche Seite geliefert. Nur das Minimum in der Löslichkeit wird nicht gut beschrieben. Jedoch sind die Ergebnisse für dieses komplexe System zufrieden stellend. Normalerweise erfolgt die Fehlerangabe für Molenbrüche als absolute Fehler, für solch kleine Werte wie hier ist es jedoch sinnvoll, relative Fehler zu verwenden. Es werden temperaturabhängige Parameter benötigt, um gute Ergebnisse zu erreichen. Damit verringert sich der Fehler um Größenordnungen (relativer Fehler der gemeinsame Anpassung LLE + azeotrope Daten der oktanreichen Phase: NRTL: 2 Parameter: 159,1 %, 4 Parameter: 4,9 %; UNIQUAC: 2 Parameter: 119,8 %, 4 Parameter: 6,6 %). Ebenso kann der Fehler im Druck für die azeotropen Daten mit 4 Parametern bei beiden Aktivitätskoeffizientenmodellen von  $\sim 22$  % auf  $\sim 2$  % reduziert werden. Mit der ESD-EoS konnte auch bei einer Anpassung temperaturabhängiger Parameter der Fehler im Druck um ca. 50 % reduziert werden. Die Aktivitätskoeffizientenmodelle erreichen ein leicht besseres Ergebnis als die ESD-EoS, wenn die wasserreiche Phase der LLE-Daten nicht berücksichtigt wird. Unter Beachtung der n-Oktan-Löslichkeit in Wasser ist dann der Zustandgleichung der Vorzug zu geben. Die Fehler der Anpassung der Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD-EoS sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst, die Modell-Parameter sind im Anhang in Tabelle A 3 zu finden.



**Abb 5.1:** LLE im System n-Oktan + Wasser: UNIQUAC bzw. ESD-EoS Anpassung an LLE-Daten [Tsonopolous 1999] und an azeotropen Daten [Gmehling 1994c].

**Tab. 5.1:** Abweichungen der simultanen Anpassung temperaturabhängiger Parameter an LLE-Daten [Tsonopolous 1999] und an azeotropen Daten [Gmehling 1994c] im System n-Oktan + Wasser für die Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD.

		Zahl d. Datenpunkte	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS
VLE	7	$\Delta P$ /%	2,67	2,71	5,97
		$\Delta y$ /mol%	1,68	1,68	1,76
LLE	21	$\Delta x$ /rel.% <sup>a)</sup>	4,91	6,63	25,89

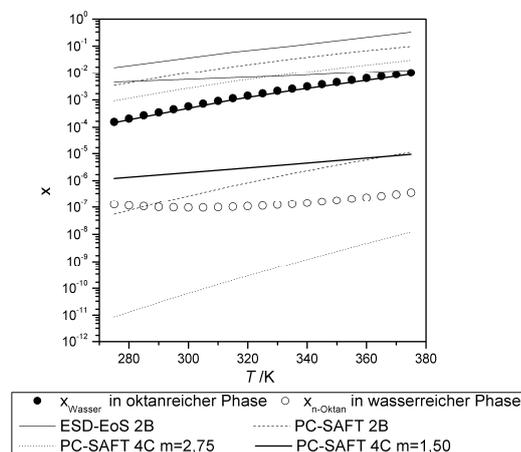
<sup>a)</sup>nur Fehler der oktanreichen Phase

Folgend wird eine intensive Untersuchung von LLE in Systemen Kohlenwasserstoff + Wasser mit den beiden Zustandsgleichungen ESD und PC-SAFT beschrieben. Es werden neben dem LLE des Systems Wasser + n-Oktan auch noch andere Alkan + Wasser sowie Alken + Wasser Systeme analysiert.

Mit den Zustandsgleichungen wurden zuerst Vorausberechnungen durchgeführt. Dabei können bei dem PC-SAFT Modell durch die Wahl des Assoziationsschemas (siehe: Abschnitt: „Reinstoffparameter der Zustandsgleichungen“) für Wasser die Ergebnisse zusätzlich beeinflusst werden. In Abb. 5.2 sind Vorausberechnungen der beiden Zustandsgleichungen gezeigt. Hier wurden für Wasser als 2B-Molekül PC-SAFT-Parameter von Gross und Sadowski [2002] und für Wasser als 4C-Molekül PC-SAFT-Parameter von von Solms et al. [2005] verwendet. Die n-Oktan-Parameter für PC-SAFT sind bei Gross und Sadowski [2001] angegeben. Die Reinstoffparameter der ESD-EoS für Wasser und n-Oktan wurden von Elliott [2005] übernommen. Von Solms et al. [2005] zeigen den Einfluss der Parametrisierung auf die Assoziation für die PC-SAFT

und geben dort 7 Parametersätze für Wasser an. Hier wird nur der Parametersatz mit dem Assoziationsschema 4C und der Segmentzahl  $m = 2,75$  verwendet (folgend mit „4C  $m=2,75$ “ abgekürzt), dieser zeigt die geringsten Abweichungen im Dampfdruck und in den Flüssigvolumina.

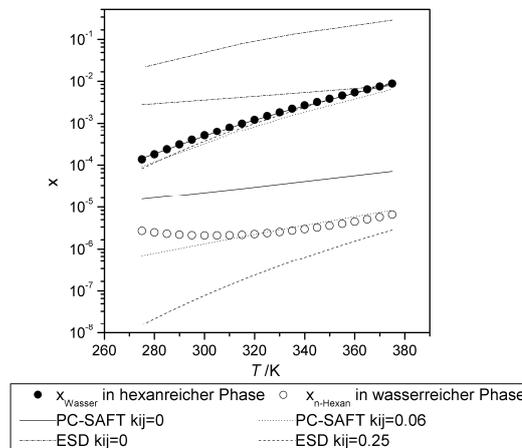
Die ESD-EoS liefert in der Vorausberechnung eine viel zu große Löslichkeit in beiden Phasen, besonders für die Löslichkeit des n-Oktans in Wasser. Die Ergebnisse mit der PC-SAFT mit Wasser als 2B-Molekül haben die gleiche Tendenz, wobei aber die wasserreiche Phase deutlich besser beschrieben ist als mit der ESD-EoS. Mit den Reinstoffparametern der PC-SAFT „4C  $m=2,75$ “ wird die oktanreiche Phase besser beschrieben, aber die Löslichkeit des n-Oktans in der wasserreichen Phase deutlich unterschätzt. Erstaunlich gut sind die Ergebnisse mit den Parametern, die wie im Abschnitt „Reinstoffparameter der Zustandsgleichungen“ beschrieben, „erwarteten“ theoretischen Werten für die dispersive Energie, Wasserstoffbrückenbindungsenergie und Segmentanzahl (4C-Molekül,  $m = 1,5$ ). Hier wird die oktanreiche Phase sehr gut berechnet, aber die Löslichkeit in der Wasserphase überschätzt. Die kohlenwasserstoffreiche Phase ist von besonderem industriellem Interesse und steht daher im Zentrum der Beachtung. Damit zeigen die in dieser Arbeit bestimmten Parameter für die PC-SAFT die beste Vorhersagekapazität.



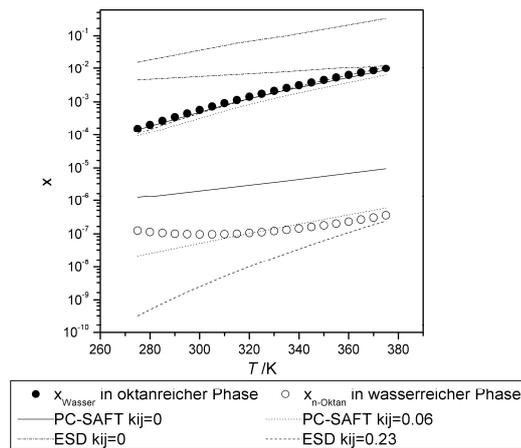
**Abb. 5.2: PC-SAFT und ESD-EoS Vorausberechnungen ( $k_{ij}=0$ ) des LLE im System n-Oktan + Wasser. Exptl. Daten von Tsonopolous [1999].**

Weiterhin erfolgten vergleichende Berechnungen mit den Zustandsgleichungen für n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Dekan, 1-Hexen und 1-Okten. Es wurden dafür immer die in dieser Arbeit bestimmten Wasser Parameter als 4C-Molekül für PC-SAFT ver-

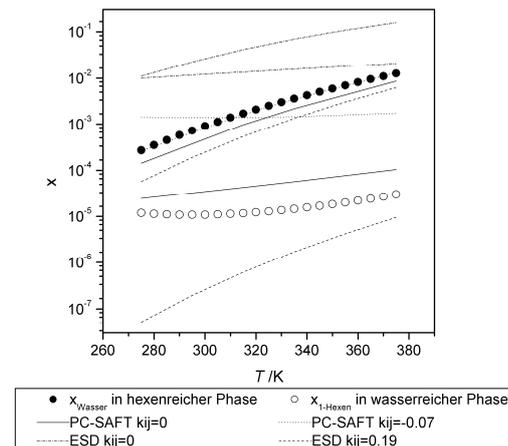
wendet. Dabei galt es zu untersuchen, ob auch die etwas größere Löslichkeit von Alkenen in Wasser und umgekehrt von Wasser in Alkenen im Vergleich zu Alkanen gut berechnet werden kann. Die höhere Löslichkeit ist auf die Wechselwirkung zwischen den  $\pi$ -Elektronen in Alkenen und dem Wasser-Molekül zurückzuführen. Die Parameter für die Kohlenwasserstoffe sind der Veröffentlichung von Gross und Sadowski [2001] entnommen. Die ESD-Parameter sind in der Referenz von Elliott [2005] zu finden. Stellvertretend werden hier in den Abb. 5.3 – 5.6 die Ergebnisse für n-Hexan, n-Okтан, 1-Hexen und 1-Okten gezeigt. Die PC-SAFT erreicht bei den Vorausberechnungen schon eine sehr gute Beschreibung der organischen Phase, für die ESD-EoS ist eine Anpassung des  $k_{ij}$ -Parameters erforderlich, um diese Phase gut zu beschreiben, siehe Abb. 5.3 und 5.4. Die relativen Fehler für die Wasserlöslichkeit in der kohlenwasserstoffreichen Phase sind für die ESD-EoS und die PC-SAFT in Tabelle 5.2 zusammengestellt.



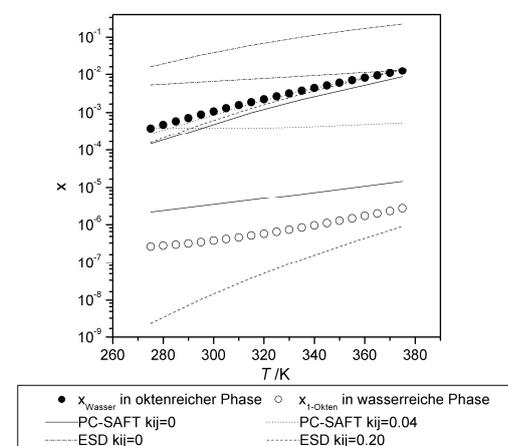
**Abb. 5.3: LLE im System n-Hexan + Wasser. ESD-EoS/PC-SAFT-Vorausberechnungen. Anpassungen der PC-SAFT an wasserreiche Phase und Anpassung der ESD-EoS an hexanreiche Phase. Exptl. Daten von Tsonopolous [1999].**



**Abb. 5.4: LLE im System n-Oktan + Wasser. ESD-EoS-/ PC-SAFT-Vorausberechnungen. Anpassungen der PC-SAFT an wasserreiche Phase und Anpassung der ESD-EoS an oktanreiche Phase. Exptl. Daten von Tsonopolous [1999].**



**Abb. 5.5: LLE im System 1-Hexen + Wasser. ESD-EoS-/PC-SAFT-Vorausberechnungen und Anpassung an hexenreiche Phase. Exptl. Daten von Tsonopolous [2001].**



**Abb. 5.6: LLE im System 1-Okten + Wasser. ESD-EoS-/PC-SAFT-Vorausberechnungen und Anpassung an oktenreiche Phase. Exptl. Daten von Tsonopolous [2001].**

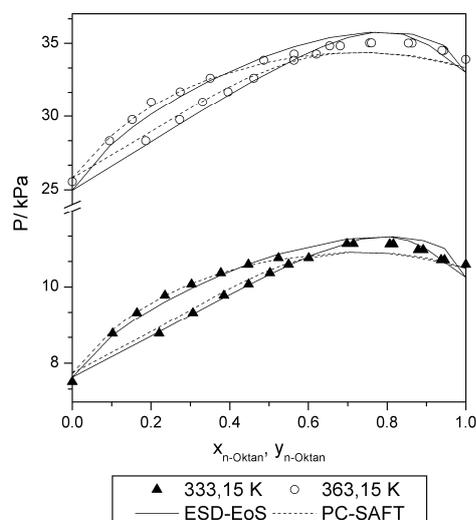
**Tab. 5.2: LLE in Systemen Wasser + Kohlenwasserstoff. Relativer Fehler und  $k_{ij}$ -Parameter für die Wasserlöslichkeit in Kohlenwasserstoffphasen der ESD-EoS (Wasser 2B-Molekül) und PC-SAFT (Wasser 4C-Molekül).**

	PC-SAFT		ESD-EoS	
	rel. Fehler /%	$k_{ij}$	rel. Fehler /%	$k_{ij}$
n-Pentan	4,01	0	28,20	0,25
n-Hexan	2,35	0	27,37	0,25
n-Heptan	4,61	0	22,04	0,23
n-Oktan	10,91	0	18,33	0,23
n-Dekan	5,49	0	24,42	0,24
1-Hexen	40,48	0	34,38	0,19
1-Okten	45,10	0	53,49	0,20

Die Vorausberechnungen mit der ESD-EoS liefern bei allen Kohlenwasserstoffen eine deutlich zu große Löslichkeit der Komponenten ineinander. Die Ergebnisse der PC-SAFT mit  $k_{ij}=0$  sind für die Löslichkeit von Wasser in den betrachteten Alkanen hervorragend, der relative Fehler liegt jeweils unter 6 %, nur mit n-Oktan ist der Fehler mit 10,91 % größer. Aber auch die PC-SAFT überschätzt die Löslichkeit von Alkan in Wasser. Jedoch ist die Abweichung geringer als bei der ESD-EoS. Wenn der  $k_{ij}$ -Parameter der ESD-EoS an die kohlenwasserstoffreiche Phase angepasst wird, werden besonders bei höheren Temperaturen gute Resultate erreicht. Mit abnehmender Temperatur wird der Fehler größer. Die Temperaturabhängigkeit des LLE wird somit überschätzt. Die entsprechenden Ergebnisse der ESD-EoS für die wasserreiche Phase ergeben eine zu geringe Löslichkeit. Dies ist ein typisches Ergebnis von Zustandsgleichungen, wenn die kohlenwasserstoffreiche Seite gut berechnet werden kann, kommt es oft zu einer Unterschätzung der Löslichkeit des Kohlenwasserstoffs in der wasserreichen Phase [Economou 1997]. Mit einem kleinen  $k_{ij}$ -Parameter ( $k_{ij} \sim 0.06$ ) gelingt es der PC-SAFT auch die wasserreiche Phase gut zu beschreiben. Folglich verschlechtern sich jedoch die Ergebnisse der kohlenwasserstoffreichen Phase, die Abweichungen sind dann größer als mit der ESD-EoS (bei Anpassung an kohlenwasserstoffreiche Phase). Die PC-SAFT erreicht bei den LLE-Berechnungen in den Systemen mit Alkenen weniger zufrieden stellende Ergebnisse als bei den Alkanen. Möglicherweise geschieht dies durch nicht korrekte Interpretation der Solvation von Wasser mit den Olefinen. Der Fehler ist ca. um den Faktor vier größer. Dies ist in Übereinstimmung mit anderen SAFT Ergebnissen, z. B. bei Voutsas et al. [2000]. Auch die Abweichungen der Ergebnisse mit der ESD-EoS vergrößern sich im Vergleich zu den Systemen mit den Alkanen besonders bei 1-Okten.

### 5.3.1.2 n-Oktan + Cyclohexylamin

Die Beschreibung der Daten gelingt mit allen betrachteten Modellen sehr gut. Ebenso gelingt auch die Vorausberechnung mit den Zustandsgleichungen ESD und PC-SAFT. Es werden etwas bessere Ergebnisse erreicht, wenn CHA nicht als 2B-Molekül sondern physikalisch korrekt als 3B-Molekül betrachtet wird. Deshalb werden hier nur die Ergebnisse für CHA als 3B-Molekül gezeigt. Die ESD-EoS überschätzt den Druck am azeotropen Punkt leicht, gegensätzlich wird von der PC-SAFT der Druck unterschätzt. Eine Minimierung der Fehler gelingt mit einem Parameter von  $k_{ij} \sim -0,005$  für die ESD-EoS und  $k_{ij} \sim 0,001$  für PC-SAFT jeweils für beide Temperaturen. In der Abb. 5.7 sind nur die Vorausberechnungen der beiden Zustandsgleichungen gezeigt, die angepassten Ergebnisse sind für die Aktivitätskoeffizientenmodelle jeweils besser und einander sehr ähnlich. Die Fehler sind in Tab. 5.3 angegeben. Die Parameter sind im Anhang Tab. A 3 aufgeführt.



**Abb. 5.7:** VLE im System CHA + n-Oktan. Exptl. Daten dieser Arbeit. Vorausberechnungen ( $k_{ij}=0$ ) mit der ESD-EoS und der PC-SAFT.

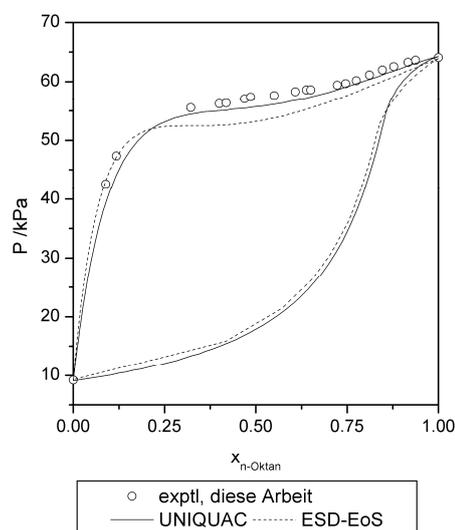
**Tab. 5.3:** Fehler der Anpassung an VLE-Daten im System CHA + n-Oktan (diese Arbeit) für die Modelle NRTL, UNIQUAC, ESD (CHA 2B), PC-SAFT(CHA 3B).

	Zahl d. Datenpkte.	Fehler	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS	PC-SAFT <sup>a)</sup>
VLE	22	$\Delta P$ /%	1,03	1,13	1,29	0,79
		$\Delta y$ /mol%	0,59	0,67	1,61	1,61

<sup>a)</sup>keine simultane Anpassung, es ist der mittlere Fehler für beide VLE-Datensätze angegeben

### 5.3.1.3 n-Oktan + Aniline

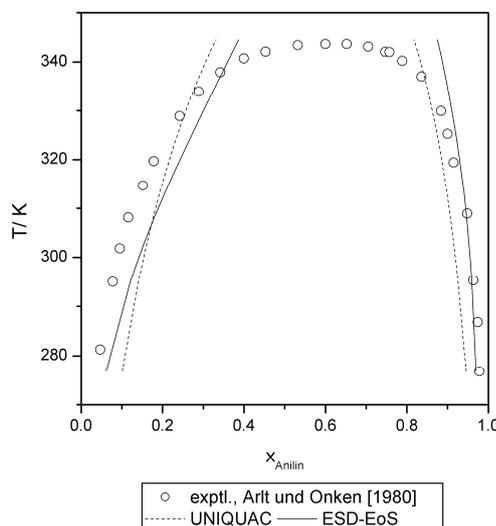
Zuerst wird wieder die gemeinsame Anpassung von VLE- und LLE-Daten der Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD gezeigt. Danach werden Vorausberechnungen und Anpassungen der beiden Zustandsgleichungen einzeln für die VLE- und LLE-Daten diskutiert. Bei der gemeinsamen Anpassung erreichen beide Aktivitätskoeffizientenmodelle gute Ergebnisse bei der Beschreibung der P-x-Daten (Abb. 5.8). Der Fehler im Druck beträgt  $\sim 2,5\%$ . Die Verwendung temperaturabhängiger Parameter hat bei den Modellen NRTL und UNIQUAC auf die P-x-Daten kaum Einfluss. Jedoch können die Abweichungen für die Beschreibung des LLE um ca. 30 % verringert werden. Die ESD-EoS kann die Daten nur mit einem doppelt so großen Fehler im Vergleich zu den Aktivitätskoeffizientenmodellen wiedergeben und unterschätzt den Druck besonders im mittleren Konzentrationsbereich. Ein temperaturabhängiger Parameter ist hier wiederum notwendig. Damit können hier besonders die P-x-Daten besser beschrieben werden (Parameter konst.: Fehler für P 7,7 % ; Parameter temperaturabhängig: Fehler für P 4,3 %). Die LLE-Daten werden von der ESD-EoS mit temperaturunabhängigen und abhängigen Parametern gleich gut wiedergegeben.



**Abb. 5.8: P-x Daten im System n-Oktan + Anilin. Simultane Anpassung an P-x-Daten von Meinhardt [Grenner et al. 2006] und LLE-Daten [Arlt und Onken 1980].**

Die LLE-Daten sind für die Modelle herausfordernd, die starke Temperaturabhängigkeit kann von keinem Modell korrekt berechnet werden. Die Modelle NRTL und UNIQUAC liefern wieder fast identische Ergebnisse. Diese ergeben, dass die Löslichkeit der Komponenten ineinander bis ca. 330 K überschätzt wird. Außerdem wird die obere

kritische Entmischungstemperatur viel zu hoch berechnet. Die ESD-EoS kann die anilinreiche Seite im unteren Temperaturbereich bis ca. 310 K gut beschreiben. Die oktandreiche Seite weist einen zu geringen Oktangehalt gegenüber dem Experiment auf. Die Fehler sind in Tabelle 5.4 zusammengefasst.



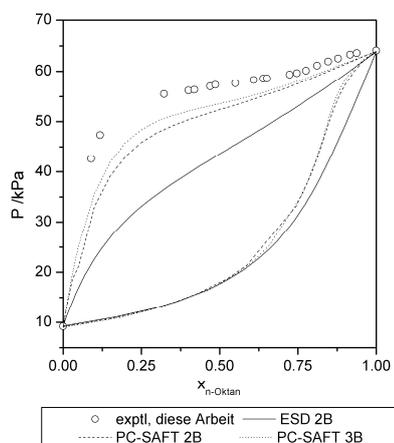
**Abb.5.9:** LLE im System n-Oktan + Anilin. Simultane Anpassung an P-x-Daten von Meinhardt [Grenner et al. 2006] und LLE-Daten [Arlt und Onken 1980].

**Tab. 5.4:** Fehler der simultanen Anpassung temperaturabhängiger Parameter an n-Oktan + Anilin P-x-Daten von Meinhardt [Grenner et al. 2006] und LLE-Daten [Arlt und Onken 1980] für die Modelle NRTL, UNIQUAC, ESD.

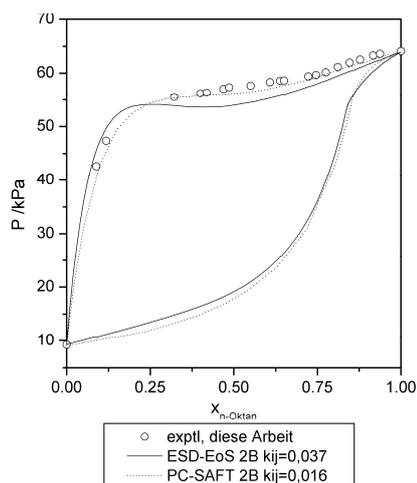
	Zahl d. Datenpunkte	Fehler	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS
P-x-Daten	19	$\Delta P$ /%	2,38	2,64	4,34
LLE	26	$\Delta x$ /mol%	4,54	4,82	4,66

In Abb. 5.10 sind die Vorausberechnungen ( $k_{ij} = 0$ ) mit den Zustandsgleichungen ESD und PC-SAFT gezeigt. Hier wurde Anilin mit der ESD-EoS wieder ausschließlich als 2B-Molekül betrachtet. Mit der PC-SAFT sind die Ergebnisse als 2B- sowie als 3B-Molekül dargestellt. Die ESD-EoS unterschätzt den Dampfdruck der Mischung im gesamten Konzentrationsbereich erheblich. Die Ergebnisse mit der PC-SAFT sind besser als die Vorausberechnungen der ESD-EoS. Wenn Anilin als 3B-Molekül betrachtet wird, sind die Ergebnisse noch etwas besser als für Anilin als 2B-Molekül. Die Stärke der Wechselwirkungen in diesem System wird von beiden Modellen unterschätzt, jedoch mit PC-SAFT besser beschrieben als mit der ESD-EoS. Folglich werden für die PC-SAFT Anilin als 2B-/3B-Molekül auch ein kleinere  $k_{ij}$ -Parameter (siehe Tab. 5.5) angepasst, um die Daten gut zu beschreiben (Abb. 5.11). Die ESD-EoS liefert weniger

zufrieden stellende Ergebnisse. Der Fehler ist im Druck auch mit angepasstem  $k_{ij}$ -Parameter deutlich größer als bei der PC-SAFT.

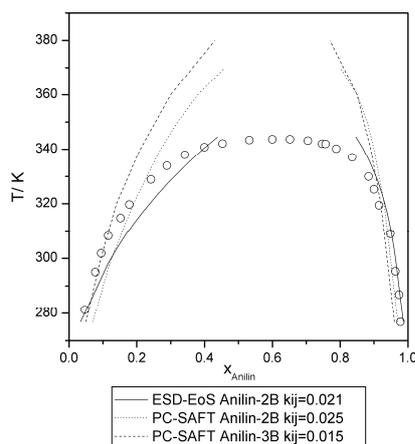


**Abb. 5.10: VLE im System n-Oktan + Anilin. Exptl. Daten von Meinhardt [Grenner et al. 2006]. Vorausberechnung ( $k_{ij} = 0$ ) mit der ESD-EoS und der PC-SAFT.**



**Abb. 5.11: VLE im System n-Oktan + Anilin. Exptl. Daten von Meinhardt [Grenner et al. 2006]. Anpassung der VLE-Daten mit der ESD-EoS und der PC-SAFT.**

Für das LLE werden mit der ESD-EoS bessere Ergebnisse erreicht als mit der PC-SAFT, wie in Abb. 5.12 zu erkennen ist. Im unteren betrachteten Temperaturbereich zeigen die Modelle nur geringe Abweichungen und die PC-SAFT hat hier leichte Vorteile gegenüber der ESD-EoS. Die Temperaturabhängigkeit wird jedoch von PC-SAFT schlechter beschrieben und eine Mischungslücke wird mit der PC-SAFT auch noch 40 K über dem experimentell ermittelten kritischen Punkt berechnet. Im Gegensatz zu den P-x-Daten wird beim LLE mit Anilin als 2B-Molekül ein leicht besseres Resultat erreicht. Die  $k_{ij}$ -Parameter sowie die Fehler der Anpassung mit der ESD-EoS und die PC-SAFT sind in Tab. 5.5 zusammengefasst.



**Abb. 5.12:** LLE im System n-Oktan + Anilin. Exptl. Daten von Arlt und Onken [1980]. Anpassung der LLE-Daten mit der ESD-EoS und der PC-SAFT.

**Tab. 5.5:** Abweichungen und  $k_{ij}$ -Parameter der separaten Anpassung an P-x-Daten im System n-Oktan + Anilin von Meinhardt [Grenner et al. 2006] und LLE-Daten [Arlt und Onken 1980] für die ESD-EoS und die PC-SAFT.

	Daten	$k_{ij}$	$\Delta P$ /%	$\Delta x$ /mol%
		ESD-EoS		
n-Oktan + Anilin 2B	VLE 383,15 K	0,037	3,73	-
	LLE	0,021	-	3,78
		PC-SAFT		
n-Oktan + Anilin 3B	VLE 383,15 K	0,012	0,78	-
	LLE	0,015	-	9,31
n-Oktan + Anilin 2B	VLE 383,15 K	0,016	0,76	-
	LLE	0,025	-	8,62

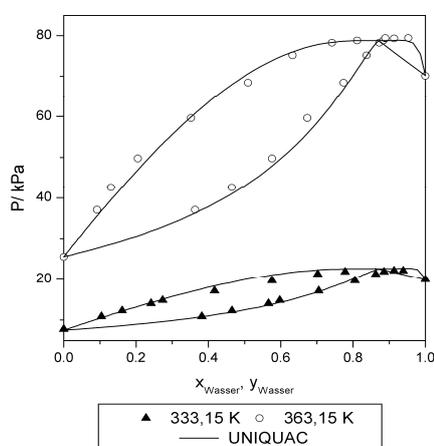
### 5.3.2 Systeme mit Kreuzassoziation

#### 5.3.2.1 Wasser + Cyclohexylamin

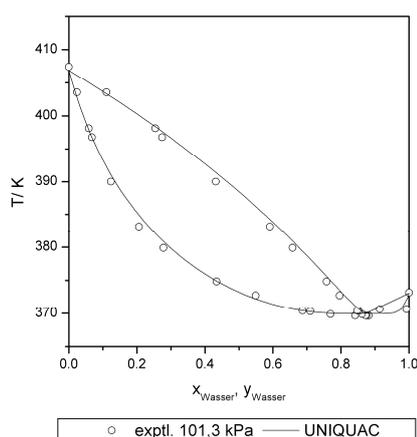
In der Literatur wurden für das System Wasser + CHA azeotrope Daten von Carswell und Morill [1937] und ein isobarer Datensatz bei Normaldruck von Tanaka et al. [2001] gefunden. Das Konsistenzkriterium für die Daten von Tanaka et al. liegt etwas über dem im Kapitel „Theoretische Grundlagen“ beschriebenen Wert von  $|y_i^{\text{calcd}} - y_i^{\text{exptl}}| \leq 0,01$ . Bei diesem System liegt der Wert bei 0,011, trotzdem wurde dieser Datensatz verwendet. Außerdem wurden im Rahmen dieser Arbeit VLE-Daten bei 333,15 und 363,15 K gemessen. Diese sind nach dem o. g. Test konsistent. Auch die gemessenen VLE-Daten

(Tab. A 7) dieser Arbeit zeigen im Bereich hoher Wasser-Konzentration ( $x_{\text{Wasser}} \sim 0,85$ ) azeotropes Verhalten.

Die Aktivitätskoeffizientenmodelle und die ESD-EoS erreichen gute Ergebnisse, wenn die Daten von Carswell und Morrill, Tanaka et al. und dieser Arbeit simultan modelliert werden. Die Abweichungen betragen im Druck  $\sim 2 \%$  und für die Dampfphase  $\sim 2 \text{ mol\%}$ . Für die NRTL-Gleichung können diese Ergebnisse mit konstanten Parametern erreicht werden. Die Ergebnisse der Anpassung sind für die Modelle sehr ähnlich. Deswegen werden in Abb. 5.13 und 5.14 nur die Resultate der UNIQUAC-Gleichung präsentiert. Die Abweichungen der gemeinsamen Anpassung sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst.



**Abb. 5.13: VLE im System Wasser + CHA. Exptl. Daten dieser Arbeit. Ergebnisse mit der UNIQUAC-Gleichung der simultanen Anpassung an diese VLE-Daten; azeotrope Daten von Carswell und Morrill [1937] sowie VLE-Daten von Tanaka et al. [2001].**



**Abb. 5.14: VLE im System Wasser + CHA. Exptl. Daten von Tanaka et al. [2001]. Ergebnisse mit der UNIQUAC-Gleichung der simultanen Anpassung an diese VLE-Daten; azeotrope Daten von Carswell und Morrill [1937] und VLE-Daten dieser Arbeit.**

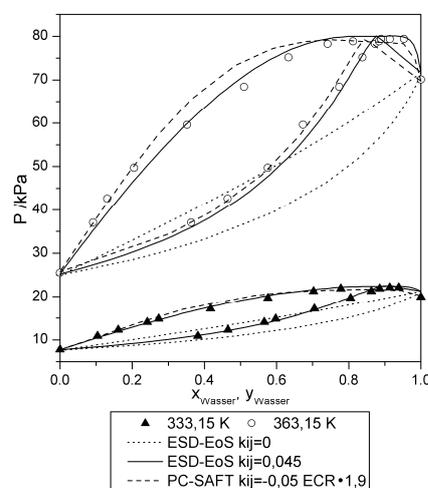
**Tab. 5.6: Fehler der simultanen Anpassung temperaturabhängiger Parameter im System Wasser + CHA der Modelle NRTL, UNIQUAC, ESD an VLE-Daten dieser Arbeit sowie Tanaka et al. [2001] und azeotrope Daten von Carswell und Morrill [1937].**

	Zahl d. Datenpunkte	Fehler	NRTL <sup>a)</sup>	UNIQUAC	ESD-EoS
VLE	38	$\Delta P / \%^{a)}$	1,83	2,05	2,10
		$\Delta y / \text{mol}\%^{b)}$	1,87	1,85	1,41

<sup>a)</sup>für NRTL temperaturunabhängige Parameter

Mit der ESD-EoS (beide Komponenten als 2B-Molekül betrachtet) und der PC-SAFT erfolgte der Vergleich der Einzelanpassung an die hier gemessenen VLE-Daten. Wasser wird für die PC-SAFT mit vier Assoziationsstellen angenommen (4C) und CHA wird physikalisch korrekt als 3B- aber zusätzlich auch als 2B-Molekül betrachtet.

Die Vorausberechnung ( $k_{ij} = 0$ ) mit der PC-SAFT liefert einen viel zu großen Dampfdruck für den gesamten Konzentrationsbereich (nicht dargestellt) unabhängig vom gewählten Assoziationsschema für CHA. Die Wechselwirkungen in diesem System werden unterschätzt. Wahrscheinlich, weil in der PC-SAFT ionische Wechselwirkungen, die das stark basische CHA ermöglicht, nicht berücksichtigt werden. Daher wurde versucht, die Assoziationsstärke durch Multiplizieren der „Elliott Regel“ (Gl. 2.32) mit einem konstanten Faktor (Faktor = 1,9) zu erhöhen. Damit konnten zusammen mit einem angepassten  $k_{ij}$ -Parameter  $\sim -0,05$  eindeutig bessere Ergebnisse erzielt werden, wobei die Resultate von CHA als 3B-Molekül etwas besser sind als von CHA als 2B-Molekül, Abb. 5.15. Die ESD-EoS, ebenso ohne einen Term für ionische Wechselwirkungen, liefert in der Vorausberechnung ideales Verhalten. Mit der Anpassung des  $k_{ij}$ -Parameters  $\sim 0,045$  wird ein zufrieden stellendes Ergebnis erhalten, siehe Abb. 5.15 und Tab. 5.7.



**Abb. 5.15: VLE im System Wasser + CHA. Exptl. Daten dieser Arbeit. ESD-EoS Vorausberechnung, Einzelanpassung der Zustandsgleichungen ESD und PC-SAFT.**

**Tab. 5.7: Abweichungen und  $k_{ij}$ -Parameter der separaten Anpassung an VLE-Daten dieser Arbeit im System Wasser + CHA für die ESD-EoS und die PC-SAFT.**

	Daten	$k_{ij}$	$\Delta P / \%$	$\Delta y / \text{mol} \%$
ESD-EoS				
CHA 2B + Wasser 2B	VLE 333,15 K	0,045	2,71	1,35
	VLE 363,15 K	0,071	3,65	1,80
	VLE 333,5 K / 363,15 K	$k_{ij}^C = -0,0065$ $k_{ij}^T = 0,00086^{\text{a}}$	3,21	1,59
PC-SAFT				
CHA 3B + Wasser 4C	VLE 333,15 K	$ECR \cdot 1.9^{\text{b}}$ $k_{ij} = -0,05$	3,02	4,03
	VLE 363,15 K	$ECR \cdot 1.9^{\text{b}}$ $k_{ij} = -0,03$	3,50	2,89

<sup>a)</sup>  $k_{ij} = k_{ij}^C + k_{ij}^T (T - 273,15 \text{ K})$

<sup>b)</sup> ECR-Elliott-combining-rule, Gl. (2.32)

### 5.3.2.2 Wasser + Anilin

Für das System Wasser + Anilin sind in der Literatur eine große Anzahl an VLE- und LLE-Daten verfügbar. Die Mischungslücke wurde in einem großen Temperaturbereich untersucht. Die kritische Entmischungstemperatur kann mit ca. 437 K angegeben werden. In nachstehender Tab. 5.8 wird eine Übersicht der Daten gegeben.

Für die Parameteranpassung wurden VLE-Daten von Schreinemakers [1900], Griswold et al. [1940], Röck und Sieg [1955], Horyna [1959], und Zharikov et al. [1975] herangezogen. Der Datensatz von Zharikov et al. ist jedoch nur konsistent, wenn 3 der 8 Datenpunkte nicht beachtet werden. Da die anderen Datensätze entweder nur Informationen über den Bereich sehr hoher Wasserkonzentrationen enthalten oder nicht konsistent sind, wurden sie in der Anpassung nicht berücksichtigt.

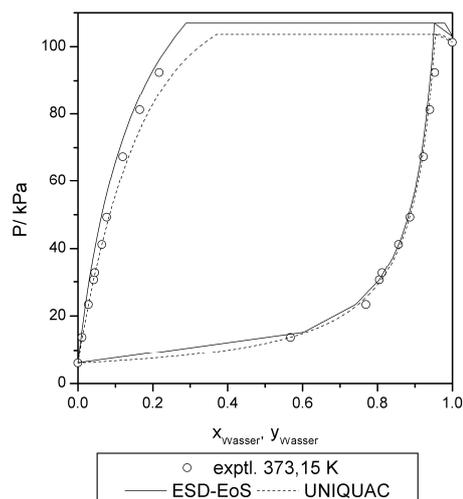
Bei den LLE-Daten sind einige Datensätze sehr alt [Alexejew 1886, Herz 1889, Vaubel 1886, Speakman 1935: alle Daten aus Sørensen und Arlt 1979], jedoch wurde nur von Alexejew das LLE bis zum kritischen Punkt vermessen. Die Anpassung ohne die Daten von Alexejew ergab, dass der kritischen Punktes 50 K zu niedrig berechnet wurde. Deshalb wurden Alexejew's Werte mit einbezogen. Weil die isobaren VLE- und LLE-Daten eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, wurden die Parameter mit einer linearen Temperaturabhängigkeit angepasst. Dadurch sind die Fehler der Modellierung um 50 % kleiner im Vergleich zu den Ergebnissen der Parameter ohne Temperaturabhängigkeit. Die Abweichungen der simultanen Anpassung an die Phasengleichgewichtsdaten für die Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD sind in Tabelle 5.9 zusammengefasst. Um die Güte der Anpassung zu verdeutlichen, werden die Ergebnisse

in Abb. 5.16 an VLE-Daten von Griswold et al. [1940] exemplarisch gezeigt. Die Aktivitätskoeffizientenmodelle sind in der Lage, die verschiedenen VLE- sowie LLE-Daten (Tab. 5.9) mit geringen Abweichungen wiederzugeben. Um die Abb. 5.16 übersichtlich zu halten, sind von den sehr ähnlichen Ergebnissen der Aktivitätskoeffizientenmodelle wiederum nur die Resultate des UNIQUAC-Modells eingezeichnet. Große Abweichungen ( $\sim 9\%$  rel. Fehler) im Druck werden bei der simultanen Anpassung mit der ESD-EoS erhalten. Dies ist vermutlich auch auf die nicht zufrieden stellende Anpassung an die LLE-Daten zurückzuführen, denn wie in Abb. 5.17 zu erkennen ist, wird von der ESD-EoS eine zu geringe Löslichkeit von Wasser in der anilinreichen Phase berechnet. Außerdem benötigt die ESD-EoS auch temperaturabhängige Parameter, um gute Ergebnisse für das LLE zu erreichen. Bei temperaturunabhängigen Parametern vergrößert sich der Fehler für die LLE-Daten um das Dreifache.

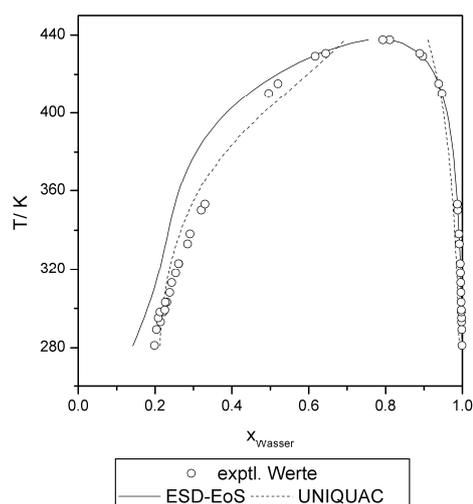
**Tab. 5.8: Literaturübersicht der Daten des binären Systems Anilin + Wasser. Die mit „\*\*“ gekennzeichneten Datensätze wurden in die simultane Anpassung einbezogen.**

Datenart	Quelle	Beschreibung
VLE	Schreinemakers [1900]	isotherme Daten 329.45 K und 348.15 K (konsistent)*
	Speakman [1935]	isotherme Daten 293.15 K nur Wasserseite
	Griswold et al. [1940]	isobare Daten 99.33 kPa (nicht konsistent), isotherme Daten 373.15 K (konsistent)*
	Röck und Sieg [1955] Horyna [1959]	isotherme Daten 313.15 K (konsistent)* 98.9 kPa nur Wasserseite*; azeotrope Daten in drei unterschiedlichen Druckbereichen 600 kPa, 1100 kPa, 1600 kPa
	Kolyuchkina et al. [1971]	isobare Daten 101.32 kPa (nicht konsistent)
	Zharikov et al. [1975]	isobare Daten 101.325 kPa (konsistent)*
	Dallos et al. [1983]	isotherme Daten 323.2 K, nur Wasserseite
	LLE	Alexejew [1886] <sup>a)</sup>
Vaubel [1895] <sup>a)</sup>		1 Datenpunkt (wasserreiche Phase)*
Herz [1889] <sup>a)</sup>		2 Datenpunkte*
Speakman [1935] <sup>a)</sup>		1 Datenpunkt*
Griswold et al. [1950] <sup>a)</sup>		2 Datenpunkte*
Sazonov et al. [2001]		3 Datenpunkte*

<sup>a)</sup>entnommen aus Sørensen und Arlt [1979]



**Abb. 5.16: VLE im System Wasser + Anilin bei 373.15 K. Exptl. Daten von Griswold et al. [1940]. Gemeinsame Anpassung der VLE- und LLE-Daten (siehe Tab. 5.8) mit den Modellen UNIQUAC und ESD.**

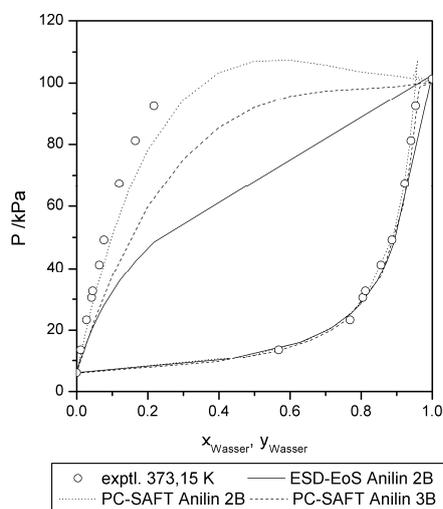


**Abb. 5.17: LLE im System Wasser + Anilin. Exptl. Daten siehe Tab. 5.8. Gemeinsame Anpassung der VLE- und LLE-Daten (siehe Tab. 5.8) mit den Modellen UNIQUAC und ESD.**

**Tab. 5.9: Abweichungen der simultanen Anpassung temperaturabhängiger Parameter im System Wasser + Anilin an VLE- und LLE-Daten (siehe Tab. 5.8) für die Modelle NRTL, UNIQUAC, ESD.**

	Zahl d. Datenpunkte	Fehler	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS
VLE	45	$\Delta P$ /%	2,14	2,52	8,93
		$\Delta y$ /mol%	0,57	0,79	0,99
LLE	21	$\Delta x$ /mol%	1,24	1,38	2,96

Bei der Vorausberechnung der Dampfdrücke bei 373,15 K liefert die PC-SAFT mit Anilin als 2B-Molekül bessere Resultate als Anilin als 3B-Molekül und die ESD-EoS. In Abb. 5.19 ist die Anpassung der Zustandsgleichungen an die Daten von Griswold et al. [1940] präsentiert. Hier werden für die ESD-EoS auch die Ergebnisse der gemeinsamen Anpassung mit temperaturabhängigen Parametern gezeigt, da die Ergebnisse ohne Verwendung der LLE-Daten deutlich schlechter sind. Trotzdem ist das System nur qualitativ gut beschrieben. Die PC-SAFT liefert hier eindeutig bessere Ergebnisse. Dabei ist zu bemerken, dass die Abweichungen von Anilin mit 3 Assoziationsstellen (3B) kleiner sind als bei Anilin mit 2 Assoziationsstellen (2B), aber der 3B  $k_{ij}$ -Parameter größer ist als der der 2B-Anpassung, siehe Tab. 5.10.



**Abb. 5.18: VLE im System Wasser + Anilin. Exptl. Daten von Griswold et al. [1940] bei 373.15 K. Vorausberechnungen der mit der ESD-EoS (Wasser 2B) und der PC-SAFT (Wasser 4C).**

Abbildung 5.20 zeigt, dass die Beschreibung der LLE-Daten mit beiden Zustandsgleichungen nicht zufrieden stellend gelingt. Die PC-SAFT kann den unteren Temperaturbereich (ca. 280 – 340 K) gut beschreiben, jedoch nicht die sich schließende Mischungslücke oberhalb von 340 K. Die ESD-EoS hingegen kann den Verlauf der Daten besser berechnen, inklusive des kritischen Punktes. Doch besonders die anilinreiche Phase wird mit größeren Abweichungen berechnet. Im Gegensatz zu der PC-SAFT wird der  $k_{ij}$ -Parameter temperaturabhängig verwendet. In Tab. 5.10 sind die Abweichungen und  $k_{ij}$ -Parameter der Anpassung und für die ESD-EoS und der PC-SAFT aufgeführt.

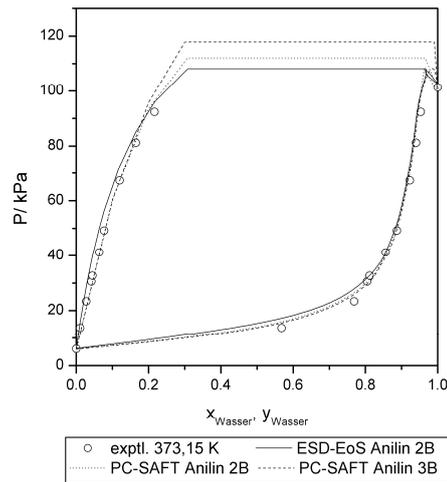


Abb. 5.19: VLE im System Wasser + Anilin. Exptl. Daten von Griswold et al. [1940]. Einzelanpassung mit der ESD-EoS (Wasser 2B) und der PC-SAFT (Wasser 4C).

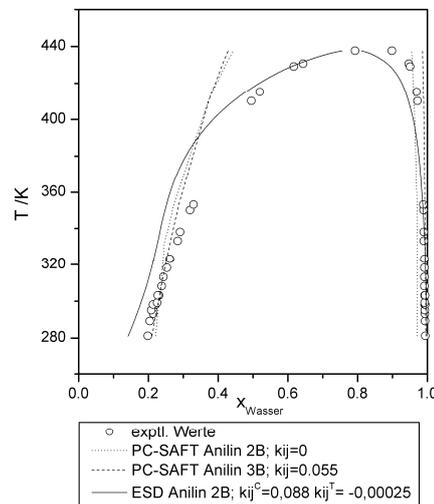


Abb. 5.20: LLE im System Wasser + Anilin. Anpassung mit der ESD-EoS (Wasser 2B) und PC-SAFT (Wasser 4C).  $k_{ij}$ -Parameter siehe Tab. 5.10.

Tab. 5.10: Abweichungen und  $k_{ij}$ -Parameter der separaten Anpassung an VLE-Daten [Griswold et al. 1940] und LLE-Daten (siehe Tab. 5.8) im System Wasser + Anilin mit der PC-SAFT und der simultanen Anpassung mit der ESD-EoS.

Daten		$k_{ij}$	$\Delta P$ /%	$\Delta y$ /mol%	$\Delta x$ /mol%
ESD-EoS					
Wasser 2B + Anilin 2B	VLE 373,15 K	$k_{ij}^C=0,088$ $k_{ij}^T=-0,0002^a)$	8,93	0,99	-
	LLE	$k_{ij}^C=0,088$ $k_{ij}^T=-0,0002^a)$	-	-	2,96
PC-SAFT					
Wasser 4C + Anilin 3B	VLE 373,15 K	0,085	3,26	0,93	-
	LLE	0,055	-	-	3,34
Wasser 4C + Anilin 2B	VLE 373,15 K	0,03	3,75	0,94	-
	LLE	0,00	-	-	4,02

<sup>a)</sup>  $k_{ij}=k_{ij}^C+k_{ij}^T(T-273,15\text{ K})$

### 5.3.2.3 Cyclohexylamin + Anilin

Für die Anpassung der Wechselwirkungsparameter der Aktivitätskoeffizientenmodelle und der ESD-EoS wurden in der Literatur gefundene isobare VLE-Daten verwendet. Es wurde je ein isobarer VLE-Datensatz bei Normaldruck von Novak et al. [1960] sowie von Zharikov et al. [1976] verwendet. Der Konsistenztest nach Christiansen und Fredenslund [1975] fällt für den Datensatz von Novak et al. positiv aus, für die weiteren Datensätze von Zharikov et al. bei 5,99 kPa und 11,99 kPa negativ aus. Der Datensatz bei 101,3 kPa von Zharikov et al. zeigt im Konsistenztest zwischen berechneter und experimenteller Dampfphasenzusammensetzung eine Abweichung von 0,11 Mol %, erlaubt sind 0,10 Mol% aufgrund dieser nur gering größeren Abweichungen wurden die Daten trotzdem in die Anpassung mit einbezogen. Die beiden anderen Datensätze wurden ignoriert. Weiterhin wurden bei 333,15 und 363,15 K isotherme VLE-Daten gemessen, die den Konsistenztest bestehen [Grenner et al. 2005]. Es sind in der Literatur außerdem azeotrope Daten vorhanden [Gmehling et al. 1994c], diese sind aber unvollständig, nur Druck und Temperaturwerte ohne Sumpf- oder Dampfphasenzusammensetzung sind angegeben, so dass sie nicht mit in die Anpassung einbezogen wurden.

**Tab. 5.11: Abweichungen der simultanen Anpassung temperaturabhängiger Parameter im System CHA + Anilin für die Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD.**

	Zahl d. Datenpunkte	Fehler	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS
VLE	40	$\Delta P$ /%	1,14	1,07	1,38
		$\Delta y$ /mol%	0,64	0,76	1,32

Die Zustandsgleichungen lieferten bei der Vorausberechnung der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten gute Ergebnisse. Die ESD-EoS berechnet das System mit nur sehr geringen Abweichungen voraus und mit einem kleinen  $k_{ij}$ -Parameter ( $k_{ij} = -0,0004$ ) können die Fehler minimiert werden. Für die PC-SAFT wurde die Vorausberechnung mit den Aminen als 2B- sowie als 3B-Molekül vorgenommen. Die Berechnung mit 3 Assoziationsstellen erreicht leicht bessere Ergebnisse und wird deshalb in Abb. 5.21 gezeigt. Die Anpassung des  $k_{ij}$ -Parameters ergibt ein gutes Ergebnis mit einem Wert von  $k_{ij} \sim -0,02$ . Der Fehler für die Dampfphasenzusammensetzung ist bei beiden Zustandsgleichungen sehr klein, aber der Fehler für den Dampfdruck ist mit der PC-SAFT mit  $\sim 3,5$  % nicht zufrieden stellend.

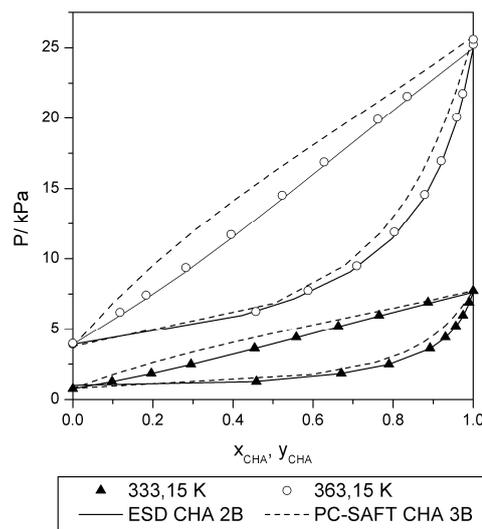


Abb. 5.21: VLE im System CHA + Anilin. Exptl. Daten dieser Arbeit. Vorausberechnungen ( $k_{ij}=0$ ) mit der ESD-EoS und der PC-SAFT.

Tab. 5.12: Abweichungen und  $k_{ij}$ -Parameter der separaten Anpassung an VLE-Daten, dieser Arbeit im System CHA + Anilin mit der ESD-EoS und der PC-SAFT.

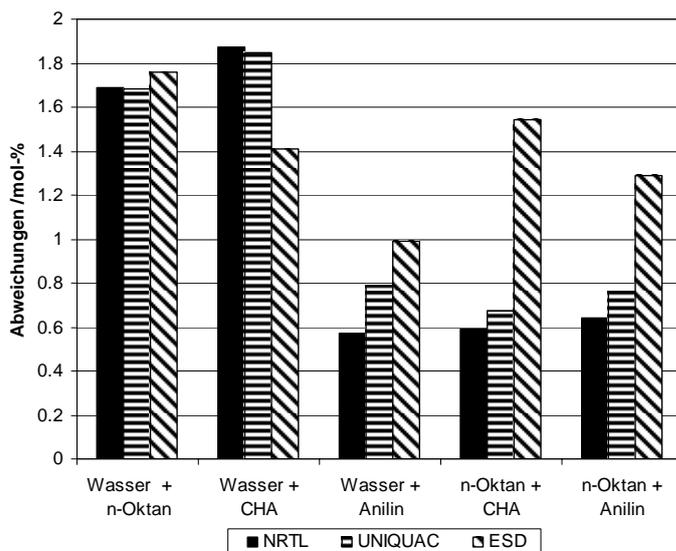
	Daten	$k_{ij}$	$\Delta P / \%$	$\Delta y / \text{mol}\%$
	ESD-EoS			
CHA 2B+Anilin 2B	VLE 333,15 K	-0,0004	2,16	0,02
	VLE 363,15 K	0,0004	0,88	0,01
	PC-SAFT			
CHA 3B+ Anilin 3B	VLE 333,15 K	-0,025	3,55	0,02
	VLE 363,15 K	-0,02	3,54	0,01
CHA 3B+ Anilin 2B	VLE 333,15 K	-0,022	3,45	1,00
	VLE 363,15 K	-0,018	2,74	0,86

### 5.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse in den binären Systemen

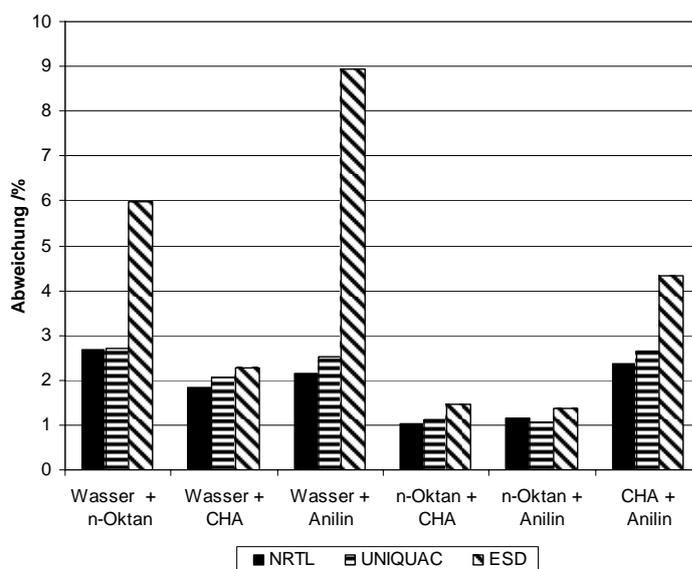
In diesem Abschnitt werden die bei der simultanen Anpassung der Parameter an experimentelle Daten erreichten Ergebnisse mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD-EoS verglichen und zusammengefasst. Da nur drei der sechs Systeme Entmischung aufweisen, finden die folgenden Vergleiche ausschließlich an den Abweichungen der VLE-Daten statt (simultane Anpassung). Außerdem werden die erhaltenen Abweichungen der separaten Anpassung an einzelne experimentelle Daten mit den Zustandsgleichungen gegenübergestellt.

Ein absoluter Vergleich der Modelle ist nicht möglich, denn die Modelle besitzen eine unterschiedliche Anzahl von Parametern zur Anpassung an experimentelle Daten. Es werden die Ergebnisse der Modelle hier trotzdem verglichen, da es aus theoretischer Sicht immer wünschenswert ist, eine geringe Anzahl an Parametern anzupassen, aber bei der praktischen Anwendung eine kleinere Rolle spielt.

Abbildung 5.22 zeigt die Abweichungen in der Dampfphasenzusammensetzung bei der simultanen Parameteranpassung für die binären Systeme. Das System n-Oktan + Anilin ist in Abb. 5.22 nicht enthalten, da für diese Mischung keine Dampfphase vermessen wurde. Allgemein werden mit allen Modellen gute Ergebnisse erhalten. Der Fehler liegt immer unter 2 mol%. Die NRTL-Gleichung liefert bei drei Systemen die kleinste Abweichung und ist nur im System Wasser + CHA weniger gut als die anderen beiden Modelle. Für Abweichungen im Dampfdruck (Abb. 5.23) wird von der NRTL-Gleichung ein noch besseres Resultat erreicht. Hier werden sogar in fünf von sechs Systemen die geringsten Abweichungen erhalten. Die NRTL-Gleichung hat drei Parameter, wenn der konstant gehaltene „nonrandomness“-Parameter  $\alpha$  angepasst wird und damit die größte Anzahl von Parametern unter den hier verwendeten Modellen. Jedoch werden für die NRTL-Gleichung keine Reinstoffparameter benötigt. Die Resultate der UNIQUAC-Gleichung sind häufig denen der NRTL-Gleichung sehr ähnlich und unterscheiden sich nur um Zehntel-Prozent. Die UNIQUAC-Gleichung verwendet zwei Reinstoffparameter, außerdem sind zwei Parameter für Anpassungen vorhanden. Die Abweichungen der Parameteranpassung mit der ESD-EoS sind für die Dampfphasenzusammensetzung meist etwas größer als mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen. Die ESD-EoS basiert auf einem viel stärkeren theoretischen Hintergrund und verwendet für nicht-assoziierende Stoffe drei Reinstoffparameter und fünf für assoziierende Komponenten. Es kann nur ein Parameter als Korrektur in der Mischungsregel der Dispersionsenergie  $\epsilon$  angepasst werden. Weiterhin ist im Gegensatz zu den Aktivitätskoeffizientenmodellen eine Vorausberechnung in binären Systemen möglich. Dennoch sind die Anpassungen verglichen mit der NRTL-Gleichung und UNIQUAC-Gleichung etwas schlechter.



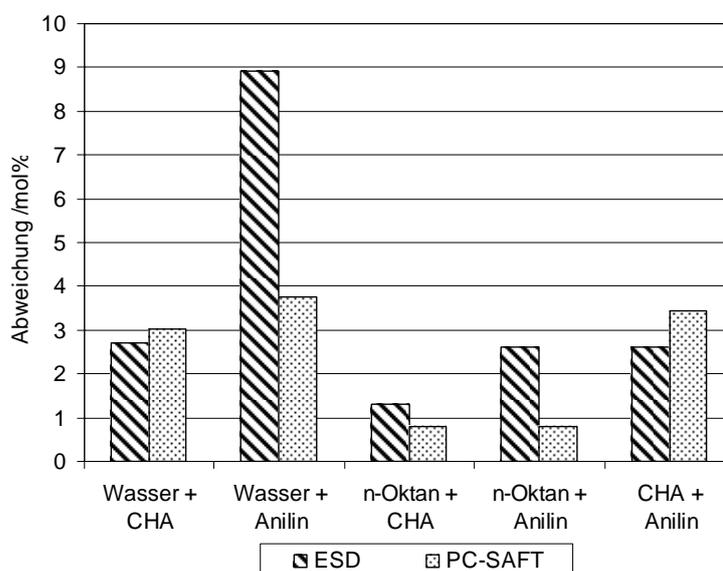
**Abb. 5.22:** Abweichungen der Dampfphasenzusammensetzung der simultanen Parameteranpassung mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD.



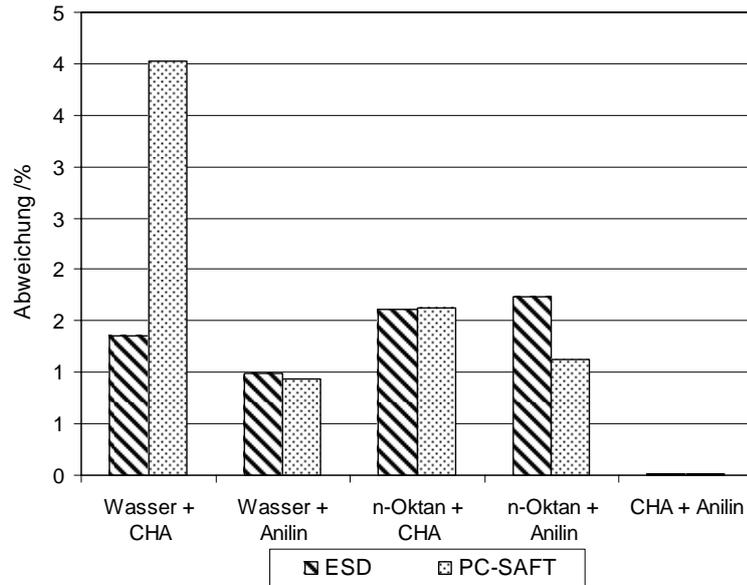
**Abb. 5.23:** Abweichungen des Dampfdruckes der simultanen Parameteranpassung mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD.

Die ESD-EoS und PC-SAFT sind besser miteinander vergleichbar. Die PC-SAFT wurde nicht in den obigen Vergleich einbezogen, da mit dieser Zustandsgleichung keine simultane Anpassung erfolgte. Wiederum sind in den beiden Abbildungen 5.24 und 5.25 die erreichten Abweichungen von separaten Anpassungen an experimentelle VLE-Daten gezeigt. Das System n-Oktan + Wasser wird hier nicht betrachtet, weil es oben schon ausführlich diskutiert wurde und mit der PC-SAFT die azeotropen Daten des Sys-

tems nicht modelliert wurden. Es kann hier keine klare Aussage getroffen werden, welche Zustandsgleichung sich besser für die Modellierung der untersuchten Systeme eignet. Die PC-SAFT liefert einmal einen besonders großen Fehler für die Dampfphasenzusammensetzung im System Wasser + CHA. Für die anderen Systeme ist die Qualität der Anpassung durchaus ähnlich. Hingegen ist der Fehler der Anpassung für den Dampfdruck im System Wasser + Anilin von ESD-EoS sehr groß, aber wiederum sind die anderen Systeme im Durchschnitt gleich gut beschrieben. Ein noch besserer Vergleich wäre möglich, wenn die  $k_{ij}$ -Parameter mit aufgeführt wären, da diese eine Aussage erlauben, wie stark die Dispersionsenergie korrigiert werden muss, und damit eine Bewertung der Güte der Theorie der Zustandsgleichung für das jeweilige System zulässt. Aber beide Modelle benötigen jeweils für ein System eine größere Anzahl an Parametern. Die ESD-EoS benötigt temperaturabhängige Parameter für das System Wasser + Anilin. Die PC-SAFT benötigt den Faktor 1,9 in der „Elliott Regel“, um die Assoziationsstärke im System Wasser + CHA zu erhöhen. Deswegen ist es nicht möglich, den  $k_{ij}$ -Parameter mit in diesen Vergleich einzubeziehen.



**Abb. 5.24:** Abweichung der Dampfphasenzusammensetzung der separaten Parameteranpassung mit der ESD-EoS und der PC-SAFT.



**Abb. 5.25:** Abweichung des Dampfdruckes der separaten Parameteranpassung mit der ESD-EoS und der PC-SAFT.

#### 5.4 Vorausberechnungen in Multikomponentensystemen

In diesem Abschnitt werden Vorausberechnungen ternärer LL(L)E und VLE in Systemen aus den Komponenten Wasser, n-Oktan, CHA und Anilin gezeigt, die auf Parametern basieren, die ausschließlich an binären Daten angepasst worden sind. Es werden keine ternären Informationen verwendet. Bei den Vorausberechnungen wird der Effekt der Parametrisierung untersucht. Es wurden Parameter durch simultane Anpassung an in der Literatur vorhandenen und für diese Arbeit gemessenen binären Daten bestimmt. Diese Parameterbestimmung wurde im Zusammenhang mit den in den vorherigen Kapiteln besprochenen binären Systemen diskutiert und ist Kern der unten gezeigten Vorausberechnungen. Die Parameter sind im Anhang in Tabelle A 3 zu finden.

Zusätzlich wurden auch Parameter an einzelne Datensätze angepasst. Die dafür verwendeten Datensätze sind in Tabelle 5.13 aufgeführt. Es sollen damit Vorausberechnungen bei Verwendung nur weniger experimenteller Daten binärer Systeme gezeigt werden. Die Parameter sind in Tabelle A 4 zusammengestellt. Für die CHA-Systeme wurden VLE-Daten ausgewählt, da dort keine Mischungslücken auftreten, und für die drei anderen binären Systeme wurden LLE-Daten verwendet. Es wird erwartet, dass die Parameter der simultanen Anpassung bessere Gesamtergebnisse (für LLE und VLE) im Vergleich zu den separat, an einzelne Datensätze, angepassten Parameter liefern.

**Tab. 5.13: Daten für separate Anpassung der Parameter der Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD-EoS.**

System	Daten
Wasser + n-Oktan	LLE; Tsnonpolous [1999]
n-Oktan + CHA	VLE 333,15 K; diese Arbeit
n-Oktan + Anilin	LLE; Arlt und Onken [1980]
Wasser + CHA	VLE 333,15 K und 363,15 K; diese Arbeit <sup>a)</sup>
Wasser + Anilin	LLE; Sørensen und Arlt [1979]
CHA + Anilin	VLE 333,15 K; diese Arbeit

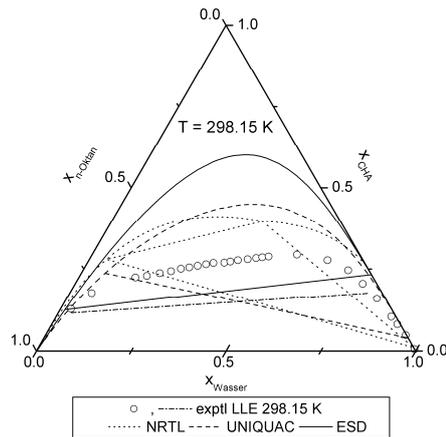
<sup>a)</sup> Hier wurden zwei VLE-Datensätze verwendet, weil sonst mit der ESD-EoS qualitativ falsch eine Mischungslücke in diesem System berechnet wird.

Die experimentelle Flüssigphasenzusammensetzung der ternären VLE wurde mit dem vorausberechneten Flüssig-Flüssig(-Flüssig) Gleichgewicht verglichen. Wenn sich diese innerhalb einer berechneten Mischungslücke befand, wurden die zu dieser Bruttozusammensetzung zugehörigen koexistierenden Phasen berechnet. Die Zusammensetzung einer dieser Phasen wurde dann als Flüssigphasenzusammensetzung für die VLE-Berechnung verwendet.

Es erfolgte ein Vergleich der Vorausberechnungen zwischen den Zustandsgleichungen ESD und PC-SAFT jedoch nur für die LL(L)E, basierend auf Parametern der Einzelausgleichs binäre Daten aus Tabelle A 6. Mit der PC-SAFT erfolgte keine Vorausberechnung der VLE, da diese Ergebnisse während des Aufenthaltes an der Dänisch-Technischen Universität in Lyngby, Dänemark entstanden und die VLE Berechnung nicht Ziel des Projektes waren.

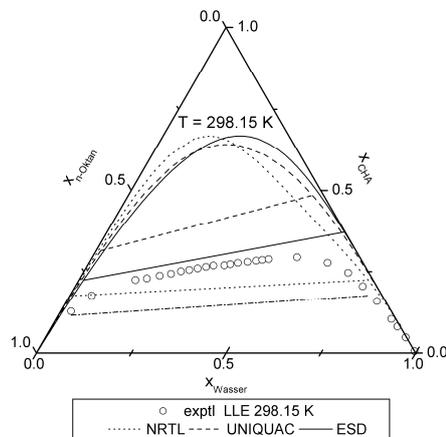
#### 5.4.1 Wasser + n-Oktan + Cyclohexylamin

Die Vorausberechnung der Binodalkurven und des Dreiphasengebietes gelingt in diesem System nicht zufrieden stellend. Die Aktivitätskoeffizientenmodelle und die ESD-EoS berechnen ein zu großes Zweiphasengebiet (Abb. 5.26).



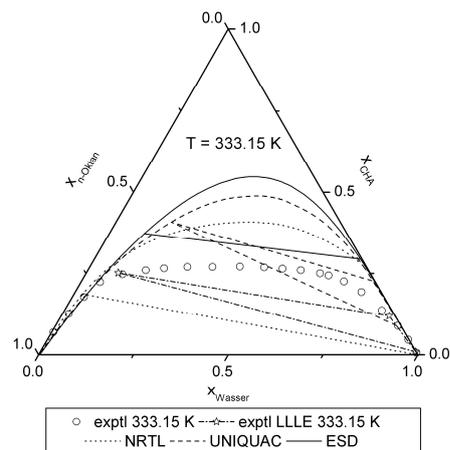
**Abb. 5.26:** Experimentelle und mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven, Konnoden und Dreiphasengebiete (Parameter aus simultaner Anpassung) im System Wasser + n-Oktan + CHA bei 298,15 K.

Die Ergebnisse mit den Parametern der simultanen Anpassung sind mit den Modellen NRTL und UNIQUAC etwas besser als mit der ESD-EoS. Jedoch wird mit der NRTL-Gleichung bei 298,15 K ein Dreiphasengebiet erhalten, welches nicht existiert, und die UNIQUAC-Gleichung berechnet den Anstieg der Konnoden falsch, wie in Abb. 5.26 zu erkennen ist. Die ESD-EoS hingegen liefert Konnoden die den experimentellen Ergebnissen besser entsprechen. In Abb. 5.27 sind die Ergebnisse der Vorausberechnung für 298,15 K mit den Parametern aus der separaten Anpassung (Daten Tab. 5.13) dargestellt. Die Ergebnisse der LLE-Vorausberechnung mit der ESD-EoS verändern sich gegenüber denen mit den Parametern der simultanen Anpassung kaum, die Aktivitätskoeffizientenmodelle liefern jetzt deutlich größere Abweichungen, ähnlich den Ergebnissen der ESD-EoS.

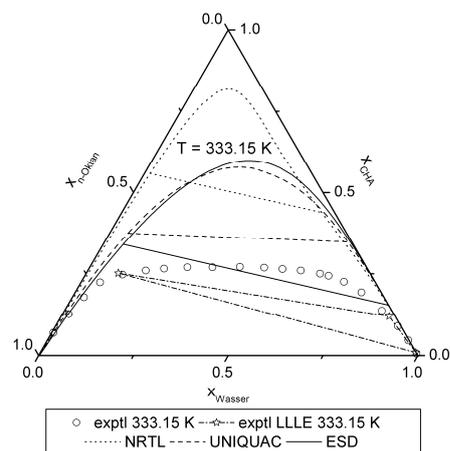


**Abb. 5.27:** Experimentelle und mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven und Konnoden (Parameter aus separater Anpassung) im System Wasser + n-Oktan + CHA bei 298,15 K.

Auch bei 333,15 K werden von allen Modellen zu große Zweiphasengebiete vorausgerechnet. Die NRTL-Gleichung liefert wieder die besten Ergebnisse, gefolgt von der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-EoS. Das auftretende Dreiphasengebiet wird nur von der UNIQUAC-Gleichung berechnet. Aufgrund der zu groß berechneten Mischungslücke wird jedoch besonders die oktanreiche Phase schlecht vorhergesagt. Die NRTL-Gleichung und die ESD-EoS berechnen Konnoden mit richtigem Anstieg. Die Vorausberechnungen für 333,15 K mit den Parametern der separaten Anpassung sind in Abb. 5.29 dargestellt.



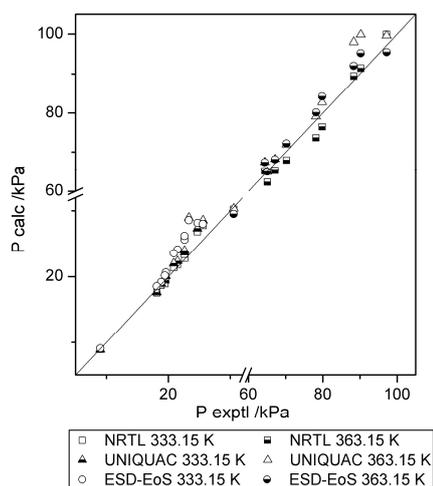
**Abb. 5.28: Experimentelle und mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausgerechnete Binodalkurven, Konnoden und Dreiphasengebiete (Parameter aus simultaner Anpassung) im System Wasser + n-Octan + CHA bei 333,15 K.**



**Abb. 5.29: Experimentelle und mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausgerechnete Binodalkurven, Konnoden und Dreiphasengebiete (Parameter aus separater Anpassung) im System Wasser + n-Octan + CHA bei 333,15 K.**

Es gelten für die Vorausberechnungen bei 333,15 K gleichen Aussagen wie für 298,15 K. Die Ergebnisse mit der ESD-EoS bleiben gleich, die Aktivitätskoeffizientenmodelle zeigen größere Abweichungen im Vergleich zu den simultan angepassten Pa-

parametern. In Abb. 5.30 ist zu erkennen, dass die Vorausberechnungen des VLE in diesem System mit den Parametern der simultanen Anpassung bei 333,15 K erfolgreicher sind als bei 363,15 K. Besonders die NRTL-Gleichung liefert gute Ergebnisse. Bei der höheren Temperatur berechnen alle Modelle Dampfdrücke mit größeren Abweichungen. Dabei ergibt die Vorhersage mit der NRTL-Gleichung oft zu niedrige Dampfdrücke. Die Dampfphasenzusammensetzung (siehe Tab. 5.14) wird in diesem System zufrieden stellend vorausberechnet, für alle Modelle ergeben sich Abweichungen kleiner 3 mol%. Die UNIQUAC-Gleichung und die ESD-EoS liefern größere Abweichungen im Dampfdruck. Die mit der NRTL-Gleichung berechneten Dampfdrücke sind weniger fehlerbehaftet. Die Aktivitätskoeffizientenmodelle liefern erwartungsgemäß mit Parametern der separaten Anpassung schlechtere Resultate als mit Parametern der simultanen Anpassung. Die ESD-EoS erreicht mit den Parametern der separaten Anpassung bessere Ergebnisse.

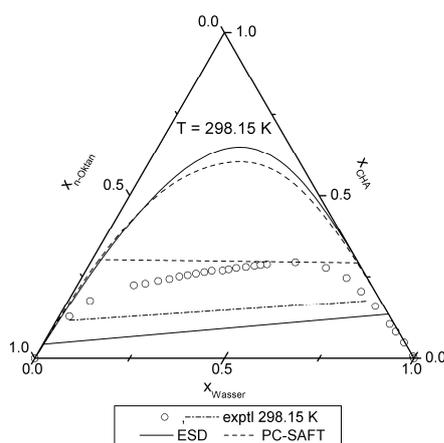


**Abb. 5.30:** Vergleich zwischen experimentellen und vorausberechneten Dampfdrücken (Parameter aus simultaner Anpassung) mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD im System Wasser + n-Oktan + CHA bei 333,15 und 363,15 K.

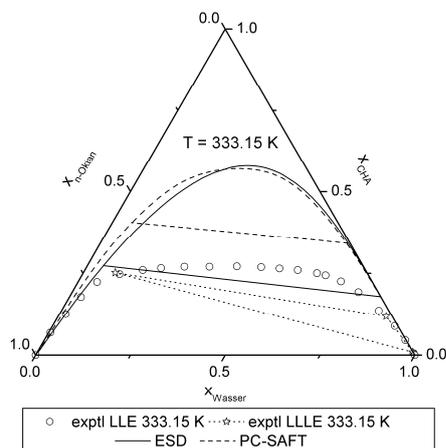
**Tab. 5.14:** Abweichungen zwischen experimentellen VLE-Daten und Vorausberechnungen (333,15 und 363,15 K zusammengefasst) mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD im System Wasser + n-Oktan + CHA.

	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS
	simultane Anpassung		
$\Delta P/\%$	3,76	5,05	6,32
$\Delta y/\text{mol } \%$	2,73	2,55	2,35
	separate Anpassung		
$\Delta P/\%$	16,33	8,08	3,84
$\Delta y/\text{mol } \%$	7,60	4,30	3,92

Der Vergleich der Vorausberechnungen des LLE mit den Zustandsgleichungen und Parametern der separaten Anpassung in Abb. 5.31 und 5.32 zeigt, dass keinem Modell ein Vorzug gegenüber dem anderen zu geben ist. Erneut wird für beide betrachteten Temperaturen eine viel zu große Mischungslücke vorausgerechnet. Die Ergebnisse der ESD-EoS und der PC-SAFT sind sehr ähnlich. Auch die Zustandsgleichungen mit Assoziationsterm sind somit nicht in der Lage das komplexe Flüssig-Flüssig(-Flüssig)-Gleichgewicht dieses Systems adäquat vorherzusagen.



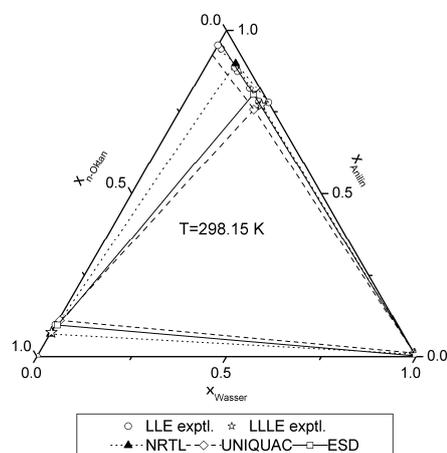
**Abb. 5.31:** Experimentelle und von der ESD-EoS bzw. der PC-SAFT vorausgerechnete Binodalkurven im System Wasser + n-Octan + CHA bei 298,15 K.



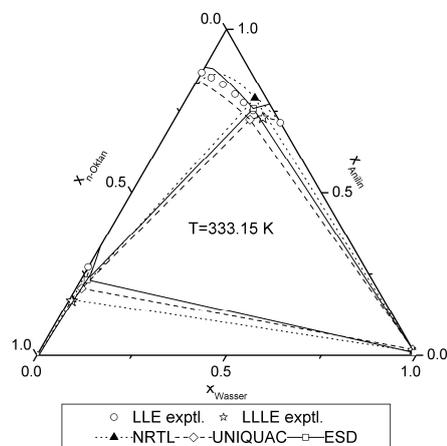
**Abb. 5.32:** Experimentelle und mit der ESD-EoS bzw. PC-SAFT vorausgerechnete Binodalkurven im System Wasser + n-Octan + CHA bei 333,15 K.

### 5.4.2 Wasser + n-Oktan + Anilin

Die Vorausberechnung des LL(L)E mit den Parametern der simultanen und der separaten Anpassung gelingt mit der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-EoS gleichgut, sowohl bei 298,15 K als auch 333,15 K. Die NRTL-Gleichung berechnet bei 298,15 K durch Überschätzen des Anilingehaltes in der anilinreichen Phase ein zu großes Dreiphasengebiet. Bei 333,15 K ist die Vorausberechnung zufrieden stellend und ist mit den anderen Modellen zu vergleichen. Da sich die Ergebnisse mit den Parametern der simultanen und separaten Anpassung kaum unterscheiden, sind in den Abb. 5.33 und 5.34 nur die Resultate der Parameter der simultanen Anpassung gezeigt.

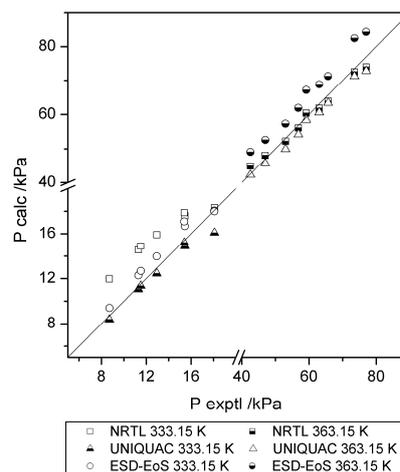


**Abb. 5.33: Experimentelles LLE und LLLE sowie Vorausberechnungen mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD (Parameter aus simultaner Anpassung) im System Wasser + n-Oktan + Anilin bei 298,15 K.**



**Abb. 5.34: Experimentelles LLE und LLLE sowie Vorausberechnungen mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD (Parameter aus simultaner Anpassung) im System Wasser + n-Oktan + Anilin bei 333,15 K.**

Das Flüssigkeit-Dampf Gleichgewicht wurde wiederum bei 333,15 K sowie 363,15 K bestimmt und zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen der Dampfdruck des Heteroazeotropes. In Abb. 5.35 ist zu sehen, dass die Dampfdrücke berechnet mit den Parametern der simultanen Anpassung mit der NRTL-Gleichung besonders bei 333,15 K und mit der ESD-EoS besonders bei 363,15 K überschätzt werden. Die UNIQUAC-Gleichung hingegen liefert für beide Temperaturen nur geringe Abweichungen zu den experimentellen Werten, siehe Tab. 5.15. Die Dampfphasenzusammensetzung wird von allen drei Modellen zufrieden stellend vorausberechnet, wobei die Ergebnisse der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-EoS mit Fehlern unter 2 % noch hervorzuheben sind. Deutlich schlechtere Ergebnisse wurden mit den Parametern der separaten Anpassung erreicht. Alle Modelle liefern Ergebnisse mit größeren Abweichungen, dabei ist dieser Effekt bei den Berechnungen mit der NRTL-Gleichung am kleinsten, und groß bei der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-EoS.

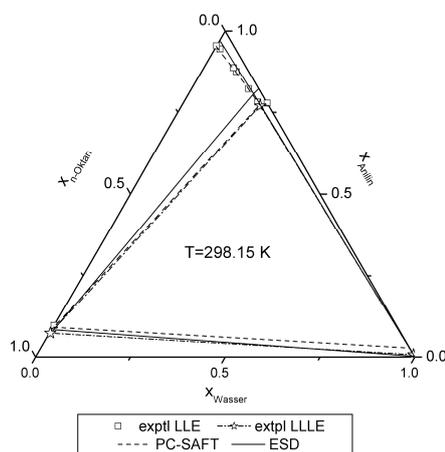


**Abb. 5.35:** Vergleich zwischen experimentellen und mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechneten Dampfdrücken (Parameter aus simultaner Anpassung) im System Wasser + n-Oktan + Anilin bei 333,15 und 363,15 K.

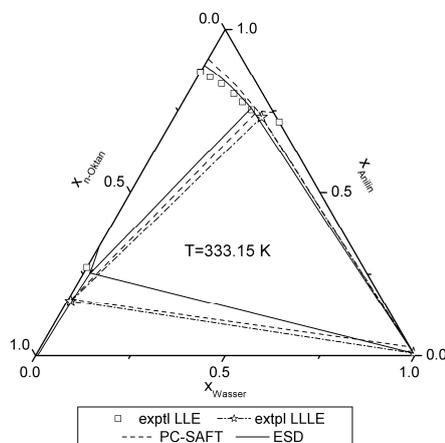
**Tab. 5.15:** Abweichungen zwischen experimentellen VLE-Daten und Vorausberechnungen (333,15 K; 363,15 K und Heteroazeotrope zusammengefasst) mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD im System Wasser + n-Oktan + Anilin.

	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS
	simultane Anpassung		
$\Delta P/\%$	8,77	2,88	7,08
$\Delta y/\text{mol } \%$	1,70	1,76	2,23
	separate Anpassung		
$\Delta P/\%$	9,11	14,34	15,98
$\Delta y/\text{mol } \%$	2,24	2,91	2,32

In den Abb. 5.36 und 5.37 ist die Vorausberechnung des LL(L)E von ESD und PC-SAFT präsentiert. Der  $k_{ij}$ -Parameter wurde nur an einem Datensatz angepasst, siehe Tab. 5.13. Mit beiden Zustandsgleichungen kann bei 298,15 K ein sehr gutes Ergebnis erreicht werden. Bei der höheren Temperatur wird von der ESD-EoS ein zu geringer n-Oktangehalt in der oktanreichen Phase geliefert, die anderen beiden Phasen sind gut vorhergesagt. Die PC-SAFT liefert wie bei 298,15 K ein gutes Resultat.



**Abb. 5.36: Experimentelles LLE und LLE sowie Vorausberechnungen mit der PC-SAFT bzw. der ESD-EoS (Parameter aus separater Anpassung) im System Wasser + n-Oktan + Anilin bei 298,15 K.**

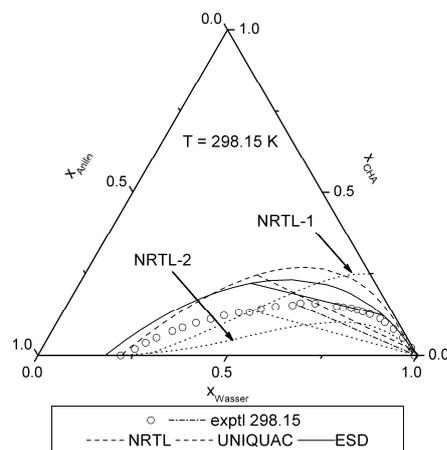


**Abb. 5.37: Experimentelles LLE und LLE sowie Vorausberechnungen mit der PC-SAFT bzw. der ESD-EoS (Parameter aus separater Anpassung) im System Wasser + n-Oktan + Anilin bei 333,15 K.**

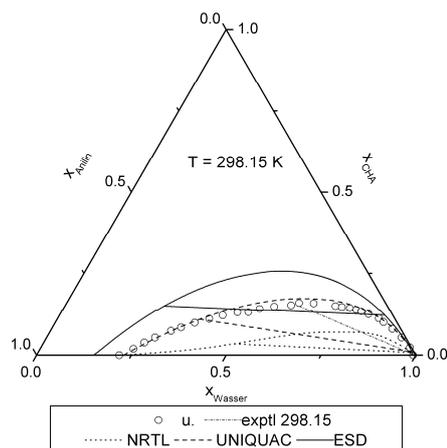
### 5.4.3 Wasser + Cyclohexylamin + Anilin

Die Vorausberechnungen des LLE sind mit Parametern der simultanen Anpassung mit der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-EoS qualitativ zufrieden stellend. Es wird bei 298,15 K ein leicht zu großes Zweiphasengebiet berechnet, auch die Konnoden werden gut vorhergesagt, wie in Abb. 5.38 zu erkennen ist. Die NRTL-Gleichung berechnet mit

den CHA + Wasser-Parametern ( $\alpha = 0,47$ ), simultan angepasst an zwei isotherme, einen isobaren VLE-Datensatz sowie 8 azeotrope Punkte (siehe Abschnitt Wasser + CHA), eine Mischungslücke des binären Systems im Gegensatz zum Experiment, Abb. 5.38 NRTL-1. Jedoch wird im Bereich niedriger Wasserkonzentrationen die Binodalkurve noch mit moderaten Abweichungen berechnet. Es ist bekannt [Abrams und Prausnitz 1968], dass mit einer Vergrößerung von  $\alpha$  die Entmischung verhindert werden kann. Für symmetrische Mischungslücken liegt diese Grenze bei  $\alpha = 0,47$ , jedoch ist sie viel höher für unsymmetrische Mischungslücken wie hier. Für die vorliegende Mischungslücke kann mit einem  $\alpha = 1,1$  verhindert werden, damit wird das vorausberechnete Zweiphasengebiet im ternären System deutlich zu klein (NRTL-2). In Abb. 5.39 sind die Ergebnisse der Vorausberechnung (298,15 K) mit den separat angepassten Parametern dargestellt. Mit diesen Parametern berechnet die NRTL-Gleichung keine Mischungslücke im System CHA + Wasser ( $\alpha = 0,47$ ), aber die Binodale ist ähnlich klein wie bei der Vorausberechnung mit den simultan angepassten Parametern mit  $\alpha = 1,1$ . Das Resultat des mit den separat angepassten Parametern vorausberechneten Zweiphasengebietes mit der UNIQUAC-Gleichung ist hervorragend, die Binodalkurve wird exakt berechnet. Mit der ESD-EoS wird im Vergleich zu der mit den simultan angepassten Parametern berechneten Binodalkurve eine etwas größere Mischungslücke vorhergesagt.

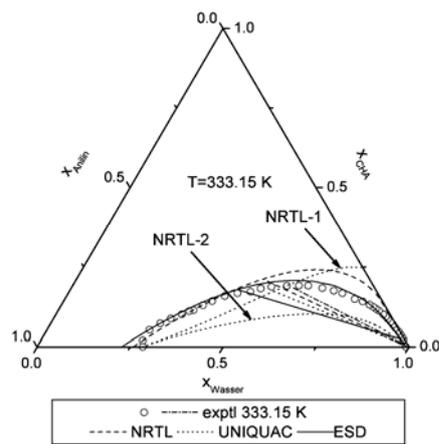


**Abb. 5.38:** Experimentelle und mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven und Konnoden (Parameter aus simultaner Anpassung) im System Wasser + CHA + Anilin bei 298,15 K.

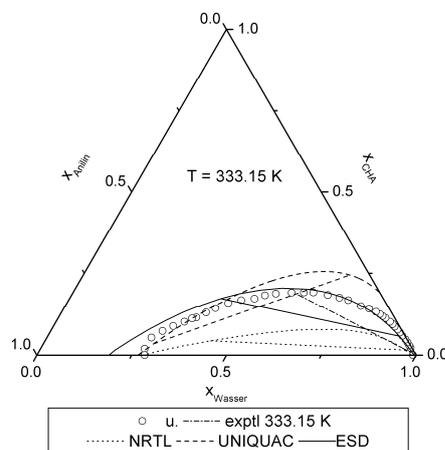


**Abb. 5.39: Experimentelle und von den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven und Konnoden (Parameter aus separater Anpassung) im System Wasser + CHA + Anilin bei 298,15 K.**

Für 333,15 K wird, wie in Abb. 5.40 zu sehen, mit der UNIQUAC-Gleichung mit Parametern der simultanen Anpassung eine etwas zu große Mischungslücke berechnet. Die von der ESD-EoS vorausberechnete hingegen trifft fast exakt die durch die experimentellen Untersuchungen gewonnenen Punkte. Auch die Lage der Konnoden wird mit beiden Modellen gut berechnet. Für die NRTL-Gleichung treffen die gleichen Aussagen zu wie für 298,15 K. Mit einem  $\alpha = 1,1$  kann die für Wasser + CHA berechnete Mischungslücke unterdrückt werden mit der Konsequenz, dass das Zweiphasengebiet im Vergleich zum Experiment zu klein ist. Mit der ESD-EoS kann für 333,15 K mit den Parametern der separaten Anpassung (Abb. 5.41) ähnlich zu dem Ergebnis mit den Parametern aus der simultanen Anpassung ein sehr zufrieden stellendes Ergebnis erreicht werden. Die UNIQUAC-Gleichung berechnet für 333,15 K mit den Parametern aus der separaten Anpassung eine Mischungslücke im binären System Wasser + CHA, damit kann nur der Bereich der Binodalkurve niedriger Wasserkonzentration gut berechnet werden und die NRTL-Gleichung liefert erneut eine zu kleine Mischungslücke.

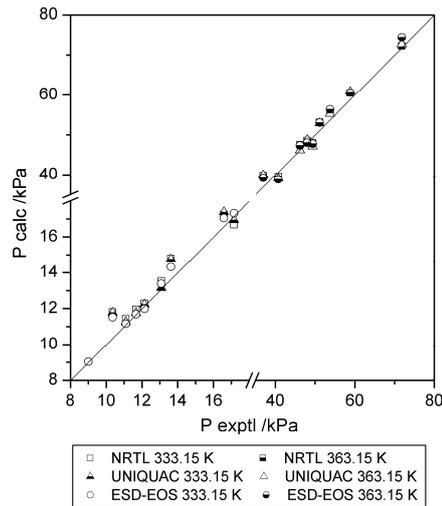


**Abb. 5.40:** Experimentelle und von den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven (Parameter aus simultaner Anpassung) im System Wasser + CHA + Anilin bei 333,15 K.



**Abb. 5.41:** Experimentelle und von den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven (Parameter aus separater Anpassung) im System Wasser + CHA + Anilin bei 333,15 K.

Die Vorausberechnungen mit den Parametern der simultanen Anpassung für das VLE im System Wasser + CHA + Anilin sind mit allen betrachteten Modellen zufrieden stellend. Die in Abb. 5.42 vergleichend aufgetragenen experimentellen und berechneten Dampfdrücke zeigen keine systematischen Abweichungen.



**Abb. 5.42: Vergleich zwischen experimentellen und mit den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechneten Dampfdrücken (Parameter aus simultaner Anpassung) im System Wasser + CHA + Anilin bei 333,15 und 363,15 K.**

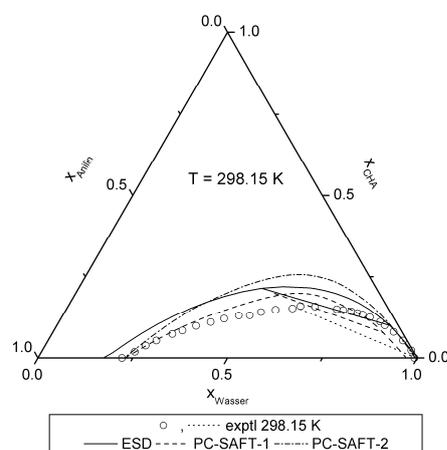
Der Fehler der Dampfdrücke, in Tab. 5.16 zusammengestellt, liegt bei allen drei Modellen unter 4 %, der Fehler der Dampfphasenzusammensetzung unter 4,5 mol%. Die Resultate der Vorausberechnung mit den Parametern der separaten Anpassung sind für alle drei Modelle schlechter. Besonders für die Dampfdrücke ergeben sich größere Abweichungen, mit der NRTL-Gleichung erhöht sich der Fehler sogar um den Faktor drei. Die Ergebnisse der ESD-EoS werden nur etwas schlechter und die Resultate der UNIQUAC-Gleichung sind am wenigsten beeinflusst.

**Tab. 5.16: Abweichungen zwischen experimentellen VLE-Daten und Vorausberechnungen (333,15 und 363,15 K zusammengefasst) mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD im System Wasser + CHA + Anilin.**

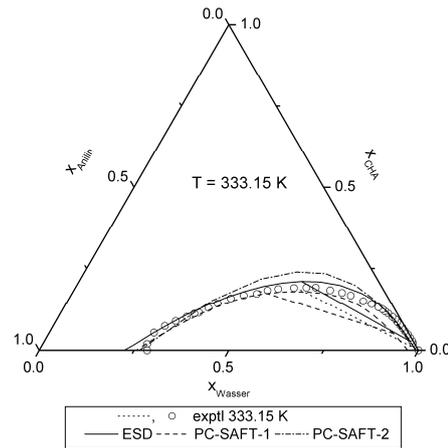
	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS
	simultane Anpassung		
$\Delta P/\%$	4,53	3,95	3,79
$\Delta y/\text{mol } \%$	4,43	4,22	4,34
	separate Anpassung		
$\Delta P/\%$	12,39	5,11	6,65
$\Delta y/\text{mol } \%$	5,77	4,03	4,76

Die beiden Zustandsgleichungen liefern in diesem System gute Vorausberechnungsergebnisse für das LLE. Die mit der ESD-EoS vorausberechnete Binodalkurve ist, wie bei dem Vergleich mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen bei 298,15 K bereits gezeigt, etwas zu groß. Jedoch stimmt die berechnete Binodalkurve für 333,15 K sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein. Für die PC-SAFT sind in den Abb. 5.43 und 5.44 zwei Ergebnisse dargestellt. PC-SAFT-1 repräsentiert die Vorausberechnung mit

Anilin als 2B-Molekül und PC-SAFT-2 stellt die Ergebnisse mit Anilin als 3B-Molekül dar. Dabei ist das Ergebnis von Anilin als 2B-Molekül besser als Anilin als 3B-Molekül. Eine Begründung, warum das bei Huang und Radosz [1990] empfohlene 3B-Schema hier schlechtere Ergebnisse liefert als das 2B-Schema, könnte durch eine molekulare Betrachtung des Anilins erfolgen. Das 3B-Schema sagt aus, dass ein Molekül 3 Assoziationsstellen besitzt, wovon zwei gleichartig sind. Dies trifft normalerweise für Amine zu, jedoch stellt Anilin eine Ausnahme dar. Zum einen kann das freie Elektronenpaar der Aminogruppe im aromatischen Ring delokalisiert sein, zum anderen kann das freie Elektronenpaar der pyramidalen Amin-Gruppe aber auch mit den  $\pi$ -Elektronen des aromatischen Ringes wechselwirken. Damit ist eine der drei Assoziationsstellen eingeschränkt und es ist sinnvoll, das 2B-Schema zu verwenden, obwohl das 2B-Schema zwei verschiedenartige Assoziationsstellen annimmt, welche aber im Anilin bei eingeschränkter Wirkung des freien Elektronenpaares nicht vorliegen. Die PC-SAFT berechnet für beide Temperatur Binodalkurven mit geringen Abweichungen voraus, dabei ist die bei 298,15 K wie die mit der ESD-EoS berechnet etwas zu groß und bei 333,15 K wird der Verlauf der experimentellen Punkte mit sehr geringen Abweichungen getroffen. Auch der Anstieg der berechneten Konnoden ist den experimentellen sehr ähnlich.



**Abb. 5.43: Experimentelle und mit den Zustandsgleichungen ESD bzw. PC-SAFT vorausberechnete Binodalkurven (Parameter aus separater Anpassung) im System Wasser + CHA + Anilin bei 298,15 K.**



**Abb. 5.44: Experimentelle und mit den Zustandsgleichungen ESD bzw. PC-SAFT vorausberechnete Binodalkurven (Parameter aus separater Anpassung) im System Wasser + CHA + Anilin bei 333,15 K.**

#### 5.4.4 n-Oktan + Cyclohexylamin + Anilin

In den Abb. 5.45 bis 5.48 sind die Vorausberechnungen des LLE im System n-Oktan + CHA + Anilin der Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD jeweils mit den Parametern der simultanen und separaten Anpassung präsentiert. Die Modelle liefern für 298,15 K eine ca. doppelt so große Mischungslücke, wie experimentell bestimmt, sowohl mit den Parametern der simultanen als auch mit den Parametern der separaten Anpassung. Dabei ist der Unterschied zwischen den Modellen gering. Die NRTL-Gleichung liefert eine etwas kleinere Mischungslücke als die Modelle UNIQUAC und ESD, die ein ähnlich großes Zweiphasengebiet vorausberechnen. Zufrieden stellend ist dabei, dass die Aktivitätskoeffizientenmodelle und die Zustandsgleichung die Konnoden sehr gut vorausberechnen mit beiden Parametersätzen. Auch für 333,15 K wird das Zweiphasengebiet von allen Modellen ähnlich um ca. den Faktor 2 mit den Parametern der simultanen Anpassung überschätzt, aber die Modelle geben die Temperaturabhängigkeit und den Anstieg der Konnoden richtig wieder. Die Vorausberechnungen mit den Parametern der separaten Anpassung mit den drei Modellen unterschieden sich nur wenig von den Vorausberechnungen mit den Parametern der simultanen Anpassung, zeigen jedoch etwas größere Abweichungen zum Experiment.

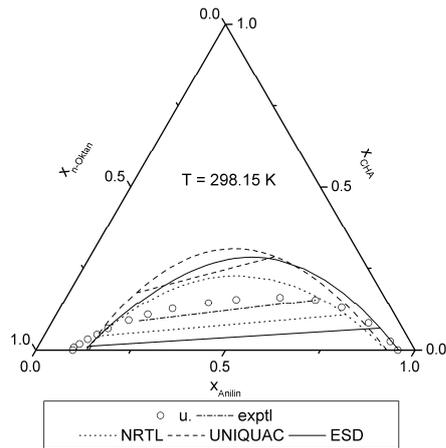


Abb. 5.45: Experimentelle und von den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven und Konnoden (Parameter aus simultaner Anpassung) im System n-Oktan + CHA + Anilin bei 298,15 K.

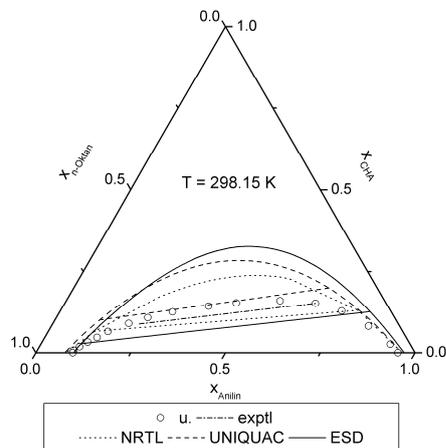


Abb. 5.46: Experimentelle und von den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven und Konnoden (Parameter aus separater Anpassung) im System n-Oktan + CHA + Anilin bei 298,15 K.

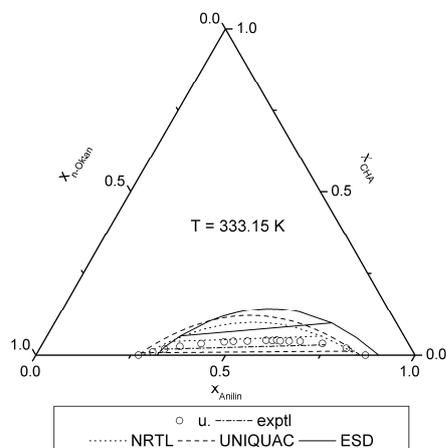
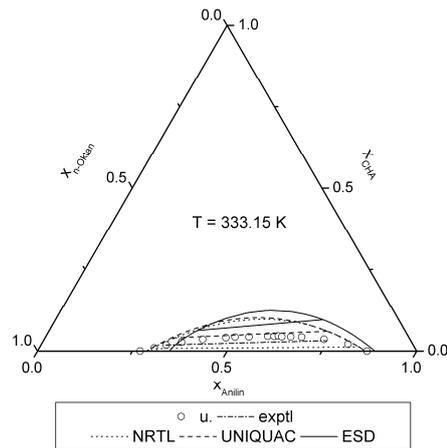
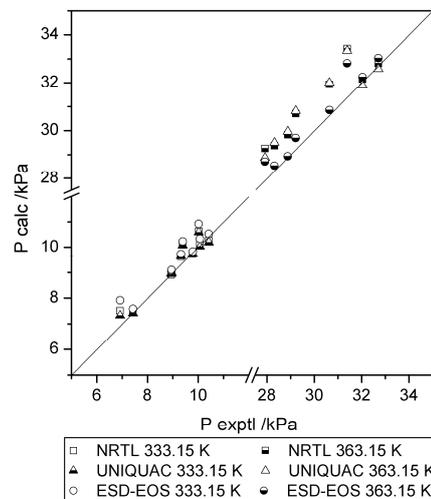


Abb. 5.47: Experimentelle und von den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven und Konnoden (Parameter aus simultaner Anpassung) im System n-Oktan + CHA + Anilin bei 333,15 K.



**Abb. 5.48: Experimentelle und von den Modellen NRTL, UNIQUAC bzw. ESD vorausberechnete Binodalkurven und Konnoden (Parameter aus separater Anpassung) im System n-Oktan + CHA + Anilin bei 333,15 K.**

Die Vorausberechnung der ternären VLE-Daten gelingt zufrieden stellend sowohl mit den Parameter der simultanen als auch der separaten Anpassung. In Abb. 5.49 ist zu erkennen, dass bei 333,15 K die berechneten Werte für den Dampfdruck gering um den experimentell bestimmten Wert streuen. Dagegen wird bei 363,15 K der Dampfdruck besonders von den Aktivitätskoeffizienten überschätzt. Die Fehler im Dampfdruck sowie für die Dampfphasenzusammensetzung sind jedoch bei allen Modellen kleiner als 4 %. Mit den Parametern der separaten Anpassung werden mit der NRTL-Gleichung ähnlich kleine Abweichungen erhalten wie mit den Parametern der simultanen Anpassung. Mit der UNIQUAC-Gleichung werden die Fehler etwas größer, jedoch bleiben die Ergebnisse akzeptabel. Die ESD-EoS liefert mit den Parametern der separaten Anpassung sogar etwas kleinere Abweichungen.

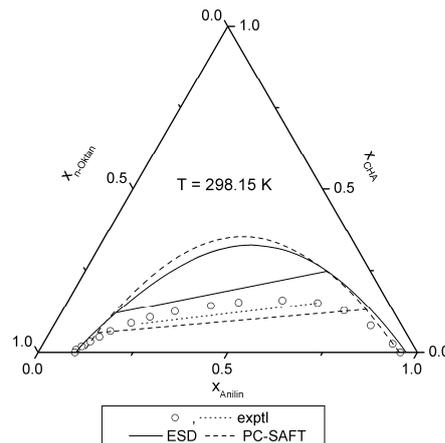


**Abb. 5.49: Abweichungen zwischen experimentellen Ergebnissen und Vorausberechnungen (Parameter aus simultaner Anpassung) mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD im System n-Oktan + CHA + Anilin.**

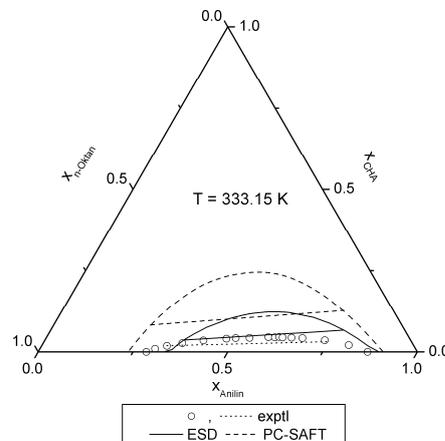
**Tab. 5.17: Abweichungen zwischen experimentellen VLE-Daten und Vorausberechnungen (333,15 und 363,15 K zusammengefasst) mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD im System n-Oktan + CHA + Anilin.**

	NRTL	UNIQUAC	ESD-EoS
	simultane Anpassung		
$\Delta P/\%$	3,45	3,33	3,45
$\Delta y/\text{mol } \%$	3,12	3,28	2,82
	separate Anpassung		
$\Delta P/\%$	3,37	4,43	2,69
$\Delta y/\text{mol } \%$	3,27	3,37	2,97

Der Vergleich der vorausberechneten LLE mit den Zustandsgleichungen mit separat angepassten Parametern zeigt, dass bei 298,15 K die PC-SAFT und die ESD-EoS sehr ähnliche Ergebnisse vorausberechnen. Aber bei 333,15 K wird mit der ESD-EoS ein deutlich besseres Ergebnis erreicht als mit der PC-SAFT. Die experimentell bestimmte Mischungslücke bei 333,15 K ist viel kleiner als bei 298,15 K. Diese Tendenz zeigt auch die ESD-EoS viel deutlicher als die PC-SAFT.



**Abb. 5.50: Experimentelle und von der ESD-EoS bzw. der PC-SAFT vorausberechnete Binodalkurven (Parameter aus separater Anpassung) im System n-Oktan + CHA + Anilin bei 298,15 K.**



**Abb. 5.51: Experimentelle und von der ESD-EoS bzw. der PC-SAFT vorausberechnete Binodalkurven (Parameter aus separater Anpassung) im System n-Oktan + CHA + Anilin bei 333,15 K.**

#### 5.4.5 Zusammenfassung der Vorausberechnungen in Multikomponentensystemen

Die Vorausberechnungen der Binodalkurven sowie der Konnoden erfolgte nur in zwei der vier Systeme zufrieden stellend.

Das komplexe Flüssig-Flüssig-Gleichgewichtsverhalten im System Wasser + n-Okтан + CHA konnte nicht gut vorhergesagt werden, weder mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen noch mit den Zustandsgleichungen mit Assoziationsterm. Es wurde immer ein zu großes Zweiphasengebiet berechnet, das bei 333,15 K auftretende Dreiphasengebiet wurde nur von der UNIQUAC-Gleichung berechnet, jedoch aufgrund des zu großen Zweiphasengebietes quantitativ falsch. Wie erwartet, wurden mit den Parametern der simultanen Anpassung bessere Ergebnisse erreicht als mit den Parametern der separaten Anpassung.

Das durch ein ausgeprägtes Dreiphasengebiet gekennzeichnete System Wasser + n-Okтан + Anilin kann von den Modellen gut berechnet werden. Dabei ist der Unterschied zwischen den Vorausberechnungen mit den Parametern der simultanen und der separaten Anpassung minimal. Die PC-SAFT berechnet mit separat angepassten Parametern das System fast ohne Abweichungen, hingegen liefert die ESD-EoS bei 333,15 K etwas schlechtere Ergebnisse als die PC-SAFT.

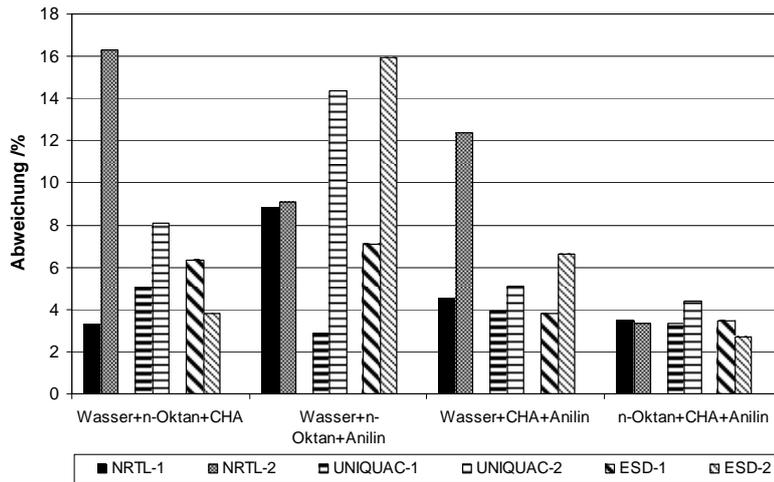
Die Fehler der Vorausberechnung im System Wasser + CHA + Anilin mit der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-EoS sind mit beiden Parametersätzen akzeptabel. Die NRTL-Gleichung liefert schlechtere Ergebnisse, da mit den Parametern aus der simultanen Anpassung für Wasser + CHA eine Mischungslücke berechnet wird. Jedoch passiert dies mit den Parametern der separaten Anpassung nicht, dann wird aber die ternäre Mischungslücke zu klein vorausberechnet. Mit der UNIQUAC-Gleichung wird ein hervorragendes Ergebnis für 298,15 K mit den separat angepassten Parametern erhalten, hingegen sind die Ergebnisse bei 333,15 K schlechter als mit der ESD-EoS. Die Gegenüberstellung der Zustandsgleichungen ergibt vergleichbare Ergebnisse, bei 298,15 K wird ein leicht zu großes Zweiphasengebiet berechnet und bei 333,15 K werden sehr zufrieden stellende Ergebnisse mit geringen Abweichungen zu den experimentellen Punkten erreicht.

Es wird für das System n-Okтан + CHA + Anilin jeweils ein zu großes Zweiphasengebiet berechnet. Dabei unterschieden sich die Resultate der verschiedenen Parametersätze wenig. Die Binodalkurve wird mit der NRTL-Gleichung im Vergleich zu den anderen

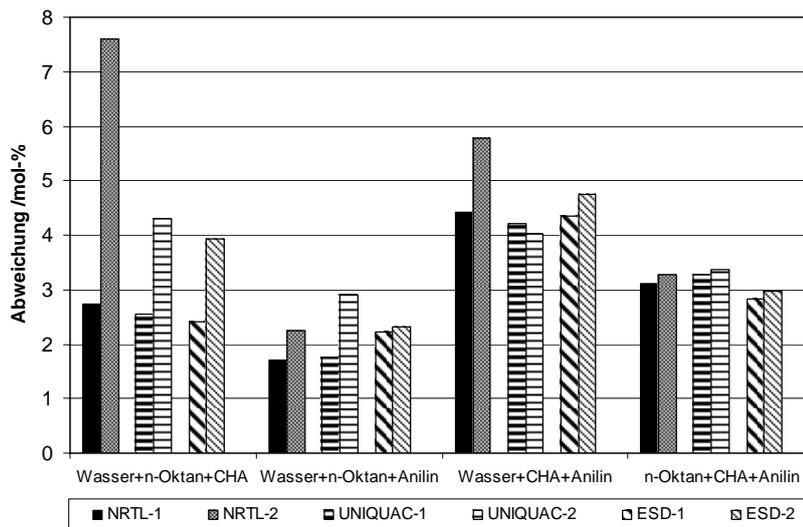
Modellen am besten wiedergegeben. Die Ergebnisse der Modelle UNIQUAC und ESD unterscheiden sich kaum. Die PC-SAFT berechnet auch ein zu großes Zweiphasengebiet voraus, dabei sind die Ergebnisse vor allem bei 333,15 K schlechter als mit der ESD-EoS.

Keines der Modelle kann in allen vier betrachteten Systeme zufrieden stellende Ergebnisse erzielen, dennoch kann gesagt werden, dass die UNIQUAC-Gleichung nie die schlechteste LLE-Berechnung erbracht hat.

In der Abb. 5.52 sind die Abweichungen zwischen experimentellen und vorausberechneten Dampfdrücken für die Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD gezeigt. Dabei sind jeweils die Ergebnisse mit den simultan angepassten Parametern (Index 1) und den separat angepassten Parametern (Index 2) nebeneinander dargestellt. Entsprechend sind die Fehler der Dampfphasenzusammensetzungen in Abb. 5.53 dargestellt. Aus diesen Diagrammen ist zu erkennen, dass für die Aktivitätskoeffizientenmodelle mit den simultan angepassten Parametern fast immer die besseren Ergebnisse erreicht werden. Dabei ist der Unterschied zwischen den beiden Parametersätzen bei der NRTL-Gleichung am größten. Nur im System Wasser + n-Okтан + Anilin sind die Unterschiede für die UNIQUAC-Gleichung und die ESD-EoS noch größer. Der Dampfdruck in den ternären Systemen wird mit den Parametern der simultanen Anpassung in drei Systemen (Wasser + n-Okтан + CHA, Wasser + CHA + Anilin und n-Okтан + CHA + Anilin) mit einer Abweichung bis zu max. 6 % gut vorausberechnet. Im System Wasser + n-Okтан + Anilin gelingt die Vorausberechnung nur mit der UNIQUAC-Gleichung voll zufrieden stellend. Der Fehler der Dampfzusammensetzung ist allgemein etwas kleiner als der bei den Dampfdrücken. Es werden mit den Parametern der simultanen und separaten Anpassung meistens vergleichbare Ergebnisse erzielt, eine Ausnahme bildet das System Wasser + n-Okтан + CHA. Zusammenfassend werden in den vier untersuchten ternären Systemen unter Betrachtung der Ergebnisse der Dampfdrücke und der Dampfzusammensetzung jeweils mit beiden Parametersätze mit der ESD-EoS die besten Vorausberechnungen erhalten, gefolgt von der UNIQUAC- und der NRTL-Gleichung.



**Abb. 5.52: Abweichung zwischen experimentellen und vorausgerechneten Dampfdrücken in den ternären Systemen. Index 1: Vorausberechnungen mit Parametern der simultanen Anpassung; Index 2: Vorausberechnungen mit Parametern der separaten Anpassung.**



**Abb. 5.53: Abweichung zwischen experimentellen und vorausgerechneten Dampfphasenzusammensetzungen in den ternären Systemen. Index 1: Vorausberechnungen mit Parametern der simultanen Anpassung; Index 2: Vorausberechnungen mit Parametern der separaten Anpassung.**

Abschließend soll bemerkt werden, dass die NRTL-Gleichung sowohl bei den LLE- als auch bei VLE-Vorausberechnungen besonders mit den Parametern der separaten Anpassung größere Abweichungen liefert. Außerdem wurde im System Wasser + CHA + Anilin ein deutlich qualitativ falsches LLE vorausberechnet. Hingegen wurden mit der UNIQUAC-Gleichung und der ESD-EoS bessere Ergebnisse erreicht. Es soll hier noch einmal die Möglichkeit der Vorausberechnung auch in binären Systemen von Zustands-

gleichungen erwähnt werden, was ein deutlicher Vorteil gegenüber den Modellen NRTL und UNIQUAC ist. Aber Zustandsgleichungen benötigen dafür neben Dampfdruck- auch Dichtedaten der reinen Komponenten, um daran die Reinstoffparameter anzupassen.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anlage für die Vermessung von Flüssigkeit-Dampf Gleichgewichten (VLE) modernisiert. Dafür wurde die Apparatur mit neuen Regel- und Messeinheiten ausgestattet, und es wurde eine Software für isotherme Messungen entwickelt. Die Anlage ermöglicht jetzt schnellere und komfortablere Bestimmungen von VLE.

Die Datenbasis für Systemkombinationen mit Cyclohexylamin (CHA), der Kernkomponente dieser Arbeit, wurde wesentlich erweitert. Es sind VLE in drei binären Systemen bei zwei Temperaturen vermessen worden. Weiterhin erfolgten Untersuchungen des Flüssigkeit-Dampf- und Flüssig-Flüssig(-Flüssig)-Gleichgewichts (LLLE) in vier ternären Systemen und dem quarternärem System wiederum bei zwei Temperaturen. Außerdem konnten in vier binären Systemen Grenzaktivitätskoeffizienten und in sieben binären Systemen Exzessvolumina bestimmt werden.

Mit den Aktivitätskoeffizientenmodellen NRTL und UNIQUAC sowie der Zustandsgleichung ESD erfolgte die simultane Anpassung an verfügbaren Phasengleichgewichtsdaten in binären Systemen aus den Komponenten Wasser, n-Okтан, Cyclohexylamin, Anilin sowohl mit Daten aus dieser Arbeit als auch der Literatur. Weiterhin wurden die prädiktiven Fähigkeiten der ESD-EoS und der PC-SAFT untersucht, sowie die Abweichungen zu experimentellen Werten bei Anpassung des  $k_{ij}$ -Parameters verglichen. Bei der simultanen Anpassung von Parametern mit der NRTL- und der UNIQUAC-Gleichung an binäre Daten wurden ähnlich gute Ergebnisse erreicht. Dabei lag der Fehler für die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte im Dampfdruck für alle Systeme unter 3 %, und für die Dampfphasenzusammensetzung unter 2 mol%. Die Abweichungen mit der ESD-EoS sind in drei der sechs binären Systeme im Dampfdruck und der Dampfphasenzusammensetzung größer. Vergleichbare Ergebnisse mit Fehlern < 5 mol% wurden bei der simultanen Anpassung für die binären LLE mit den drei Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD erhalten. Bei dem Vergleich der ESD-EoS mit der PC-SAFT zeigte sich, dass alle sechs binären Systeme zusammengefasst ähnlich gute Resultate erreicht werden konnten, sowohl bei den Berechnungen mit angepasstem  $k_{ij}$ -Parameter als auch bei den Vorausberechnungen ( $k_{ij}=0$ ) der binären Systeme.

Mit den ausschließlich an binären Daten angepassten Parametern erfolgte die Vorausberechnung der Flüssigkeit-Dampf- und Flüssig-Flüssig(-Flüssig)-Gleichgewichte in den vermessenen ternären Systemen. Für die Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD wurde

mit dem Vergleich zwischen simultaner und separater Anpassung der Effekt der Parametrisierung verdeutlicht. Es konnte gezeigt werden, dass mit Parametern, die simultan an mehrere Datensätze angepasst wurden, deutlich bessere Vorausberechnungen in den ternären Systemen erhalten werden als mit Parametern, die durch separate Anpassung an einem binären Datensatz erhalten worden sind. Weiterhin wurde auch die Vorhersage der ternären Flüssig-Flüssig(-Flüssig)-Gleichgewichte mit den Zustandsgleichungen ESD und PC-SAFT verglichen, hier jedoch nur mit Parametern der separaten Anpassung an einzelne binäre Datensätze.

Es werden in drei der vier untersuchten ternären Systeme mit den Modellen NRTL, UNIQUAC und ESD zu große Mischungslücken berechnet. Im System Wasser + n-Oktan + Anilin wird jedoch der Konzentrationsbereich mit drei flüssigen Phasen gut vorhergesagt. Die Vorausberechnungen mit den Zustandsgleichungen zeigen, dass keinem Modell ein Vorzug gegenüber dem anderen zu geben ist. Es wurden mit der ESD-EoS und der PC-SAFT ähnliche Ergebnisse erzielt. Die ternären Systeme Wasser + n-Oktan + Anilin und Wasser + CHA + Anilin (333,15 K) konnten gut vorausberechnet werden. Hingegen wurden für die Systeme Wasser + n-Oktan + CHA und n-Oktan + CHA + Anilin weniger zufrieden stellende Ergebnisse erreicht. Die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte werden mit den simultan angepassten Parametern gut vorhergesagt. Die Abweichungen liegen für drei der vier Systeme im Dampfdruck unter 6 % und für die Dampfphasenzusammensetzungen unter 4 mol%. Nur im System Wasser + n-Oktan + Anilin werden größer Abweichungen im Dampfdruck bzw. im System Wasser + CHA + Anilin für die Dampfphasenzusammensetzung erhalten. Für die Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichte werden mit den separat angepassten Parametern hier immer schlechtere Vorausberechnungen erhalten.

Als Evaluierungsergebnis für die Modelle kann gesagt werden, dass die Aktivitätskoeffizientenmodelle bei der Anpassung an binäre Daten etwas bessere Ergebnisse liefern als die Zustandsgleichungen, jedoch mit einer größeren Anzahl an angepassten Parametern. Die Vorhersage der VLE in den ternären Systemen erfolgte zufrieden stellend und mit gleich guter Qualität für die betrachteten Modelle. Größere Abweichungen wurden bei den Vorausberechnungen der LL(L)E erhalten. Die Ergebnisse mit der ESD-EoS waren dabei mit einer Ausnahme immer besser als die eines der beiden betrachteten Aktivitätskoeffizientenmodelle. Die Ergebnisse der ESD-EoS und der PC-SAFT sind, adäquat zu den Ergebnissen in den binären Systemen, sehr ähnlich.

## 7 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben gezeigt, dass in binären Systemen aus assoziierenden und polaren Molekülen mit einfachen Aktivitätskoeffizientenmodellen und Zustandsgleichungen, die Assoziation explizit berücksichtigen, gute Ergebnisse erzielt werden können. Jedoch sind die Vorausberechnungen in den ternären Systemen schon nicht mehr in jedem Fall zufrieden stellend besonders für die Flüssig-Flüssig(-Flüssig) Gleichgewichte. In Systemen mit vier oder mehr Komponenten werden die Ergebnisse deshalb ähnlich oder schlechter sein. Die Modelle zeigen hier deutliche Schwächen, die komplexen Wechselwirkungen in den Mischungen wiederzugeben. Sicher sind die untersuchten Mischungen, mit Wasserstoffbrückenbindungen, ionischen und polaren Wechselwirkungen, eine große Herausforderung. Aber gerade solche Systeme werden in Zukunft eine immer wichtigere Rolle spielen. Makromolekulare Stoffe sowie biologische Systeme zeigen häufig diese komplexen Wechselwirkungen, hinzukommen noch Quadrupol-Eigenschaften.

Die Aktivitätskoeffizientenmodelle sind in ihren Entwicklungsmöglichkeiten beschränkt. Jedoch gibt es für Zustandsgleichungen viel versprechende Ansätze neben den physikalischen Wechselwirkungen und Assoziation noch Dipol-, Quadrupol- sowie elektrostatische Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Neuere Arbeiten bzgl. der Erweiterung von Zustandsgleichungen unter Berücksichtigung von Dipol-Wechselwirkungen sind z. B. von Karakatsani et al. [2005] bzw. Gross und Vrabec [2006] erschienen. Gross [2005] veröffentlichte auch eine Quadrupol-Version von PC-SAFT, mit der es gelingt, Kohlendioxid als Reinstoff sowie dessen Mischungen besser zu beschreiben als ohne Quadrupol-Term. Unter Hinzufügung der Debye-Hückel-Theorie zu PC-SAFT gelang es Cameretti et al. [2005] erfolgreich Dampfdrücke und Flüssigdichten von Salzlösungen und deren Mischungen wiederzugeben. Diese Arbeiten zeigen, dass es zu einer immer detaillierten Aufschlüsselung der Wechselwirkungen kommt. Wünschenswert wäre jedoch eine universelle Theorie, die alle erwähnten Wechselwirkungen zusammenführt und mit einer möglichst kleinen Anzahl an Parametern auskommt und dabei prädiktiv ist. Weiterhin ist es erforderlich, neue Methoden für die Bestimmung von Reinstoffparametern zu finden, diese beruhen z. Zt. meist auf Dampfdruck- bzw. Flüssigdichtedaten, welche für Polymere und sowie Pharmazeutika oder Proteine schwer zugänglich sind. Außerdem wird eine neue Systematik für Assoziationsschemata benötigt, für Stoffe mit mehreren funktionellen Gruppen, die Wasserstoffbrücken ausbilden können.

## 8 Literaturverzeichnis

- Abrams 1975            Abrams, D. S.; Prausnitz, J. M. "Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Complete Miscible Systems." *AICHE J.* 1975, 21, 116-128.
- Arlt 1982                Arlt, W.; Onken, U. "Liquid-liquid equilibria of organic compounds: measurement, correlation and prediction." *Chem. Eng. Commun.* 1982, 15, 207-213.
- Brinkley 2001         Brinkley, R. L.; Gupta, R. B. "Hydrogen Bonding with Aromatic Rings." *AICHE J.* 2001, 47, 948-953.
- Cameretti 2005        Cameretti, L. F.; Sadowski, G.; Mollerup, J. "Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory." *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 3355-3362.
- Campbell 1933         Campbell, A. N.; Brown, E. M. "The system: aniline-acetone-water." *Trans. Faraday Soc.* 1933, 29, 835-837.
- Carswell 1937         Carswell, T. S; Morrill, H.L. "Cyclohexylamine and Dicyclohexylamine." *Ind. Eng. Chem.* 1937, 29, 1247-1251.
- Chapman 1990         Chapman, W.G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. "New Reference Equation of State for Associating Liquids." *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 1709
- Christiansen 1975     Christiansen, L. J.; A. Fredenslund, A. "Thermodynamic Consistency Using Orthogonal Collocation or Computation of Equilibrium Vapor Compositions at High Pressures." *AICHE J.* 1975, 21, 49-57.
- Dallos 1983            Dallos, A.; Orszag, I.; Ratkovics, F. "Liquid-liquid and vapour-liquid equilibrium data and calculations for the system aniline + water in the presence of NaCl, NaI, NH<sub>4</sub>Cl and NH<sub>4</sub>I." *Fluid Phase Equilib.* 1983, 11, 91-102.
- Danner 1990            Danner, R. P.; Gess, M. A. "A data base standard for the evaluation of vapor-liquid-equilibrium models." *Fluid Phase Equilib.* 1990, 56, 285-301.
- Daubert 2003         Daubert, T.E.; Danner, R.P. "Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation." Hemisphere, New York 2003.
- Dohrn 1994             Dohrn, R. „Berechnung von Phasengleichgewichten.“ Vieweg und Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Wiesbaden, 1994.

- Dohrn 2002 Dohrn, R.; Pfohl, O. "Thermophysical properties-Industrial directions." *Fluid Phase Equilib.* 2002, 194-197, 15-29.
- Economou 1997 Economou, I. G.; Tsonopoulos, C. "Associating models and mixing rules in equations of state for water/hydrocarbon mixtures." *Chem. Eng. Sci.* 1997, 52, 511-525.
- Elliott 1990 Elliott, J. R.; Suresh, S. J.; Donohue, M. D. "A simple equation of state for non-spherical and associating molecules." *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 1476-1485.
- Elliott 2005 <http://www.egr.msu.edu/~lira/readcomp.htm> (esdparms.txt aus progpack.exe Stand November 2005).
- Errington 1998 Errington, J.R.; Boulougouris, G.C.; Economou, I.G.; Panagiotopoulos, A.Z.; Theodorou, D.N. "Molecular Simulation of Phase Equilibria for Water-Methane and Water-Ethane Mixtures." *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 8865-8873.
- Folas 2005 Folas, G. K.; Derawi, S. O.; Michelsen, M. L. Stenby, E. H.; Kontogeorgis, G. M. "Recent applications of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to industrially important systems." *Fluid Phase Equilib.* 2005, 228-229, 121-126.
- Geisler 1977 Geisler, G.; Seidel, H. "Die Wasserstoffbrückenbindung." Akademie Verlag, Berlin 1977.
- Gmehling 1992 Gmehling, J., Kolbe, B. "Thermodynamik." 2. Auflage, VCH, Weinheim, 1992.
- Gmehling 1994 Gmehling, J.; Menke, J.; Fischer, M. "Activity Coefficients at Infinite Dilution." *DECHEMA Chemistry Data Series, Volume IX, Part 4*, ISBN 3-926959-47-9, Frankfurt/Main 1994.
- Gmehling 1994b Gmehling, J.; Menke, J.; Fischer, M. "Activity Coefficients at Infinite Dilution" *DECHEMA Chemistry Data Series, Volume IX, Part 3*, ISBN 3-926959-46-0, Frankfurt/Main 1994.
- Gmehling 1994c Gmehling, J.; Menke, J.; Krafczyk, J.; Fischer K. "Azeotropic Data.", VCH, ISBN 3-527-28671-3, Weinheim 1994.
- Grenner 2005 Grenner, A.; Klauck, M.; Schmelzer, J. "An equipment for dynamic measurement of vapour-liquid equilibria and results in binary systems containing cyclohexylamine." *Fluid Phase Equilib.* 2005, 233, 173-178.
- Grenner 2006 Grenner, A.; Klauck, M.; Schmelzer, J. "Activity Coefficients at Infinite Dilution of Cyclohexylamine + n-Octane, Toluene, Ethylbenzene, or Aniline and Excess Molar Volumes in Binary Mixtures of Cyclohexylamine + n-Heptane, n-Octane, n-Nonane, n-Decane, n-Undecane, Aniline, or Water." *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 176-180.

- Grenner 2006a      Grenner, A.; Klauck, M.; Meinhardt, R.; Schmelzer, J. "Ternary liquid-liquid(-liquid) equilibria of aniline + cyclohexylamine + water; aniline + cyclohexylamine + octane; aniline + water + toluene; aniline + water + octane." J. Chem. Eng. Data. Im Druck, 2006.
- Griswold 1940      Griswold, J.; Andres, D.; Arnett, E. F.; Garland, F. M. "Liquid-Vapor Equilibrium of Aniline-Water." Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 878-880.
- Griswold 1950      Griswold, J.; Chew, J.; Klecka, M. E. "Pure Hydrocarbons from Petroleum." Ind. Eng. Chem. Res. 1950, 42, 1246-1251.
- Gross 2001      Gross, J.; Sadowski, G. "Perturbed-Chain SAFT: "An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules." Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 1244.
- Gross 2002      Gross, J.; Sadowski, G. "Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems." Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 5510.
- Gross 2005      Gross, J. "An Equation-of-State Contribution for Polar Components: Quadrupolar Molecules." AIChE J. 2005, 51, 2556-2568.
- Gross 2006      Gross, J.; Vrabec, J. "An equation-of-state contribution for polar components: Dipolar molecules." AIChE J. 2006, 52, 1194-1204.
- Guggenheim 1952      Guggenheim, E. A. "Mixtures." Clarendon Press, Oxford, 1952.
- Hayden 1975      Hayden, J. G.; O'Connell, J. P. "A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients." Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1975, 14, 209-216.
- Horyna 1959      Horyna, J. "Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf von wässrigen Anilin-Lösungen unter erhöhtem Druck." Collect. Czech. Chem. Commun. 1959, 24, 3253-3259.
- Huang 1990      Huang, S. H.; Radosz, M. "Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules." Ind. Eng. Chem. Res. 1990, 29, 2284.
- Kaarsholm 2005      Kaarsholm, M.; Derawi, S. O.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. "Extension of the Cubic-plus-Association (CPA) Equation of State to Amines." Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44, 4406-4413.
- Karakatsani 2005      Karakatsani, E. K.; Spyriouni, T.; Economou, I. G. "Extended statistical associating fluid theory (SAFT) equations of state for dipolar fluids." AIChE J. 2005, 51, 2328-2342.

- Kauer 1989 Kaur, H.; Khurma, J. R.; Mahl, B. S. "Thermodynamic Properties of Binary Liquid Mixtures of Cycloalkanol + n-Alkanes." *Fluid Phase Equilib.* 1989, 45, 121-133.
- Klauck 2006 Klauck, M.; Grenner, A.; Schmelzer, J. "Liquid-Liquid(-Liquid) Equilibria in Ternary Systems of Water + Cyclohexylamine + Aromatic Hydrocarbon (Toluene or Propylbenzene) or Aliphatic Hydrocarbon (Heptane or Octane)." *J. Chem. Eng. Data.* Im Druck, 2006.
- Koh 1993 Koh, C. A.; Tanaka, H.; Walsh, J.M.; Gubbins, K.E.; Zollweg, J.A. "Thermodynamic and structural properties of methanol-water mixtures: experiment, theory, and molecular simulation." *Fluid Phase Equilib.* 1993, 83, 51-58.
- Kolyuchkina 1971 Kolyuchkina, G. Ya.; Timofeev, V. S.; Serafimov, L. A. *Uch. Zap. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol. im. M. V. Lomonosova* 1971, 1(3), 65.
- Kontogeorgis 1999 Kontogeorgis, G.M.; Yakoumis, I.V.; Meijer, J.; Hendriks, E.M.; Moorwood, T. "Multicomponent phase equilibrium calculations for water-methanol-alkane mixtures." *Fluid Phase Equilib.* 1999, 158-160, 201-209.
- Koperska 1968 Koperska, M.; Cieslak, M. "Liquid-liquid equilibria in the water-cyclohexylamine-organic solvent systems." *Przem. Chem.* 1968, 47, 201-202.
- Kurtyka 1961 Kurtyka, Z. M.; Swietoslowski, W. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser.Sci.Chim* 9,1961, 745. Entnommen aus: Gmehling, J.; Menke, J.; Krafczyk, J.; Fischer, K. "Azeotropic Data." Part II, VCH Weinheim, 1994.
- Lecat 1949 Lecat, M. "Tables Azeotropiques" Monograph L'Auteur, Brüssel 1949. Entnommen aus: Gmehling, J.; Menke, J.; Krafczyk, J.; Fischer, K. "Azeotropic Data." Part II, VCH Weinheim, 1994.
- Lide 2004 Lide, D. R., Frederike, H. P. R. "CRC Handbook of Chemistry and Physics on CD-ROM." CRC Press: Boca Raton, FL, 2004.
- Llovel 2004 Llovel, F.; Pàmies, J. C.; Vega, L. F. "Thermodynamic properties of Lennard-Jones chain molecules: Renormalization-group corrections to a modified statistical associating fluid theory." *J. Chem. Phys.* 2004, 121, 10715-10724.
- Luck 1980 Luck, A. P. "Modellbetrachtungen von Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrückenbindungen." *Angew. Chem.* 1980, 92, 29-42.

- Lumry 1982 Lumry, R.; Battistel, E.; Jolicoeur, C. "Geometric Relaxation in Water." C. Faraday Symp. Chem. Soc. 1982, 17, 93–108.
- NIST 2005 [www.nist.gov](http://www.nist.gov) (Zugriff: Dezember 2005)
- Novak 1960 Novak, J.; Matous, J.; Pick, J. "Liquid-Vapor Equilibrium. XXIV. Vapor-Liquid Equilibrium in the System Cyclohexylamine-Cyclohexanol-Aniline." Coll. Czech. Chem. Commun. 1960, 25, 2405-2413.
- Pividal 1990 Pividal, K. A.; Sandler, S. I. "Neighbor Effects on the Group Contribution Method: Infinite Dilution Activity Coefficients of Binary Systems Containing Primary Amines and Alcohols." J. Chem. Eng. Data 1990, 35, 53-60.
- Raju 1981 Raju, G. D.; Swamy, G. N.; Raman, G. K. "Excess Thermodynamic Properties of Binary Liquid Mixtures Containing Cyclohexylamine at 30°C." J. Solution Chem. 1981, 10, 79-82.
- Renon 1968 Renon, H.; Prausnitz, J. M.. "Local Composition in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures." AIChE J., 14, 1968, 135-144.
- Renon 1971 Renon, H.; Asselineau, L.; Cohen, G.; Raimbault, G. "Calcul sur ordinateur des equilibres liquide-vapeur et liquide-liquide." Editions Technip: Paris, 1971.
- Roeck 1955 Roeck, H.; Sieg, L. "Messungen von Verdampfungsgleichgewichten mit einer modernisierten Umlaufapparatur." Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main) 1955, 3, 355-364.
- Rolemberg 2001 Rolemberg, M. P.; Kraehenbuehl, M. A. "Vapor-Liquid Equilibria of Binary and Ternary Mixtures of Benzene, Cyclohexane, and Chlorobenzene at 40.0 kPa and 101.3 kPa." J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 256-260.
- Sazonov 2001 Sazonov, V. P.; Filippov, V. F.; Sazonov, N. V. "Liquid-Liquid Equilibria for Aniline + Cyclohexane + Water." J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 959-961.
- Schmelzer 2004 Schmelzer, J.; Taubert, K.; Martin, A.; Meinhardt, R.; Kempe, J. "Phase Equilibria in Ternary Systems Containing Phenols, Hydrocarbons, and Water. Thermodynamic Properties of Complex Fluid Mixtures." Wiley-VCH Verlag: Weinheim, 2004, 135-149.
- Schmelzer 2005 Schmelzer, J.; Grenner, A.; Matusche, J.; Brettschneider, G.; Anderson, J.; Niederbröcker, H. "Activity Coefficients at Infinite Dilution and Excess Molar Volumes in Binary Mixtures Containing Normal Alkanes (Nonane, Decane, Undecane or Dodecane) and Cresols (2-Methylphenol or 3-Methylphenol)." J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 1250-1254.

- Schreinemakers 1900 Schreinemakers, F. A. H. "Dampfdrücke binärer und ternärer Systeme." *Z. Phys. Chem.* 1900, 35, 459-479.
- Sørensen 1979 Sørensen, J.M.; Arlt, W. "Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection." DEHEMA Chemistry Data Series, Volume V, ISBN 3-921567-17-3, Frankfurt/Main 1979.
- Speakman 1935 Speakman, J. C. "The surface tensions and partial vapour pressures of aqueous aniline solutions." *J. Chem. Soc.* 1935, 776-779.
- Stadnicki 1963 Stadnicki, J. S. *Rocz. Chem.* 37, 1963, 1211. Entnommen aus: Gmehling, J.; Menke, J.; Krafczyk, J.; Fischer, K. "Azeotropic Data." Part II, VCH Weinheim, 1994.
- Suresh 1992 Suresh, S. J.; Elliott, J. R. "Multiphase equilibrium analysis via a generalized equation of state for associating mixtures." *Ind. Eng. Chem. Res.* 1992, 31, 2783-2794.
- Tanaka 2001 Tanaka, H.; Kodama, D.; Yaginuma, R.; Kato, M. "Vapor-Liquid Equilibria of Aqueous Solutions Containing 2-Aminoethanol or Cyclohexylamine." *Netsu Bussei* 2001, 15, 182-184.
- Tiegs 1986 Tiegs, D.; Gmehling, J.; Medina, A.; Soares, M.; Bastos, J.; Alessi, P.; Kikic, I.; Schiller, M.; Menke J. "Activity Coefficients at Infinite Dilution." DEHEMA Chemistry Data Series, Volume IX, Part 1, ISBN 3-921567-76-9, Frankfurt/Main 1986.
- Timmermanns 1965 Timmermanns, J. "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compound." Vol. 2, 2<sup>nd</sup> Edition. Elsevier, New York, 1965.
- Treszczanowicz 1980 Treszczanowicz, A. J.; Benson, G. C. "Excess Volumes for n-Alkanols+n-Alkanes. III. Binary Mixtures of Hexan-1-ol+n-Pentane, +n-Hexane, +n-Octane, and +n-Decane." *J. Chem. Thermodynamics* 1980, 12, 173-179.
- Treybal 1963 Treybal, R. "Liquid Extraction." McGraw-Hill: New York, 1963.
- Tsonopoulos 1999 Tsonopoulos, C. "Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of normal alkanes and water." *Fluid Phase Equilib.* 1999, 156, 21-33.
- Tsonopoulos 2001 Tsonopoulos, C. "Thermodynamic analysis of the mutual solubilities of hydrocarbons and water." *Fluid Phase Equilib.* 2001, 186, 185-206.
- Ullmann's Enzyklopädie Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry online, John Wiley & Sons (Zugriff November 2005).

- Vaubel 1895 Vaubel, W. "Über die Wasserlöslichkeit einer Substitutionsderivate des Benzols." J. Prakt. Chem. 1895, 160, 72-75.
- Villa 2002 Villa, S.; González, J. A.; García De La Fuente, I.; Riesco, N.; Cobos, J. C. "Thermodynamics of Organic Mixtures Containing Amines. II. Excess Molar Volumes at 25°C for Methylbutylamine + Alkane Systems and Eras Characterization of Linear Secondary Amine + Alkane Mixtures." J. Solution Chem. 2002, 31, 1019-1036.
- von Solms 2003 von Solms, N.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. "Computational and Physical Performance of a Modified PC-SAFT Equation of State for Highly Asymmetric and Associating Mixtures." Ind. Eng. Chem. Res. 2003, 42, 1098.
- von Solms 2005 von Solms, N.; Michelson, M.L.; Passos, C.P.; Derawi, S.O.; Kontogeorgis, G.M. "Investigating models for association fluids using spectroscopy." Ind. Eng. Chem. Res. 2005 Eingereicht.
- Voutsas 2000 Voutsas, E. C.; Boulougouris, G. C.; Economou, I. G.; Tassios, D. P. "Water/Hydrocarbon Phase Equilibria Using the Thermodynamic Perturbation Theory." Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 797-804.
- Wertheim 1984 a Wertheim, M. S. "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics." J. Stat. Phys. 1984, 35, 19-34.
- Wertheim 1984 b Wertheim, M. S. "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations." J. Stat. Phys. 1984, 35, 35-47.
- Wertheim 1986 a Wertheim, M. S. "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Site." J. Stat. Phys. 1986, 42, 459-475.
- Wertheim 1986 b Wertheim, M. S. "Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization." J. Stat. Phys. 1986, 42, 477-493.
- Wieland 1985 Wieland, G. "Wasserbestimmung durch Karl-Fischer Titration." GIT – Verlag. Darmstadt, 1985.
- Zharikov 1975 Zharikov, L. K., Krylova, K. S., Kopylevich, G. M., Tikhonova, N. K., Oparina, G. K., Serafimov, L. A., Zh. Prikl.Khim. (Leningrad) 1975, 48, 1249-1251.
- Zharikov 1976 Zharikov, L. K; Troshina, S. A.; Krylova, K. S; Kopylevich, G. M.; Oparina, G. K. "Liquid-Vapor Equilibrium in the Cyclohexylamine-Aniline System." Zh. Fiz. Khim. 1976, 50, 1059-1059.

## **9 Anhang**

**Tab. A 1.: ESD-EoS Reinstoffparameter. Assoziierende Komponenten werde als 2 B Moleküle betrachtet.**

Komponente	Ref.	$c$	$\varepsilon / k$ (K)	$v^* \cdot 10^{23}$ /cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	$\varepsilon^{HB} / RT_c$	$\kappa^{AB} / v^*$	$T_r$ -Bereich	$\Delta P$ /%	$\Delta \rho$ /%
Wasser	Elliott 2005	1,0053	427,254	9,411	0,100	4,0000	-	-	-
Anilin	diese Arbeit <sup>a</sup>	2,0205	402,3207	31,2260	6,21112	9,79E-07	0,47-0,90	1,11	3,50
CHA	diese Arbeit <sup>a</sup>	1,1089	460,2676	45,8062	3,3200	0,0621	0,47-0,90	1,32	1,28
Pentan	Elliott 2005	1,9117	268,579	35,304	-	-	n. bekannt	n. bek.	n. bek.
Hexan	Elliott 2005	2,1266	274,049	41,588	-	-	n. bek.	n. bek.	n. bek.
Heptan	Elliott 2005	2,3002	280,687	47,761	-	-	n. bek.	n. bek.	n. bek.
Oktan	Elliott 2005	2,4842	285,211	54,157	-	-	n. bek.	n. bek.	n. bek.
Dekan	Elliott 2005	2,8366	293,152	66,281	-	-	n. bek.	n. bek.	n. bek.
Cyclohexan	Elliott 2005	1,7843	329,557	34,913	-	-	n. bek.	n. bek.	n. bek.
1-Hexen	Elliott 2005	2,0316	278,787	40,084	-	-	n. bek.	n. bek.	n. bek.
1-Octen	Elliott 2005	2,3994	288,605	53,120	-	-	n. bek.	n. bek.	n. bek.

<sup>a</sup>) Daten: DIPPR [Daubert und Danner 2003]

**Tab. A 2: PC-SAFT Reinstoffparameter.**

Komponente	Assoziation- schema	Ref,	$\sigma$ /Å	$\varepsilon$ /K	m	$\varepsilon^{AB}$ /K	$\kappa^{AB}$	$T_r$ -Bereich	$\Delta P$ /%	$\Delta \rho$ /%
Wasser	2B	Gross 2002	3,0007	366,62	1,0656	2500,7	0,034868	0,42-1,0	1,88	6,83
	4C	von Solms 2005	2,3533	207,84	2,0000	1506,4	0,155000	0,5-0,9	0,70	1,66
	4C	von Solms 2005	2,0794	183,61	2,7500	1354,1	0,337400	0,5-0,9	0,44	1,05
	4C	von Solms 2005	1,9134	199,88	3,5000	839,0	0,790100	0,5-0,9	0,73	1,24
	4C	diese Arbeit <sup>a)</sup>	2,6273	180,30	1,5000	1804,22	0,180000	0,5-0,9	0,93	2,62
Anilin	2B	Gross 2002	3,7021	335,47	2,6607	1351,6	0,074883	0,38-1,0	0,79	1,09
	3B	diese Arbeit <sup>b)</sup>	3,7050	331,58	2,6742	1321,65	0,074900	0,5-0,90	1,11	1,03
CHA	2B	diese Arbeit <sup>b)</sup>	3,7862	291,18	2,9244	688,71	0,086400	0,5-0,90	1,72	0,68
	3B	diese Arbeit <sup>b)</sup>	3,9001	298,09	2,7189	747,14	0,071800	0,5-0,9	1,97	0,85
n-Pentan	-	Gross 2001	3,7729	231,20	2,6896	-	-	0,3-1,0	1,45	0,78
n-Hexan	-	Gross 2001	3,7983	236,77	3,0576	-	-	0,35-1,0	0,31	0,76
n-Heptan	-	Gross 2001	3,8049	238,40	3,4831	-	-	0,33-übekrit	0,34	2,10
n-Oktan	-	Gross 2001	3,8373	242,78	3,8176	-	-	0,38-1,0	0,77	1,59
n-Dekan	-	Gross 2001	3,8384	243,87	4,6627	-	-	0,39-überkrit	0,24	1,18
Cyclohexan	-	Gross 2001	3,8499	278,11	2,5303	-	-	0,5-1,0	0,53	3,12
1-Hexen	-	Gross 2001	3,7753	236,81	2,9853	-	-	0,26-1,0	0,42	1,23
1-Okten	-	Gross 2001	3,8133	243,02	3,7424	-	-	0,30-1,0	0,79	0,75

<sup>a)</sup> Daten: NIST [NIST 2005]

<sup>b)</sup> Daten: DIPPR [Daubert und Danner 2003]

**Tab. A 3: An VLE- und LLE-Daten simultan angepasste Parameter der Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD; Datensätze und Abweichungen.**

	Wasser (1) + n-Oktan (2)	Wasser (1) + CHA (2)	Wasser (1) + Anilin (2)	n-Oktan (1) + CHA (2)	n-Oktan (1) + Anilin (2)	CHA (1) + Anilin (2)
Daten	Gmehling et al. [1994], Tsnoopoulos [1999]	diese Arbeit, Tanaka [2001], Carswell u. Morrill [1937]	Schreinemakers [1900] [1940], Röck u. Sieg [1955], Horyna [1959], Zharikov et al. [1976], Sørensen u. Arlt [1979], Szasnow et al. [2001]	diese Arbeit	diese Arbeit, Arlt u. Onken [1980]	diese Arbeit, Zharikov et al. [1976], Novak et al. [1960]
NRTL $\alpha =$	0,20	0,47	0,40	0,47	0,3	0,47
$C_{12}^C / K$	3260,80	1186,17	1259,43	135,08	511,68	-19,70
$C_{21}^C / K$	2141,80	-13,11	888,33	112,31	626,37	-325,43
$C_{12}^T$	12,5591	-	0,0361	-	-2,3954	-1,8710
$C_{21}^T$	-7,5243	-	-4,8719	-	0,1338	5,7392
$\Delta P / \%$	2,67	1,83	2,14	1,03	2,38	1,14
$\Delta y / \text{mol-}\%$	1,69	1,87	0,57	0,59	-	0,64
$\Delta x \text{ (LLE) / mol-}\%$	0,004	-	1,24	-	4,54	-
UNIQUAC						
$C_{12}^C / K$	381,79	30,30	66,00	107,52	252,88	5,46
$C_{21}^C / K$	1558,09	-13,51	187,82	-44,05	17,26	-144,97
$C_{12}^T$	1,8703	-0,1823	-1,9277	-	-0,2284	-1,6882
$C_{21}^T$	-5,8408	0,8887	2,7364	-	-0,2092	3,4764
$\Delta P / \%$	2,71	2,05	2,52	1,13	2,64	1,07
$\Delta y / \text{mol-}\%$	1,68	1,85	0,79	0,67	-	0,76
$\Delta x \text{ (LLE) / mol-}\%$	0,004	-	1,38	-	4,82	-
ESD-EoS						
$k_{12}^C$	0,1713220	0,0156960	0,081857	-0,0030420	0,0158300	-0,0015110
$k_{12}^T$	0,0006638	0,0008409	-0,0002475	-	0,0001929	0,0000566
$\Delta P / \%$	5,97	2,28	8,93	1,46	4,34	1,38
$\Delta y / \text{mol-}\%$	1,76	1,41	0,99	1,54	0	1,29
$\Delta x \text{ (LLE) / mol-}\%$	0,027	-	2,96	-	4,66	-

**Tab. A 4: An VLE- oder LLE-Daten separat angepasste Parameter der Modelle NRTL, UNIQUAC und ESD; Datensätze und Abweichungen der Anpassungen.**

Daten	Wasser (1) + n-Oktan (2) Tsnosopoulos [1999]	Wasser (1) + CHA (2) diese Arbeit	Wasser (1) + Anilin (2) Sørensen und Arlt [1979], Szasnow et al. [2001]	n-Oktan (1) + CHA (2) diese Arbeit	n-Oktan (1) + Anilin (2) Arlt und Onken [1980]	CHA (1)+ Anilin (2) diese Arbeit
<u>NRTL <math>\alpha =</math></u>	0,20	0,47	0,40	0,47	0,3	0,47
$C_{12}^C /K$	4610,38	-136,72	1262,01	142,72	699,04	-276,92
$C_{21}^C /K$	2271,02	318,05	876,45	122,7	891,06	236,72
$C_{12}^T$	-4,4832	1,4445	-0,1526	-	-5,9336	-
$C_{12}^T$	-9,2832	9,0623	-4,6589	-	-3,6865	-
$\Delta P /%$	-	1,79	-	0,54	-	1,70
$\Delta y /mol\%$	-	1,68	-	0,38	-	0,54
$\Delta x (LLE)/mol\%$	0,0002	-	1,25	-	1,0500	-
<u>UNIQUAC</u>						
$C_{12}^C /K$	573,25	649,64	482,71	143,39	320,25	-175,22
$C_{21}^C /K$	1491,67	-413,51	-30,03	-67,93	46,05	175,83
$C_{12}^T$	2,3059	-5,2767	-3,2404	-	-1,7244	-
$C_{12}^T$	-5,5880	3,7490	0,8581	-	-0,4390	-
$\Delta P /%$	-	1,65	-	0,59	-	1,51
$\Delta y /mol\%$	-	1,54	-	0,39	-	0,66
$\Delta x (LLE)/mol\%$	0,0002	0,47	1,09	-	1,03	-
<u>ESD-EoS</u>						
$k_{ij}^C$	0,23	-0,0065	0,088	-0,004	0,021	-0,0004
$k_{ij}^T$	-	0,00086	-0,0002	-	-	-
$\Delta P /%$	-	3,21	-	1,29	-	2,16
$\Delta y /mol\%$	-	1,59	-	1,61	-	0,02
$\Delta x (LLE) /mol\%$	0,007	-	2,69	-	3,78	-

**Tab. A 5:  $k_{ij}$ -Werte und Abweichungen der Anpassungen an separate Datensätze für die ESD-EoS bzw. PC-SAFT.**

Daten		$k_{ij}$	$\Delta P$ /%	$\Delta y$ /mol%	$\Delta x$ /mol%
ESD-EoS					
CHA 2B+n-Oktan	VLE 333,15 K	-0,004	1,29	1,61	-
	VLE 363,15 K	-0,0012	1,43	1,30	-
Anilin 2B+n-Oktan	VLE 383,15 K	0,029	2,61	1,74	-
	LLE	0,021	-	-	3,78
CHA 2B+Anilin2B	VLE 333,15 K	-0,0004	2,16	0,02	-
	VLE 363,15 K	0,0004	0,88	0,01	-
CHA 2B+Wasser 2B	VLE 333,15 K	0,045	2,71	1,35	-
	VLE 363,15 K	0,071	3,65	1,80	-
	VLE 333,5 K /363,15 K	$k_{ij}^C = -0,0065$ $k_{ij}^T = 0,00086^a)$	3,21	1,59	-
Wasser 2B +Anilin 2B	VLE 373,15 K	$k_{ij}^C = 0,088$ $k_{ij}^T = -0,0002^a)$	8,93	0,99	-
	LLE	$k_{ij}^C = 0,088$ $k_{ij}^T = -0,0002^c)$	-	-	2,96
	PC-SAFT				
CHA 3B+n-Oktan	VLE 333,15 K	0,001	0,79	1,32	-
	VLE 363,15 K	0,001	1,02	1,63	-
Anilin 3B+n-Oktan	VLE 383,15 K	0,005	0,86	1,12	-
	LLE	0,015	-	-	9,31
Anilin 2B+n-Oktan	VLE 383,15 K	0,010	0,80	1,12	-
	LLE	0,025	-	-	8,62
CHA 3B+Anilin 3B	VLE 333,15 K	-0,025	3,55	0,02	-
	VLE 363,15 K	-0,020	3,54	0,01	-
CHA 3B+Anilin 2B	VLE 333,15 K	-0,022	3,45	1,00	-
	VLE 363,15 K	-0,018	2,74	0,86	-
CHA 3B +Wasser 4C	VLE 333,15 K	$ECR \cdot 1.9$	3,02	4,03	-
		$k_{ij} = -0,05$			-
	VLE 363,15 K	$ECR \cdot 1.9$	3,50	2,89	-
Wasser 4C +Anilin 3B	VLE 373,15 K	$k_{ij} = -0,03$ 0,085	3,26	0,93	-
	LLE	0,055	-	-	3,34
	VLE 373,15 K	0,03	3,75	0,94	-
Wasser 4C +Anilin 2B	VLE 373,15 K	0,03	3,75	0,94	-
	LLE	0,00	-	-	4,02

<sup>a)</sup> $k_{ij} = k_{ij}^C + k_{ij}^T(T-273,15 \text{ K})$ .

**Tab. A 6:  $k_{ij}$ -Parameter der ESD-EoS und der PC-SAFT für die Vorausberechnungen in den ternären Systemen.**

System	Daten	$k_{ij}$	$\Delta P$ /%	$\Delta y$ /mol%	$\Delta x$ /mol%
ESD-EoS					
Wasser 2B+n-Oktan	LLE	0,23	-	-	18,33
CHA 2B+n-Oktan	VLE 333,15 K	-0,004	1,29	1,61	-
Anilin 2B+n-Oktan	LLE	0,021	-	-	3,78
CHA 2B + Wasser2B	VLE 333,15/363,15 K	$k_{ij}^C = -0,0065$ $k_{ij}^T = 0,00086^a)$	3,21	1,59	-
CHA 2B+Anilin 2B	VLE 333,15 K	-0,0004	2,16	0,02	-
Wasser 2B+Anilin 2B	LLE	$k_{ij}^C = 0,088$ $k_{ij}^T = -0,0002^a)$	-	-	2,96
PC-SAFT					
Wasser 4C+n-Oktan	LLE	0	-	-	10,91
CHA 3B+n-Oktan	VLE 333,15 K	0,001	0,79	1,32	-
Anilin 2B+n-Oktan	LLE	0,025	-	-	8,62
CHA 3B+Wasser 4C	VLE 333,15 K	$ECR \cdot 1.9$ $k_{ij} = -0,05$	3,02	4,03	-
CHA 3B+Anilin 2B	VLE 333,15 K	-0,022	3,45	1,00	-
Wasser 4C+Anilin 2B	LLE	0,00	-	-	4,02

<sup>a)</sup> $k_{ij} = k_{ij}^C + k_{ij}^T (T - 273,15 \text{ K})$ ,

**Tab. A 7: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten im System Wasser (1) + CHA (2).**

333,15 K			363,15 K		
P/ kPa	$x_1$	$y_1$	P/ kPa	$x_1$	$y_1$
7,52	0,000	0,000	25,59	0,000	0,000
10,87	0,104	0,382	37,06	0,096	0,373
12,30	0,161	0,465	42,62	0,141	0,462
14,06	0,242	0,566	49,72	0,236	0,582
14,84	0,274	0,598	59,62	0,352	0,694
17,15	0,417	0,705	68,43	0,501	0,795
19,70	0,576	0,805	75,16	0,633	0,842
21,28	0,702	0,863	78,25	0,742	0,873
21,87	0,778	0,886	78,84	0,812	0,884
22,14	0,939	0,913	79,35	0,914	0,889
19,94	1,000	1,000	79,43	0,953	0,889
			70,09	1,000	1,000

**Tab. A 8: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten im System n-Oktan (1) + CHA (2).**

333,15 K			363,15 K		
P /kPa	$x_1$	$y_1$	P /kPa	$x_1$	$y_1$
7,52	0,000	0,000	25,59	0,000	0,000
8,77	0,105	0,221	28,33	0,094	0,187
9,32	0,164	0,307	29,77	0,152	0,273
9,78	0,235	0,385	30,97	0,201	0,331
10,07	0,303	0,448	31,69	0,274	0,396
10,37	0,377	0,502	32,62	0,350	0,461
10,59	0,447	0,550	33,84	0,487	0,563
10,76	0,524	0,601	34,27	0,564	0,620
11,13	0,698	0,714	34,82	0,654	0,681
11,12	0,816	0,807	35,02	0,755	0,761
10,97	0,892	0,879	35,01	0,863	0,854
10,71	0,949	0,937	34,51	0,944	0,940
10,59	1,000	1,000	33,91	1,000	1,000

**Tab. A 9: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten im System CHA(1) + Anilin (2).**

333,15 K			363,15 K		
P /kPa	$x_1$	$y_1$	P /kPa	$x_1$	$y_1$
0,88	0,000	0,000	3,82	0,000	0,000
1,23	0,098	0,401	6,26	0,118	0,457
1,79	0,196	0,636	7,75	0,183	0,588
2,59	0,295	0,763	9,50	0,282	0,709
3,54	0,454	0,868	11,90	0,395	0,803
4,26	0,558	0,916	14,57	0,523	0,879
5,05	0,663	0,946	16,96	0,628	0,920
5,82	0,765	0,969	20,05	0,762	0,959
6,71	0,887	0,988	21,75	0,835	0,974
7,52	1,000	1,000	25,59	1,000	1,000

**Tab. A 10: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten im System Wasser (1) + n-Oktan (2) + CHA (3).**

333,15 K						
P /kPa	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
9,01	0,0202	0,0563	0,9235	0,0997	0,1296	0,7707
18,14	0,1004	0,2938	0,6058	0,5658	0,1982	0,236
18,83	0,3289	0,0388	0,6323	0,6171	0,1096	0,2733
19,46	0,1772	0,1899	0,6329	0,5539	0,1921	0,254
19,61	0,2603	0,1053	0,6344	0,6138	0,1425	0,2437
20,88	0,145	0,3133	0,5417	0,5904	0,2185	0,1911
21,48	0,1281	0,3578	0,5141	0,5727	0,2453	0,182
22,61	0,1179	0,4166	0,4655	0,5877	0,2565	0,1558
22,64	0,1459	0,3485	0,5056	0,618	0,2187	0,1633
23,31	0,2462	0,3246	0,4292	0,6451	0,2309	0,124
24,71	0,1001	0,5184	0,3815	0,6034	0,2737	0,1229
25,59	0,46	0,1097	0,4303	0,6604	0,2169	0,1227
363,15 K						
P /kPa	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
64,42	0,333	0,0381	0,6289	0,7241	0,0338	0,2421
65,07	0,1258	0,2697	0,6045	0,5715	0,1889	0,2396
67,15	0,281	0,0755	0,6435	0,6347	0,0931	0,2722
70,21	0,2013	0,1861	0,6126	0,5595	0,2176	0,2229
78,18	0,1927	0,2465	0,5608	0,6461	0,1901	0,1638
79,82	0,1862	0,2796	0,5342	0,6483	0,1718	0,1799
88,33	0,444	0,0975	0,4585	0,7045	0,1677	0,1278
90,21	0,1903	0,3766	0,4331	0,6669	0,22	0,1131
97,17	0,2802	0,3091	0,4107	0,6625	0,2429	0,0946

**Tab. A 11: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten im System Wasser (1) + n-Oktan (2) + Anilin (3).**

333,15 K						
P /kPa	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
8,71	0,0582	0,0023	0,9395	0,8754	0,0502	0,0744
11,30	0,0895	0,0004	0,9101	0,9202	0,0025	0,0773
11,51	0,0911	0,0013	0,9076	0,9064	0,0308	0,0628
12,94	0,1011	0,0025	0,8964	0,9098	0,0446	0,0456
15,40	0,1402	0,0018	0,8580	0,9036	0,0507	0,0457
15,45	0,1366	0,0014	0,8620	0,9364	0,0169	0,0467
18,09	0,1563	0,0012	0,8425	0,9427	0,0216	0,0357
363,15 K						
P /kPa	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
42,58	0,1083	0,0014	0,8903	0,8962	0,0187	0,0851
47,00	0,1225	0,0014	0,8761	0,9144	0,0072	0,0784
53,02	0,1363	0,0035	0,8602	0,8883	0,0429	0,0688
56,86	0,1553	0,0042	0,8405	0,8598	0,0690	0,0712
59,17	0,1654	0,0083	0,8263	0,8478	0,0946	0,0576
63,07	0,1876	0,0052	0,8072	0,8838	0,0682	0,0480
65,71	0,2142	0,0033	0,7825	0,8827	0,0565	0,0608
73,56	0,2166	0,0153	0,7681	0,8046	0,1505	0,0449
77,03	0,2248	0,0158	0,7594	0,7828	0,1722	0,0450

**Tab. A 12: Heteroazeotrope Daten im System Wasser (1) + n-Oktan (2) + Anilin (3).**

T /K	P /kPa	$y_1$	$y_2$	$y_3$
333,15	28,69	0,3433	0,0216	0,6351
343,15	43,81	0,3238	0,0234	0,6528
353,15	67,16	0,3167	0,0243	0,6590
363,15	98,74	0,3365	0,0266	0,6369
363,62	100,25	0,3332	0,0260	0,6408

**Tab. A 13: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten im System Wasser (1) + Cyclohexylamin (2) + Anilin (3).**

333,15 K						
P /kPa	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
10,36	0,1598	0,7499	0,0903	0,6123	0,3487	0,0390
11,10	0,1527	0,4999	0,3474	0,5975	0,3700	0,0325
11,67	0,1646	0,4606	0,3748	0,6406	0,3291	0,0303
12,14	0,1802	0,6031	0,2167	0,5945	0,3902	0,0153
13,08	0,1838	0,3038	0,5124	0,8212	0,1482	0,0306
13,62	0,2667	0,6480	0,0853	0,7394	0,2162	0,0444
16,59	0,3595	0,4590	0,1815	0,8634	0,0952	0,0414
17,15	0,2898	0,2781	0,4321	0,8883	0,0985	0,0132
17,40	0,4035	0,3113	0,2852	0,8125	0,1664	0,0211
20,12	0,4988	0,3134	0,1878	0,8982	0,0503	0,0515
363,15 K						
P /kPa	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
36,06	0,1086	0,4785	0,4129	0,5880	0,4053	0,0067
36,95	0,1421	0,7693	0,0886	0,6002	0,3711	0,0287
40,76	0,1470	0,5525	0,3005	0,5999	0,3703	0,0298
46,21	0,1893	0,2984	0,5123	0,8121	0,1382	0,0497
48,02	0,2268	0,6675	0,1057	0,7539	0,1996	0,0465
49,40	0,2043	0,3698	0,4259	0,7587	0,2270	0,0143
51,14	0,2625	0,4521	0,2854	0,7986	0,1859	0,0155
53,79	0,2706	0,3251	0,4043	0,8436	0,1338	0,0226
58,84	0,3568	0,5209	0,1223	0,8366	0,1159	0,0475
71,82	0,5336	0,2947	0,1717	0,9437	0,0380	0,0183

**Tab. A 14: Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtsdaten im System n-Oktan (1) + Cyclohexylamin (2) + Anilin (3).**

333,15 K						
P /kPa	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
6,92	0,0813	0,0461	0,8726	0,3957	0,5934	0,0109
7,43	0,1273	0,5124	0,3603	0,8812	0,0302	0,0885
8,94	0,1486	0,8345	0,0169	0,421	0,5752	0,0038
8,95	0,2678	0,5198	0,2124	0,5836	0,3273	0,0891
9,32	0,248	0,7423	0,0097	0,4576	0,5409	0,0015
9,39	0,3754	0,5888	0,0358	0,6055	0,3931	0,0014
9,79	0,2807	0,6924	0,0269	0,421	0,5752	0,0038
10,02	0,5528	0,425	0,0222	0,7645	0,2302	0,0053
10,07	0,6099	0,2494	0,1407	0,7259	0,2230	0,0512
10,42	0,6881	0,2012	0,1107	0,8018	0,1692	0,0290
363,15 K						
P /kPa	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$	$y_2$	$y_3$
23,32	0,1563	0,2931	0,5506	0,6566	0,2897	0,0537
23,88	0,1096	0,7090	0,1814	0,3247	0,6381	0,0372
26,18	0,1786	0,3060	0,5154	0,6540	0,2888	0,0572
27,92	0,3180	0,4259	0,2561	0,6827	0,2605	0,0568
28,32	0,1391	0,8526	0,0083	0,2504	0,7472	0,0024
28,88	0,1593	0,8326	0,0081	0,3131	0,6861	0,0008
29,22	0,2009	0,7919	0,0072	0,3601	0,6390	0,0009
30,64	0,2767	0,7128	0,0105	0,4566	0,5395	0,0039
31,39	0,4743	0,4798	0,0459	0,6580	0,3375	0,0045
32,04	0,6918	0,1492	0,1590	0,7606	0,1283	0,1111

**Tab. A 15: Binodalkurven und Konnoden im System Wasser (1) + n-Oktan (2) + Cyclohexylamin (3) bei atmosphärischem Druck.**

298,15 K			333,15 K			
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	
0,994	0,000	0,006	0,994	0,000	0,006	
0,950	0,002	0,048	0,952	0,002	0,046	
0,912	0,008	0,080	0,903	0,008	0,089	
0,884	0,012	0,104	0,837	0,027	0,136	
0,818	0,022	0,160	0,755	0,052	0,193	
0,758	0,037	0,205	0,692	0,082	0,226	
0,699	0,055	0,246	0,643	0,114	0,243	
0,630	0,094	0,276	0,617	0,133	0,250	
0,540	0,165	0,295	0,561	0,179	0,260	
0,468	0,243	0,289	0,511	0,225	0,264	
0,453	0,262	0,285	0,461	0,271	0,268	
0,438	0,279	0,283	0,395	0,333	0,272	
0,417	0,303	0,280	0,324	0,406	0,270	
0,393	0,330	0,277	0,258	0,472	0,270	
0,375	0,352	0,273	0,198	0,536	0,266	
0,361	0,370	0,269	0,159	0,581	0,260	
0,333	0,399	0,268	0,153	0,587	0,260	
0,315	0,421	0,264	0,098	0,655	0,247	
0,295	0,445	0,260	0,090	0,665	0,245	
0,276	0,469	0,255	0,050	0,726	0,224	
0,256	0,493	0,251	0,031	0,791	0,178	
0,234	0,523	0,243	0,016	0,858	0,126	
0,206	0,556	0,238	0,005	0,927	0,068	
0,177	0,594	0,229				
0,149	0,627	0,224				
0,058	0,766	0,176				
0,027	0,845	0,128				
Konnoden						
a	0,025	0,825	0,150	0,005	0,886	0,109
b	0,645	0,073	0,282	0,996	0,000	0,004
a	0,032	0,853	0,115			
b	0,785	0,039	0,176			
a	0,007	0,891	0,102			
b	0,902	0,010	0,088			
a	0,006	0,896	0,098			
b	0,984	0,001	0,015			

a: obere Phase, b: untere Phase

**Tab. A 16: Dreiphasengebiete im System Wasser (1) + n-Oktan (2) + Cyclohexylamin (3) zwischen 323,15 - 343,35 K bei atmosphärischem Druck.**

T /K	obere Phase			mittlere Phase			untere Phase		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
323,15	0,983	0,001	0,016	0,058	0,715	0,227	0,925	0,008	0,067
333,15	0,990	0,001	0,009	0,084	0,664	0,252	0,865	0,016	0,119
343,15	0,993	0,001	0,006	0,121	0,602	0,277	0,791	0,037	0,172
343,35	0,990	0,002	0,008	0,247	0,460	0,293	0,731	0,066	0,203

**Tab. A 17: Binodalkurven im System Anilin (1) + n-Oktan (2) + Wasser (3) bei atmosphärischem Druck. Binäre Randdaten: Wasser + n-Oktan: Tsonopolous [1999] und n-Oktan + Anilin: Arlt und Onken [1980].**

298,15 K			333,15 K		
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
0,781	0,024	0,195	0,855	0,113	0,032
0,822	0,028	0,150	0,833	0,093	0,074
0,876	0,033	0,091	0,803	0,076	0,121
0,887	0,034	0,079	0,777	0,066	0,157
0,945	0,042	0,013	0,753	0,054	0,193
0,000	0,007	0,993	0,008	0,000	0,992
0,000	0,782	0,218	0,735	0,000	0,265
0,045	0,955	0,000	0,865	0,135	0,000
0,914	0,086	0,000	0,275	0,725	0,000
0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	1,000
0,999	0,000	0,001	0,000	0,998	0,002

**Tab. A 18: Dreiphasengebiete im System Anilin (1) + n-Oktan (2) + Wasser (3) bei atmosphärischem Druck zwischen 298,15 K - 363,15 K.**

T /K	obere Phase			mittlere Phase			untere Phase		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
298,15	0,073	0,925	0,002	0,007	0,000	0,993	0,770	0,023	0,207
313,15	0,107	0,890	0,003	0,753	0,034	0,213	0,007	0,000	0,993
323,15	0,135	0,859	0,006	0,736	0,040	0,224	0,007	0,000	0,993
333,15	0,167	0,824	0,009	0,730	0,039	0,231	0,007	0,000	0,993
343,15	0,189	0,775	0,036	0,702	0,062	0,236	0,016	0,000	0,984
353,15	0,244	0,711	0,045	0,675	0,072	0,253	0,002	0,000	0,998
363,15	0,327	0,611	0,062	0,643	0,091	0,266	0,002	0,000	0,998



**Tab. A 20: Binodalkurven und Konnoden im System Anilin (1) + Cyclohexylamin (2) + n-Oktan (3) bei atmosphärischem Druck. Binäre Randdaten von Arlt und Onken [1980].**

	298,15 K			333,15 K		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$
	0,096	0,008	0,896	0,303	0,010	0,687
	0,106	0,018	0,876	0,330	0,019	0,651
	0,121	0,033	0,846	0,367	0,026	0,607
	0,138	0,047	0,815	0,419	0,035	0,546
	0,158	0,065	0,777	0,477	0,040	0,483
	0,200	0,090	0,710	0,500	0,042	0,458
	0,241	0,108	0,651	0,537	0,042	0,421
	0,298	0,126	0,576	0,585	0,045	0,370
	0,384	0,143	0,473	0,602	0,044	0,354
	0,452	0,153	0,395	0,613	0,045	0,342
	0,564	0,160	0,276	0,623	0,043	0,334
	0,661	0,152	0,187	0,647	0,043	0,310
	0,742	0,128	0,130	0,676	0,042	0,282
	0,837	0,082	0,081	0,738	0,035	0,227
	0,922	0,026	0,052	0,809	0,021	0,170
	0,955	0,000	0,045	0,865	0,000	0,135
	0,086	0,000	0,914	0,275	0,000	0,725
	Konnoden					
a	0,167	0,051	0,782	0,330	0,019	0,651
b	0,815	0,080	0,105	0,746	0,031	0,223
a	0,106	0,014	0,880	0,302	0,007	0,691
b	0,894	0,030	0,076	0,867	0,007	0,126
a	0,229	0,088	0,683			
b	0,661	0,152	0,187			

a: obere Phase, b: untere Phase

**Tab. A 21: Linien konstanten Anilingehaltes der Binodalfäche im System Wasser (1) + n-Oktan (2) + Cyclohexylamin (3) + Anilin (4) bei atmosphärischem Druck.**

298,15 K				333,15 K			
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$
0,091	0,059	0,080	0,771	0,085	0,090	0,000	0,825
0,078	0,113	0,149	0,660	0,080	0,115	0,030	0,776
0,058	0,266	0,182	0,494	0,067	0,209	0,070	0,654
0,044	0,414	0,167	0,374	0,053	0,344	0,083	0,519
0,030	0,578	0,134	0,257	0,019	0,756	0,041	0,184
0,022	0,684	0,109	0,186				
				0,318	0,116	0,131	0,434
0,234	0,142	0,198	0,426	0,285	0,177	0,149	0,389
0,206	0,208	0,211	0,375	0,241	0,278	0,153	0,328
0,161	0,344	0,200	0,294	0,182	0,426	0,144	0,249
0,111	0,526	0,160	0,203	0,153	0,501	0,138	0,209
0,078	0,651	0,129	0,142				
				0,505	0,048	0,178	0,269
0,645	0,061	0,189	0,105	0,483	0,075	0,185	0,257
0,622	0,074	0,203	0,101	0,438	0,136	0,192	0,233
0,598	0,087	0,218	0,097	0,389	0,207	0,197	0,207
0,563	0,111	0,234	0,091	0,349	0,266	0,198	0,186
0,525	0,144	0,245	0,085	0,303	0,340	0,195	0,162
0,469	0,205	0,249	0,076	0,273	0,388	0,194	0,145
0,375	0,326	0,238	0,061	0,247	0,428	0,193	0,132
0,364	0,341	0,236	0,059	0,227	0,460	0,193	0,121
0,349	0,362	0,232	0,057				
				0,654	0,034	0,195	0,117
0,508	0,036	0,153	0,303	0,633	0,051	0,203	0,114
0,487	0,056	0,167	0,291	0,601	0,080	0,211	0,108
0,467	0,069	0,186	0,278	0,564	0,117	0,217	0,101
0,431	0,100	0,211	0,257	0,522	0,163	0,222	0,094
0,367	0,183	0,231	0,219	0,488	0,201	0,224	0,088
0,289	0,322	0,217	0,172	0,451	0,243	0,225	0,081
0,219	0,462	0,189	0,130	0,414	0,285	0,226	0,074
				0,379	0,326	0,227	0,068
				0,338	0,375	0,226	0,061