

**Experimentelle Untersuchung und
Modellierung von Reaktion und
Phasengleichgewicht am Beispiel des
Stoffsystems *n*-Butanol – Essigsäure –
n-Butylacetat – Wasser**

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von
Sascha Grob
aus Leonberg

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. H. Hasse
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Winkelmann

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 2004

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2004

Lieber Herr Hesse,

Ich habe die Ehre, Ihnen zu danken für die
gütliche Mitteilung, die Sie mir
über die Angelegenheit des Herrn
Herrn Hesse gemacht haben. Ich
bin sehr erfreut, dass Sie sich
für die Angelegenheit interessieren
und hoffe, dass Sie mir bald
eine Antwort schreiben werden.
Mit freundlichen Grüßen
Ihre ergebene Dienerin
Frau Hesse

Hesse

**Experimentelle Untersuchung und
Modellierung von Reaktion und
Phasengleichgewicht am Beispiel des
Stoffsystems *n*-Butanol – Essigsäure –
n-Butylacetat – Wasser**

Von der Fakultät Maschinenbau der Universität Stuttgart
zur Erlangung der Würde eines Doktors der
Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Sascha Grob

aus Leonberg

Hauptberichter:

Prof. Dr.-Ing. H. Hasse

Mitberichter:

Prof. Dr. rer. nat. habil. J. Winkelmann

Tag der mündlichen Prüfung: 22. März 2004

Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Stuttgart

2004

Vorwort

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik (ITT) der Universität Stuttgart im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projekts "Experimentelle Untersuchung und Modellierung des Einflusses von Realeffekten auf Gleichgewicht und Kinetik von Flüssigphasenreaktionen". An dieser Stelle möchte ich allen herzlich danken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Hasse, dem Institutsleiter des ITT, für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit sowie für das mir entgegengebrachte Vertrauen. In unseren regelmäßigen Diskussionen konnte ich von seinem Wissen und seinem Erfahrungsschatz profitieren und erhielt sehr wertvolle Anregungen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Jochen Winkelmann danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts und die kritische Betrachtung meiner Ergebnisse.

Für die Unterstützung beim Aufbau meiner Versuchsanlage möchte ich insbesondere Andreas Fenkl sowie Siegfried Buck, Marc Ströbel und Jürgen Lücke danken. Weiterhin danke ich Kay Braun für seine wertvolle Mitarbeit bei Verbesserungen an der Apparatur und für seine große Hilfsbereitschaft.

Markus Gräber, Philipp Matt und René Dingelstadt, die im Rahmen ihrer Studien- und Diplomarbeiten zu den experimentellen Ergebnissen beigetragen haben, danke ich für ihre Unterstützung. Außerdem möchte ich Dr. Marika Kapanadze für Ihre Mitarbeit beim experimentellen Teil meiner Arbeit und Dr. Jegor Kuranov für die Durchführung von Dampf-Flüssigkeits-

Gleichgewichtsmessungen danken. Weiterhin gebührt mein Dank Dr. rer. nat. Michael Maiwald, Dr. rer. nat. Holger Fischer und Dr.-Ing. Young-Kyu Kim für die gute Zusammenarbeit bei der experimentellen Untersuchung von Reaktionsgleichgewichten und -kinetiken mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

Meinen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen, insbesondere Jürgen Stoll, Markus Schmitt, Klemens Schilling, Dr. rer. nat. Michael Maiwald, und Dr. Sergei Blagov, möchte ich für zahlreiche fachliche Diskussionen danken. Für die im Rahmen ihrer Ressorttätigkeit als Systemadministratoren geleistete Unterstützung bin ich des weiteren Dr.-Ing. Armin Beier, Dr.-Ing. Michael Hackner, Markus Ottenbacher und Thorsten Schnabel sehr dankbar. Außerdem danke ich Dr.-Ing. Michael Hackner für die Zurverfügungstellung seiner LATEX-Vorlage zur Erstellung dieser Arbeit sowie Dr. rer. nat. Michael Maiwald und Vera Grob für die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Weiterhin bin ich Dr. rer. nat. Andreas Klamt und Dr. rer. nat. Frank Eckert für ihre Unterstützung hinsichtlich meiner Arbeit mit dem COSMORS-Modell dankbar.

Abschließend danke ich allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen am ITT für die angenehme Zusammenarbeit. Der freundschaftliche Umgang miteinander sowie unsere gemeinsamen Unternehmungen trugen erheblich zum guten Klima am Institut bei, so dass ich meine Zeit am ITT immer in sehr guter Erinnerung behalten werde.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern und meiner Frau Vera für ihre Unterstützung und ihr Verständnis.

Stuttgart, im März 2004

Sascha Grob

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	III
Symbolverzeichnis	XI
Kurzfassung	XXI
Abstract	XXV
1 Einführung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Veresterungsreaktion	4
2.2 Nebenreaktionen	6
2.3 Graphische Darstellung reaktiver Vierstoffgemische	6
2.4 Mehrphasige reagierende Veresterungssysteme in der Literatur	8
2.4.1 Veresterungssysteme aus Essigsäure und Alkoholen	8
2.4.2 Phasengleichgewichte im Veresterungssystem aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser	11
2.4.3 Chemische Reaktion im Veresterungssystem aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser	11

3	Versuchsapparaturen und Messverfahren	15
3.1	Chemikalien und Probenzubereitung	15
3.2	Untersuchung von Reaktions- und Flüssig-flüssig-Gleichgewicht	15
3.2.1	Aufbau und Funktionsweise	15
3.2.2	Analytik	19
3.3	NMR-Analytik zur Untersuchung von Reaktionskinetiken . . .	21
3.4	Apparatur zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten	23
4	Thermodynamische Modellierung	25
4.1	Phasengleichgewicht	25
4.2	Reaktionsgleichgewicht	26
4.3	Reaktionskinetik	28
4.4	Thermodynamische Modelle	31
4.4.1	NRTL und UNIQUAC	31
4.4.2	PC-SAFT-Zustandsgleichung	32
4.4.3	COSMO-RS-Modell	33
5	Experimente zum Reaktions- und Phasengleichgewicht	46
5.1	Reaktionsgleichgewicht	46
5.2	Flüssig-flüssig-Gleichgewicht	50
5.3	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht	54
6	Modellierung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte	58
6.1	Modellierung mit NRTL	61

6.1.1	Anpassung an VLE-Messungen	61
6.1.2	Anpassung an LLE-Messungen	67
6.1.3	Kompromiss	68
6.2	Modellierung mit UNIQUAC	73
6.2.1	Anpassung an VLE-Messungen	73
6.2.2	Anpassung an LLE-Messungen	78
6.2.3	Kompromiss	80
6.3	Modellierung mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung	83
6.4	Modellierung mit COSMO-RS	89
6.5	Vergleich der Modelle	94
7	Reaktionskinetik	96
7.1	Experimente	96
7.2	Modellierung	96
8	Zusammenfassung	105
	Anhang	109
A	Gaschromatographische Analyse	109
A.1	Analytische Methode	109
A.2	Kalibrierung des Gaschromatographen	110
B	Modellierung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten asso- ziierender Stoffe	111

C	Ergänzungen zu den thermodynamischen Modellen	114
C.1	NRTL-Modell	114
C.2	UNIQUAC-Modell	114
C.3	PC-SAFT-Zustandsgleichung	115
C.4	COSMO-RS-Modell	117
D	Experimentelle Ergebnisse	121
D.1	Reaktionsgleichgewicht	121
D.2	Flüssig-flüssig-Gleichgewicht	128
D.3	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht	131
D.4	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Butylacetat – Essigsäure [47]	137
E	Ausgewählte Daten zu Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten aus der Literatur	139
F	Modellparameter	140
F.1	Parameter der Dampfdruckkurven	140
F.2	Parameter zur Berechnung der Dimerisierungsgleichgewichte in der Gasphase mit der Chemischen Theorie	140
F.3	Modellparameter der Phasengleichgewichtsmodelle	141
G	Ergänzungen zur Gleichgewichtsmodellierung	144
G.1	Vergleich der experimentellen und berechneten Reaktionsgleich- gewichte	144
G.2	Ergänzungen zur Bewertung der verwendeten Modelle	150

H Reaktionskinetiken	159
H.1 Experimentelle Daten	159
H.2 Ergänzungen zum Vergleich experimenteller und berechneter Reaktionskinetiken	174
Literaturverzeichnis	181

1.1	Einleitung	1
1.2	Ziele und Aufgabenstellung	2
1.3	Methodik	3
1.4	Ergebnisse	4
1.5	Diskussion	5
1.6	Fazit	6
1.7	Literaturverzeichnis	7
1.8	Anhang	8
1.9	Bibliographie	9
1.10	Abkürzungen	10
1.11	Formeln	11
1.12	Diagramme	12
1.13	Tabellen	13
1.14	Statistische Auswertung	14
1.15	Ergebnisinterpretation	15
1.16	Schlussfolgerungen	16
1.17	Quellenangaben	17
1.18	Erklärung der Symbole	18
1.19	Erklärung der Abkürzungen	19
1.20	Erklärung der Formeln	20
1.21	Erklärung der Diagramme	21
1.22	Erklärung der Tabellen	22
1.23	Erklärung der statistischen Auswertung	23
1.24	Erklärung der Ergebnisinterpretation	24
1.25	Erklärung der Schlussfolgerungen	25
1.26	Erklärung der Quellenangaben	26
1.27	Erklärung der Symbole	27
1.28	Erklärung der Abkürzungen	28
1.29	Erklärung der Formeln	29
1.30	Erklärung der Diagramme	30
1.31	Erklärung der Tabellen	31
1.32	Erklärung der statistischen Auswertung	32
1.33	Erklärung der Ergebnisinterpretation	33
1.34	Erklärung der Schlussfolgerungen	34
1.35	Erklärung der Quellenangaben	35
1.36	Erklärung der Symbole	36
1.37	Erklärung der Abkürzungen	37
1.38	Erklärung der Formeln	38
1.39	Erklärung der Diagramme	39
1.40	Erklärung der Tabellen	40
1.41	Erklärung der statistischen Auswertung	41
1.42	Erklärung der Ergebnisinterpretation	42
1.43	Erklärung der Schlussfolgerungen	43
1.44	Erklärung der Quellenangaben	44
1.45	Erklärung der Symbole	45
1.46	Erklärung der Abkürzungen	46
1.47	Erklärung der Formeln	47
1.48	Erklärung der Diagramme	48
1.49	Erklärung der Tabellen	49
1.50	Erklärung der statistischen Auswertung	50
1.51	Erklärung der Ergebnisinterpretation	51
1.52	Erklärung der Schlussfolgerungen	52
1.53	Erklärung der Quellenangaben	53
1.54	Erklärung der Symbole	54
1.55	Erklärung der Abkürzungen	55
1.56	Erklärung der Formeln	56
1.57	Erklärung der Diagramme	57
1.58	Erklärung der Tabellen	58
1.59	Erklärung der statistischen Auswertung	59
1.60	Erklärung der Ergebnisinterpretation	60
1.61	Erklärung der Schlussfolgerungen	61
1.62	Erklärung der Quellenangaben	62
1.63	Erklärung der Symbole	63
1.64	Erklärung der Abkürzungen	64
1.65	Erklärung der Formeln	65
1.66	Erklärung der Diagramme	66
1.67	Erklärung der Tabellen	67
1.68	Erklärung der statistischen Auswertung	68
1.69	Erklärung der Ergebnisinterpretation	69
1.70	Erklärung der Schlussfolgerungen	70
1.71	Erklärung der Quellenangaben	71
1.72	Erklärung der Symbole	72
1.73	Erklärung der Abkürzungen	73
1.74	Erklärung der Formeln	74
1.75	Erklärung der Diagramme	75
1.76	Erklärung der Tabellen	76
1.77	Erklärung der statistischen Auswertung	77
1.78	Erklärung der Ergebnisinterpretation	78
1.79	Erklärung der Schlussfolgerungen	79
1.80	Erklärung der Quellenangaben	80
1.81	Erklärung der Symbole	81
1.82	Erklärung der Abkürzungen	82
1.83	Erklärung der Formeln	83
1.84	Erklärung der Diagramme	84
1.85	Erklärung der Tabellen	85
1.86	Erklärung der statistischen Auswertung	86
1.87	Erklärung der Ergebnisinterpretation	87
1.88	Erklärung der Schlussfolgerungen	88
1.89	Erklärung der Quellenangaben	89
1.90	Erklärung der Symbole	90
1.91	Erklärung der Abkürzungen	91
1.92	Erklärung der Formeln	92
1.93	Erklärung der Diagramme	93
1.94	Erklärung der Tabellen	94
1.95	Erklärung der statistischen Auswertung	95
1.96	Erklärung der Ergebnisinterpretation	96
1.97	Erklärung der Schlussfolgerungen	97
1.98	Erklärung der Quellenangaben	98
1.99	Erklärung der Symbole	99
1.100	Erklärung der Abkürzungen	100

Symbolverzeichnis

Lateinische Zeichen

a	Helmholtz-Energie
\tilde{a}	reduzierte Helmholtz-Energie
a_{eff}	effektive Kontaktfläche
a_i	Aktivität der Komponente i
A	Parameter zur Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts
\bar{A}	gemittelte Moleküloberfläche in einem Gemisch
A_i	Fläche des von Stoff i verursachten Signals im Chromatogramm, Oberfläche des Moleküls i , Parameter der Antoine-Gleichung (Komponente i), Parameter zur Beschreibung der Dimerisierung von Stoff i
A_{ij}	binärer Parameter des NRTL-Modells (Komponenten i und j), binärer Parameter des UNIQUAC-Modells (Komponenten i und j)
A^κ	Oberfläche des Oberflächensegments κ
B	Parameter zur Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts
B_i	Parameter der Antoine-Gleichung (Komponente i), Parameter zur Beschreibung der Dimerisierung von Stoff i
B_{ij}	binärer Parameter des NRTL-Modells (Komponenten i und j), binärer Parameter des UNIQUAC-Modells (Komponenten i und j)
c_{HB}	Parameter des COSMO-RS-Modells zur Modellierung von Wasserstoffbrückenbindungen
C_i	Parameter der Antoine-Gleichung (Komponente i)
C_{ij}	binärer Parameter des NRTL-Modells (Komponenten i und j), binärer Parameter des UNIQUAC-Modells (Komponenten i und j)
D_i	Parameter der Antoine-Gleichung (Komponente i)
D_{ij}	binärer Parameter des NRTL-Modells (Komponenten i und j), binärer Parameter des UNIQUAC-Modells (Komponenten i und j)
E	Wechselwirkungsenergie

E_i	Parameter der Antoine-Gleichung (Komponente i)
E_{akt}	Aktivierungsenergie
$E^{\kappa\eta}$	Wechselwirkungsenergie zwischen den Oberflächensegmenten κ und η
$E_r^{\kappa\eta}$	modifizierte Wechselwirkungsenergie zwischen den Oberflächensegmenten κ und η
f_i	Fugazität der Komponente i
G^E	Gibbssche Exzessenthalpie
G_{ij}	Term in der NRTL-Gleichung (Komponenten i und j)
k	Stoßfaktor in einem reaktionskinetischen Ansatz
k_*	Stoßfaktor in einem reaktionskinetischen Ansatz
k_B	Boltzmann-Konstante
k_{hin}	Stoßfaktor in einem reaktionskinetischen Ansatz
\tilde{k}_{hin}	Stoßfaktor in einem reaktionskinetischen Ansatz
k_{hin}^*	Stoßfaktor in einem reaktionskinetischen Ansatz
k_{hin}^Δ	Stoßfaktor in einem reaktionskinetischen Ansatz
k_0	Stoßfaktor in einem reaktionskinetischen Ansatz
k_{ij}	Parameter zur Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen i und j
K	Anzahl der Oberflächensegmente in einem Gemisch
K_a	Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Aktivitäten)
\tilde{K}_a	Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Aktivitäten)
K_a^*	Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Aktivitäten)
K_a^Δ	Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Aktivitäten)
K_f	Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Fugazitäten)
K_i	Anzahl der Oberflächensegmente eines Moleküls der Sorte i
K_x	Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante (basierend auf Molanteilen)
K_γ	Term der Reaktionsgleichgewichtskonstanten K_a (basierend auf Aktivitätskoeffizienten)
K_φ	Term der Reaktionsgleichgewichtskonstanten K_f (basierend auf Fugazitätskoeffizienten)
K_{ij}	Reaktionsgleichgewichtskonstante der Dimerisierung zwischen den Molekülen i und j
l_i	Term in der UNIQUAC-Gleichung (Komponente i)
m_i	Segmentanzahl der Komponente i
n_i	Stoffmenge der Komponente i , Anzahl der Oberflächensegmente der Komponente i

n_i^{Ring}	Anzahl der ringbildenden Atome in einem Molekül i
n_i^κ	Anzahl der Oberflächensegmente vom Typ κ in einem Molekül i
N	Anzahl der Komponenten in einer Mischung, Anzahl der Teilchen in einer Mischung
N_i	Anzahl der Teilchen der Sorte i in einer Mischung
p	Druck
$p_i(\sigma)$	Oberflächenladungsdichteverteilung des Moleküls i
$p_S(\sigma)$	Oberflächenladungsdichteverteilung eines Gemischs
p_i^S	Dampfdruck der Komponente i
\bar{p}_i^S	Dampfdruck der pauschalen Komponente i
P_{ij}	Kontaktwahrscheinlichkeit eines ausgewählten Moleküls der Sorte i mit einem Molekül der Sorte j
$P^{\kappa j}$	Kontaktwahrscheinlichkeit eines ausgewählten Oberflächenseg- ments der Sorte κ mit einem Molekül der Sorte j
$P^{\kappa\eta}$	Kontaktwahrscheinlichkeit eines ausgewählten Oberflächenseg- ments der Sorte κ mit einem Oberflächensegment der Sorte η
$\bar{P}^{\kappa\eta}$	Wahrscheinlichkeit eines Kontakts zwischen Oberflächensegmenten der Sorten κ und η
q_i	relative Oberfläche des Moleküls i im UNIQUAC-Modell, relative Oberfläche des Moleküls i im COSMO-RS-Modell
r	Reaktionsgeschwindigkeit (zeitliche Änderung des Molanteils einer Schlüsselkomponente)
r_*	Reaktionsgeschwindigkeit (volumenbezogene zeitliche Änderung der Molmenge einer Schlüsselkomponente)
r_i	Anzahl der Segmente eines Moleküls i im UNIQUAC-Modell, molekulares Volumen des Moleküls i im COSMO-RS-Modell
R	Universelle Gaskonstante
R_i	Response-Faktor der Komponente i
t	Zeit
T	Temperatur
v	molares Volumen
V	Volumen
\underline{x}	Vektor aus Molanteilen (Flüssigphase)
$\tilde{\underline{x}}$	Vektor aus transformierten Molanteilen (Flüssigphase)
x_i	Molanteil der Komponente i (Flüssigphase)
\tilde{x}_i	transformierter Molanteil der Komponente i , pauschaler Molanteil der Komponente i (Flüssigphase)
x_{\min}	Molanteil der Komponente mit dem geringsten Molanteil

\underline{y}	Vektor aus Molanteilen (Gasphase)
$\underline{\bar{y}}$	Vektor aus transformierten Molanteilen (Gasphase)
y_i	Molanteil der Komponente i (Gasphase)
\bar{y}_i	pauschaler Molanteil der Komponente i (Gasphase)
y_{ij}	Molanteil des aus den Komponenten i und j gebildeten Dimers (Gasphase)
z_i	Parameter der reaktionskinetischen Modellierung ($i \in [1; 5]$)
Z	Realgasfaktor

Griechische Zeichen

α	Parameter des COSMO-RS-Modells zur Modellierung elektrostatischer Wechselwirkungen
α_{ij}	Parameter des NRTL-Modells (Komponenten i und j)
γ_i	Aktivitätskoeffizient der Komponente i
γ^κ	Aktivitätskoeffizient des Oberflächensegments κ
γ_i^κ	Aktivitätskoeffizient des Oberflächensegments κ im Reinstoff i
$\gamma_i^{\kappa_i}$	Aktivitätskoeffizient des Oberflächensegments κ_i , das Teil des reaktiven Zentrums der Komponente i ist
$\gamma_i^{\kappa_i}$	Aktivitätskoeffizient des Oberflächensegments κ_i , das Teil des reaktiven Zentrums der Komponente i ist, im Reinstoff i
γ_κ^κ	Aktivitätskoeffizient des Oberflächensegments κ in einer fiktiven Mischung aus Oberflächensegmenten vom Typ κ
ΔE	Term des COSMO-RS-Modells
$\Delta_r g^0$	molare Gibbssche Reaktionsenthalpie
$\Delta_r g^\ominus$	molare Gibbssche Standardreaktionsenthalpie
Δx	Differenz von Molanteilen
$\Delta \xi^{\text{av}}$	durchschnittlicher relativer Reaktionsfortschritt
$\Delta \xi^{\text{max}}$	maximaler relativer Reaktionsfortschritt
$\Delta \xi^{\text{rel}}$	relativer Reaktionsfortschritt
ϵ_i	Potentialtiefe des Square-Well-Potentials der Komponente i
$\epsilon_{A_i B_j}$	Assoziationsenergie der Wechselwirkung zwischen zwei assoziierenden Stellen A_i und B_j
η^{gas}	Parameter des COSMO-RS-Modells, der die Referenzzustände der Gibbsschen Enthalpien in Gas- und Flüssigphase verbindet
θ^κ	Oberflächenanteil des Oberflächensegments κ

θ_i^κ	Oberflächenanteil des Oberflächensegments κ , das Teil der Komponente i ist
θ^{κ_i}	Oberflächenanteil des Oberflächensegments κ_i , das Teil des reaktiven Zentrums der Komponente i ist
$\theta^{\kappa \in i}$	Oberflächenanteil des Oberflächensegments κ , das Teil der Komponente i ist
ϑ	Temperatur
ϑ_i	Oberflächenanteil der Komponente i im UNIQUAC-Modell
$\kappa^{A_i B_j}$	effektives Assoziationsvolumen der Wechselwirkung zwischen zwei assoziierenden Stellen A_i und B_j
λ_i	Parameter des COSMO-RS-Modells zur Beschreibung des kombinatorischen Anteils von Realeffekten ($i \in [0; 2]$)
μ_i	chemisches Potential der Komponente i
μ^κ	chemisches Potential des Oberflächensegments κ
$\tilde{\mu}_i$	pseudo-chemisches Potential der Komponente i
$\tilde{\mu}_S(\sigma)$	pseudo-chemisches Potential eines Oberflächensegments mit der Oberflächenladungsdichte σ in der Mischung
$\tilde{\mu}^\kappa$	pseudo-chemisches Potential des Oberflächensegments κ
$\tilde{\mu}_i^\kappa$	pseudo-chemisches Potential des Oberflächensegments κ im Reinstoff i
$\tilde{\mu}_\kappa^\kappa$	pseudo-chemisches Potential des Oberflächensegments κ in einer fiktiven Mischung aus Oberflächensegmenten vom Typ κ
ν_i	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i
Ξ	makrokanonische Zustandssumme
σ	Oberflächenladungsdichte
σ^*	bestimmter Wert der Oberflächenladungsdichte
σ^κ	Oberflächenladungsdichte des Oberflächensegments κ
σ_{HB}	Parameter des COSMO-RS-Modells zur Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen
σ_i	Segmentdurchmesser der Komponente i
τ_{ij}	binärer Term in der NRTL-Gleichung (Komponenten i und j), binärer Term in der UNIQUAC-Gleichung (Komponenten i und j)
τ_{vdW}^κ	Term des COSMO-RS-Modells zur Beschreibung von van-der-Waals-Wechselwirkungen von Oberflächensegmenten κ
$\tau_{vdW,i}$	Parameter des COSMO-RS-Modells zur Beschreibung von van-der-Waals-Wechselwirkungen von Oberflächensegmenten, die Teil der Komponente i sind
φ_i	Fugazitätskoeffizient der Komponente i

$\tilde{\varphi}_i$	Fugazitätskoeffizient der pauschalen Komponente i
φ_{ij}	Fugazitätskoeffizient des aus den Komponenten i und j gebildeten Dimers
φ_i^S	Fugazitätskoeffizient der reinen Komponente i im Siedezustand
$\tilde{\varphi}_i^S$	Fugazitätskoeffizient der pauschalen Komponente i im Siedezustand
ψ_i	Segmentanteil der Komponente i im UNIQUAC-Modell
ω^{Ring}	Parameter des COSMO-RS-Modells zur Beschreibung der Ringbildung in der Gasphase

Tiefgestellte Indices

akt	Aktivierung
Akzeptor	Protonenakzeptor (stark positive Oberflächenladungsdichte)
A	Stoff A
B	Stoff B
Bu	<i>n</i> -Butanol
BuAc	<i>n</i> -Butylacetat
C	Stoff C
D	Stoff D
Donor	Protonendonor (stark negative Oberflächenladungsdichte)
eff	effektiv
HAc	Essigsäure
HB	Wasserstoffbrückenbindung
hin	Hinreaktion
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
i	Komponente i
j	Komponente j
k	Komponente k
Kat	Katalysator
min	minimal
misfit	Abweichung bezüglich des Idealverhaltens infolge elektrostatischer Wechselwirkungen
M	Monomer
P	Proton
PHAc	Protonierte Essigsäure

S	Gemisch
vdW	van-der-Waals
0	Bezugszustand

Hochgestellte Indices

ass	Assoziation
av	durchschnittlich
comb	kombinatorischer Anteil
disp	Dispersion
E	Exzess
exp	experimentell
gas	gasförmig
ges	gesamt
hc	Hartkugellkette
id	Idealzustand
Leiter	elektrischer Leiter
liq	flüssig
max	maximal
rein	Reinstoff
rel	relativ
res	residueller Anteil
Ring	Ringbildung
S	im Siedezustand
η	Oberflächensegment η
η_i	Oberflächensegment η_i , das Teil des reaktiven Zentrums der Komponente i ist
κ	Oberflächensegment κ
ξ	Oberflächensegment ξ
χ	Oberflächensegment χ
I	Phase I (organische Phase)
II	Phase II (wässrige Phase)
(VIII)	Reaktion Nr.(VIII)
(IX)	Reaktion Nr.(IX)
0	Bezugszustand (Chemisches Potential normiert nach Raoult), Anfangszustand

⊖ Standardzustand (Chemisches Potential normiert auf den Zustand des idealen Gases)

Abkürzungen

AAD	Absolute durchschnittliche Abweichung
A_i	Assoziierende Stelle auf einem Molekül der Sorte i
B_i	Assoziierende Stelle auf einem Molekül der Sorte i
Bu	<i>n</i> -Butanol
BuAc	<i>n</i> -Butylacetat
CRS	COSMO-RS
Eth	Ethanol
EthAc	Ethylacetat
Exp.	Experiment
HAc	Essigsäure
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
iAm	<i>i</i> -Amylalkohol (<i>i</i> -Pentanol)
iAmAc	<i>i</i> -Amylacetat
iPr	<i>i</i> -Propanol
iPrAc	<i>i</i> -Propylacetat
Komp.	Komponente
L	Flüssig-flüssig-Gleichgewicht
LLE	Flüssig-flüssig-Gleichgewicht
max	maximal
Me	Methanol
MeAc	Methylacetat
min	minimal
nAm	<i>n</i> -Amylalkohol (<i>n</i> -Pentanol)
nAmAc	<i>n</i> -Amylacetat
n.b.	nicht berechenbar
NK	NRTL-Modell, dessen Parameter an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte und Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepasst wurden
NL	NRTL-Modell, dessen Parameter an Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepasst wurden

NV	NRTL-Modell, dessen Parameter an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepasst wurden
PCS	PC-SAFT-Zustandsgleichung
RGG	Reaktionsgleichgewicht
UK	UNIQUAC-Modell, dessen Parameter an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte und Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepasst wurden
UL	UNIQUAC-Modell, dessen Parameter an Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepasst wurden
UV	UNIQUAC-Modell, dessen Parameter an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepasst wurden
V	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht
V.	Versuch Nummer
VLE	Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht
VCRS	vereinfachter reaktionskinetischer Ansatz mit COSMO-RS
1	Wasser
2	<i>n</i> -Butylacetat
3	<i>n</i> -Butanol
4	Essigsäure

Year	Month	Day	Event
1948	Jan	1	...
1948	Jan	2	...
1948	Jan	3	...
1948	Jan	4	...
1948	Jan	5	...
1948	Jan	6	...
1948	Jan	7	...
1948	Jan	8	...
1948	Jan	9	...
1948	Jan	10	...
1948	Jan	11	...
1948	Jan	12	...
1948	Jan	13	...
1948	Jan	14	...
1948	Jan	15	...
1948	Jan	16	...
1948	Jan	17	...
1948	Jan	18	...
1948	Jan	19	...
1948	Jan	20	...
1948	Jan	21	...
1948	Jan	22	...
1948	Jan	23	...
1948	Jan	24	...
1948	Jan	25	...
1948	Jan	26	...
1948	Jan	27	...
1948	Jan	28	...
1948	Jan	29	...
1948	Jan	30	...
1948	Jan	31	...
1948	Feb	1	...
1948	Feb	2	...
1948	Feb	3	...
1948	Feb	4	...
1948	Feb	5	...
1948	Feb	6	...
1948	Feb	7	...
1948	Feb	8	...
1948	Feb	9	...
1948	Feb	10	...
1948	Feb	11	...
1948	Feb	12	...
1948	Feb	13	...
1948	Feb	14	...
1948	Feb	15	...
1948	Feb	16	...
1948	Feb	17	...
1948	Feb	18	...
1948	Feb	19	...
1948	Feb	20	...
1948	Feb	21	...
1948	Feb	22	...
1948	Feb	23	...
1948	Feb	24	...
1948	Feb	25	...
1948	Feb	26	...
1948	Feb	27	...
1948	Feb	28	...
1948	Feb	29	...
1948	Mar	1	...
1948	Mar	2	...
1948	Mar	3	...
1948	Mar	4	...
1948	Mar	5	...
1948	Mar	6	...
1948	Mar	7	...
1948	Mar	8	...
1948	Mar	9	...
1948	Mar	10	...
1948	Mar	11	...
1948	Mar	12	...
1948	Mar	13	...
1948	Mar	14	...
1948	Mar	15	...
1948	Mar	16	...
1948	Mar	17	...
1948	Mar	18	...
1948	Mar	19	...
1948	Mar	20	...
1948	Mar	21	...
1948	Mar	22	...
1948	Mar	23	...
1948	Mar	24	...
1948	Mar	25	...
1948	Mar	26	...
1948	Mar	27	...
1948	Mar	28	...
1948	Mar	29	...
1948	Mar	30	...
1948	Mar	31	...
1948	Apr	1	...
1948	Apr	2	...
1948	Apr	3	...
1948	Apr	4	...
1948	Apr	5	...
1948	Apr	6	...
1948	Apr	7	...
1948	Apr	8	...
1948	Apr	9	...
1948	Apr	10	...
1948	Apr	11	...
1948	Apr	12	...
1948	Apr	13	...
1948	Apr	14	...
1948	Apr	15	...
1948	Apr	16	...
1948	Apr	17	...
1948	Apr	18	...
1948	Apr	19	...
1948	Apr	20	...
1948	Apr	21	...
1948	Apr	22	...
1948	Apr	23	...
1948	Apr	24	...
1948	Apr	25	...
1948	Apr	26	...
1948	Apr	27	...
1948	Apr	28	...
1948	Apr	29	...
1948	Apr	30	...
1948	Apr	30	...

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird am Beispiel der Veresterungsreaktion von *n*-Butanol mit Essigsäure zu *n*-Butylacetat und Wasser untersucht, in wieweit Kenntnisse aus Untersuchungen von Phasengleichgewichten für die Modellierung des Gleichgewichts und der Kinetik chemischer Reaktionen in stark realen, flüssigen Mischungen verwendet werden können. Diese Fragestellung ist hinsichtlich einer zuverlässigen Modellierung mehrphasiger Reaktoren und reaktiver Trennprozesse wie zum Beispiel der Reaktivdestillation von großer Bedeutung.

Die Basis dieser Arbeit bilden umfassende Kenntnisse über Phasengleichgewicht sowie Reaktionsgleichgewicht und -kinetik im hier betrachteten System. In der Literatur wurden zwar Phasengleichgewichtsdaten zu den binären und einigen ternären Teilsystemen gefunden, es bestehen jedoch vor allem Lücken hinsichtlich der Phasengleichgewichte in den ternären Teilsystemen und dem quaternären System. Auch die in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen zu Reaktionsgleichgewicht und -kinetik sind lückenhaft: Sie wurden größtenteils nur ausgehend von den Binärgemischen Butanol – Essigsäure bzw. Wasser – Butylacetat durchgeführt. Um diese Datenlage zu verbessern, wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zahlreiche Messungen zum Reaktionsgleichgewicht und zur Reaktionskinetik sowie zu Flüssig-flüssig-Gleichgewichten und Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten vorgenommen.

Das Reaktionsgleichgewicht wurde über einen weiten Konzentrationsbereich und bei den Temperaturen 80 °C, 100 °C und 120 °C experimentell studiert. Insgesamt wurden 91 Messwerte des Reaktionsgleichgewichts in der homogenen Flüssigphase und 33 Messwerte bei überlagertem Flüssig-flüssig-Phasenzersfall aufgenommen. Diese Experimente wurden größtenteils in einem hierfür aufgebauten Batch-Reaktor mit zwei Probenkreisläufen und

Online-Gaschromatographie und teilweise in einem Batch-Reaktor mit ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Sie zeigen eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit der Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstanten K_x in dem hier betrachteten stark realen System.

In dem Batch-Reaktor mit Online-Gaschromatographie wurden weiterhin insgesamt 49 Flüssig-flüssig-Gleichgewichte im Binärsystem Wasser - Butylacetat und bezüglich der drei Ternärsysteme Wasser - Butylacetat - Butanol, Wasser - Butylacetat - Essigsäure sowie Wasser - Butanol - Essigsäure bei den oben genannten Temperaturen gemessen. Ergänzt wurden die Messungen zum Phasen- und Reaktionsgleichgewicht durch einige Messungen von quaternären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten, die in einer Umlaufapparatur durchgeführt wurden.

Weiterhin wurden 42 reaktionskinetische Experimente durchgeführt. Die anfänglichen Zusammensetzungen der reaktiven Proben decken einen weiten Bereich des Konzentrationsraums mit Ausnahme der Mischungslücke ab. Ebenso wurden die Temperatur und die Katalysatorkonzentration variiert. Die reaktionskinetischen Experimente wurden in einer als Batch-Reaktor genutzten NMR-Durchflussmesszelle mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Dieses Messverfahren hat den Vorteil, Analysen im Abstand weniger Sekunden zu ermöglichen, so dass auch relativ schnelle Reaktionskinetiken untersucht werden können.

Die Modellierung von Reaktion und Phasengleichgewicht erfolgte thermodynamisch konsistent. Hierbei wurden unterschiedliche Ansätze zur Beschreibung des Realverhaltens der Flüssigphase studiert: Mit NRTL und UNIQUAC wurden zwei G^E -Modelle erprobt. Weiterhin wurden die PC-SAFT-Zustandsgleichung und das COSMO-RS-Modell angewendet.

NRTL und UNIQUAC basieren auf Phasengleichgewichtsmessungen, an die die entsprechenden Modellparameter angepasst werden. Bei der Anwendung dieser Modelle zeigte sich, dass die konsistente Modellierung von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten und Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten mit einem Modellparametersatz nur mit Abstrichen in der Genauigkeit möglich ist. Je nach Art der Anwendung können Parametersätze gefunden werden, die die Flüssig-flüssig- oder die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte besser wiedergeben. Auch ist die Vorhersage ternärer und quaternärer Phasengleichgewichte

ausgehend von Kenntnissen über die Binärsysteme nicht immer zufriedenstellend möglich. Dies betrifft insbesondere die Flüssig-flüssig-Gleichgewichte. Bezüglich der Modellierung des Reaktionsgleichgewichts ergab sich, dass die an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepassten G^E -Modelle am besten zur Vorhersage der Konzentrationsabhängigkeit der Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante K_x geeignet sind.

Die PC-SAFT-Zustandsgleichung, die zwar über fünf Reinstoffparameter je Stoff, jedoch nur über einen Binärparameter je Binärsystem verfügt, ist aufgrund der geringeren Anpassungsmöglichkeiten schlechter zur Modellierung von Phasengleichgewichten geeignet als NRTL und UNIQUAC. Das Modell ermöglicht dennoch eine gute Vorhersage des Reaktionsgleichgewichts über einen weiten Konzentrationsbereich.

Das COSMO-RS-Modell verwendet quantenmechanisch errechnete Informationen über die Oberflächenladungsdichteverteilung einzelner Moleküle, die in einen idealen Leiter eingebettet sind. Es verfügt über keine an Phasengleichgewichte anpassbaren Parameter und hat demzufolge einen stark prädiktiven Charakter. Die Vorhersage von Phasengleichgewichten mittels des COSMO-RS-Modells ergibt erwartungsgemäß größere Abweichungen gegenüber den experimentellen Ergebnissen als die Vorhersagen der vorgenannten Modelle. Dennoch gelang die Vorhersage des Reaktionsgleichgewichts mit überraschend guter Qualität. Dies ist umso bemerkenswerter, als bei der Modellierung mit COSMO-RS auch der Wert der Reaktionsgleichgewichtskonstante K_a vorausgesagt wurde, während dieser bei der Modellierung mit den anderen Modellen an Messwerte angepasst wurde.

Die Ergebnisse bezüglich der Gleichgewichtsmodellierung zeigen, dass die Modellierung der polynären Phasengleichgewichte anspruchsvoller ist als die Modellierung des Reaktionsgleichgewichts. Falls ausreichend experimentelle Daten zur Verfügung stehen, sollte die Modellierung von Phasengleichgewichten auf den semi-empirischen Modellen NRTL oder UNIQUAC basieren, wohingegen COSMO-RS eine interessante Alternative zur Vorhersage von Eigenschaften unbekannter Gemische darstellt. Weiterhin kann festgehalten werden, dass auch Modelle mit prädiktiverem Charakter wie die PC-SAFT-Zustandsgleichung und vor allem COSMO-RS gute Werkzeuge zur Vorhersage von Reaktionsgleichgewichten sein können. Insofern bieten sie sich insbesondere für Voruntersuchungen ohne experimentellen Hintergrund

an.

Mit allen hier erprobten Modellen konnte die Reaktionskinetik mit einem in Aktivitäten bzw. in Fugazitäten formulierten Stoßansatz zweiter Ordnung über einen weiten Konzentrationsbereich bei unterschiedlichen Temperaturen und Katalysatorkonzentrationen zufriedenstellend wiedergegeben werden. Für den Fall des hier untersuchten Systems hat sich jedoch gezeigt, dass die Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität bzw. der Fugazität der katalytisch wirksamen Protonen entscheidende Bedeutung für die Modellierung der Reaktionskinetik hat. Hier wurde das Realverhalten der Protonen empirisch beschrieben. Somit liegt der Vorteil einer Modellierung der Reaktionskinetik basierend auf Aktivitäten oder Fugazitäten weniger in einer größeren Vorhersagekraft in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit als vielmehr in der thermodynamisch konsistenten Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts, das am Reaktionsende erreicht wird.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass Reaktionskinetiken mit Hilfe des COSMO-RS-Modells basierend auf Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen miteinander reagierenden Oberflächensegmenten von Molekülen formuliert werden können. Die thermodynamische Konsistenz bleibt dabei gewahrt. Dieser Ansatz ist wegen seiner physikalisch-chemischen Interpretierbarkeit auf molekularer Ebene attraktiver als übliche Stoßansätze.

Abstract

The main topic of the presented work is to investigate how knowledge on phase equilibrium can be used for modeling equilibrium and kinetics of chemical reactions in strongly non-ideal liquid mixtures. This question is studied considering exemplarily the esterification of *n*-butanol with acetic acid reacting to *n*-butyl acetate and water. The study is important with regard to modeling of multiphase reactors and reactive separation processes as, for example, reactive distillation.

This work is based on comprehensive knowledge on phase equilibrium, reaction equilibrium, and reaction kinetics in the system under consideration. In literature, there exists data on phase equilibrium of all binary and of some ternary subsystems. Nevertheless, there are deficiencies in phase equilibria of ternary and quaternary systems. Data from literature concerning reaction equilibrium and reaction kinetics also shows deficiencies: The appropriate experiments were mainly conducted starting from binary mixtures consisting either of butanol and acetic acid or of butyl acetate and water. In order to improve experimental data base, numerous experiments concerning reaction equilibrium and reaction kinetics as well as liquid-liquid and vapour-liquid equilibrium were carried out.

Reaction equilibrium was studied experimentally over a broad part of composition space at 80 °C, 100 °C, and 120 °C. Altogether, 91 measurements of reaction equilibrium in the homogeneous liquid phase and 33 measurements of reactive liquid-liquid equilibrium were carried out. These experiments were mainly conducted in a multiphase batch reactor with online gas chromatography which was constructed in the frame of this work. Another part of the experiments with regard to reaction equilibrium was carried out in a batch reactor coupled with proton NMR spectroscopy. The experimental results show that pseudo reaction equilibrium constant K_x of the considered stron-

gly non-ideal system depends clearly on mixture composition.

Furthermore the multiphase batch reactor was used for the investigation of a total number of 49 liquid-liquid equilibrium measurements in ternary and quaternary mixtures far away from reaction equilibrium in the aforementioned temperature range. Besides, a few quaternary phase equilibrium measurements were conducted using a circulating still.

Apart from experiments concerning phase and reaction equilibrium, 42 reaction kinetics experiments were carried out. The initial compositions of the reactive mixtures cover a broad part of composition space excluding, however, the region of limited miscibility. Initial mixture composition, concentration of the catalyst and temperature were varied. These reaction kinetics experiments were conducted in a NMR flow cell which was used as batch reactor. Proton NMR spectroscopy has the advantage that analysis can be done within a few seconds. Thus, experimental investigation of relatively fast reaction kinetics was enabled.

Modeling of phase and reaction equilibrium was done in a thermodynamically consistent way based on several phase equilibrium models describing the non-ideal behaviour of the liquid phase: With NRTL and UNIQUAC, two well known G^E -models were put to the test. Beyond this, the PC-SAFT equation of state and the COSMO-RS model were applied.

The model parameters of NRTL and UNIQUAC were fitted to experimental data on phase equilibrium. Consistent modeling of liquid-liquid equilibrium and vapour-liquid equilibrium using one single model parametrisation was only possible at the expense of the quality of the description. Depending on the application, different parametrisations can be found which are either better suited for predicting vapour-liquid equilibrium or liquid-liquid equilibrium. Furthermore, prediction of ternary and quaternary phase equilibria based on knowledge on binary systems does not always give satisfying results, especially considering prediction of liquid-liquid equilibria. Our studies with regard to modeling of reaction equilibria showed that G^E models fitted to vapour-liquid equilibrium data are the most suitable models for predicting concentration dependence of pseudo-reaction equilibrium constant K_x .

The PC-SAFT equation of state uses five parameters per pure component

but only one parameter per binary subsystem. Therefore, predictions of phase equilibrium based on PC-SAFT are normally worse than those based on NRTL or UNIQUAC. Nevertheless, PC-SAFT gives good predictions of reaction equilibrium over a broad part of composition space.

The COSMO-RS model uses information on surface charge density distributions of single molecules which are imbedded in an ideal conductor. Surface charge density distributions are calculated using density functional theory. COSMO-RS does not have any binary parameters which are to be fitted to phase equilibrium data. Thus, it has a strongly predictive character. Predicting phase equilibria using COSMO-RS yields results which differ more from the experimental results than the results from the other models under consideration. Nevertheless, COSMO-RS gives predictions of reaction equilibrium which are of an unexpected high quality. This is very remarkable as reaction equilibrium constant K_a was also predicted from COSMO-RS, whereas using one of the other models, K_a was fitted to experimental data.

The results concerning modeling of equilibrium states show that describing polynary phase equilibrium is more demanding than modeling of reaction equilibrium. If experimental data on the system under consideration is available, semi-empirical models like NRTL or UNIQUAC are recommended for simultaneous modeling of phase and reaction equilibrium. COSMO-RS is an interesting alternative as it is strongly predictive.

Reaction kinetics can be satisfactorily predicted over a broad part of composition space and within the temperature range under consideration based on a second order Arrhenius type reaction kinetics approach using activities or fugacities calculated from either of the phase equilibrium models under consideration. Using activities or fugacities instead of concentrations does not remove the concentration dependence of the reaction rate constants. In the studied system, concentration dependence is due to the influence of the composition of the reactive mixture on the activity of the catalytic protons. Here, activity of the protons was modeled empirically. Thus the advantage of modeling reaction kinetics based on activities or fugacities has not to be seen in its predictivity concerning reaction kinetics but in its predictivity with regard to reaction equilibrium and in the fact that the appropriate model is thermodynamically consistent.

In this work it was furthermore shown that the COSMO-RS model is suited to model reaction kinetics based on contact probabilities of surface segments without having to give up thermodynamic consistency. Using contact probability of the reacting surface segments of two molecules is a physically intuitive approach to the modeling of reaction kinetics being probably better suited than the classical concentration-based approaches.

Kapitel 1

Einführung

Reaktive Trennverfahren vereinen die chemische Reaktion und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in einem Apparat. Zu diesen Verfahren zählen unter anderem die Reaktivdestillation [13], [71], die Reaktivabsorption [39], die Reaktivextraktion [67], die Reaktivchromatographie [53] und Membranverfahren wie die Reaktivpervaporation und andere [46]. Ein Vorteil solcher reaktiver Trennprozesse gegenüber herkömmlichen Prozessen liegt in der Einsparung von Apparaten und der damit verbundenen Verringerung der Investitionskosten [13]. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist die Herstellung von Methylacetat, die mit Hilfe der Reaktivdestillation in nur drei Kolonnen erfolgen kann, wohingegen in dem konventionellen Verfahren acht Kolonnen eingesetzt werden [2]. Außerdem kann die Abtrennung der Reaktionsprodukte im Reaktor zu höheren Ausbeuten führen, und Destillationsgrenzen können überwunden werden [71]. Für exotherme Reaktionen stellt die Reaktivdestillation häufig ein interessantes Verfahren dar, weil die in der Reaktion freiwerdende Wärme direkt für die Stofftrennung genutzt werden kann, ohne dass sich die Temperatur des reagierenden Gemischs nachteilig verändert [13]. In bestimmten Fällen sind reaktive Trennprozesse auch dazu geeignet, die Entstehung von Nebenprodukten zu unterbinden [71], was zu einer deutlichen Vereinfachung des Prozesses führen kann.

Die Voraussetzungen für eine zuverlässige Modellierung solcher Prozesse sind oft nicht zufriedenstellend erfüllt, da Messwerte der Phasengleichgewichte bzw. der Reaktionsgleichgewichte und -kinetiken im betrachteten Mehrstoffsystem häufig nicht oder nur in geringem Umfang verfügbar sind [58]. Unter anderem deshalb werden Verfahren, in denen die chemische Umsetzung und die thermische Aufbereitung der Reaktionsprodukte im selben Apparat realisiert werden, in industriellen Produktionsprozessen noch verhältnismäßig selten eingesetzt, obwohl sie erhebliche Vorteile gegenüber herkömmlichen Verfahren aufweisen können.

Die vorliegende Arbeit leistet einen Beitrag zur thermodynamischen Modellierung reagierender Systeme, in denen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte (im Folgenden auch VLE¹ genannt) und Flüssig-flüssig-Gleichgewichte (im Folgenden auch LLE² genannt) auftreten können. Beispielhaft wird hier das Veresterungssystem aus *n*-Butanol, Essigsäure, *n*-Butylacetat und Wasser betrachtet. Dieses System zeigt starke Abweichungen vom Idealverhalten. So ist aus der Literatur bekannt, dass in dem System drei binäre und zwei ternäre Leichtsiederazeotrope, ein binäres Schwertsiederazeotrop sowie zwei binäre, drei ternäre und eine quaternäre Mischungslücke auftreten [33], [36], [54], [75]. Damit ist es aus thermodynamischen Gesichtspunkten interessant. Zudem ist die zugehörige Veresterungsreaktion industriell von Bedeutung, da Butylacetat nach Vinylacetat und Ethylacetat einer der industriell wichtigsten Essigsäureester ist. Das Reaktionsprodukt *n*-Butylacetat wird vor allem als Lösungsmittel in Lacken und Harzen sowie in der Klebstoffherstellung verwendet [4].

Anders als in zahlreichen Arbeiten, die sich in den letzten Jahren mit der Modellierung reaktiver Trennprozesse beschäftigt haben, wird das Realverhalten hier nicht nur mittels aus der Literatur bekannter Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte charakterisiert. Vielmehr werden eigene Messungen der binären, ternären und reaktiven quaternären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte sowie des Reaktionsgleichgewichts in der Flüssigphase in die Betrachtungen einbezogen. Die entsprechenden Messungen wurden hauptsächlich in einem zu diesem Zweck konzipierten Batch-Reaktor mit Online-Gaschromatographie, ergänzt durch einige Messungen in einem Batch-Reaktor mit ¹H-NMR-Spektroskopie, durchgeführt und decken bei Temperaturen von 80 °C, 100 °C und 120 °C einen großen Teil des Konzentrationsraums einschließlich des Bereichs der reaktiven Mischungslücke ab. Weiterhin wurden Experimente zur Bestimmung der Reaktionskinetik der schwefelsäurekatalysierten Veresterungsreaktion in einem Batch-Reaktor mit ¹H-NMR-Spektroskopie vorgenommen. Diese Messungen wurden bei denselben Temperaturen durchgeführt wie die Experimente zum Reaktionsgleichgewicht und decken ebenfalls einen weiten Konzentrationsraum ab. Ausgenommen hiervon ist jedoch der Bereich der Mischungslücke. Die experimentellen Arbeiten wurden durch einige Messungen von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten ergänzt.

¹Vapor-liquid equilibrium

²Liquid-liquid equilibrium

Aufbauend auf der somit verfügbaren breiten Datenbasis werden in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeiten und Grenzen der Modellierung mehrphasiger fluider Systeme, in denen Gleichgewichtsreaktionen ablaufen, diskutiert. Diese Betrachtungen erfolgen zunächst im Hinblick auf die Verwendung von G^E -Modellen, die üblicherweise die Basis für die Modellierung mehrphasiger, reagierender Gemische darstellen. Hier werden das NRTL-Modell [63] und das UNIQUAC-Modell [1] eingesetzt. Darüber hinaus werden die für die Modellierung assoziierender Fluide konzipierte PC-SAFT-Zustandsgleichung [26],[27] sowie das COSMO-RS-Modell [19], [41], das Gemische als Mischung elektrisch geladener Oberflächensegmente beschreibt, im Hinblick auf ihre Möglichkeiten zur Modellierung von Reaktionen in stark nichtidealen Mischungen am hier betrachteten Beispiel diskutiert.

Kapitel 2

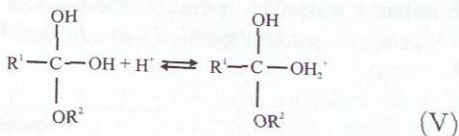
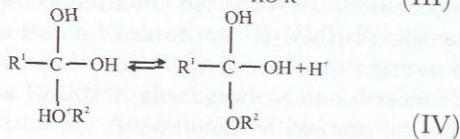
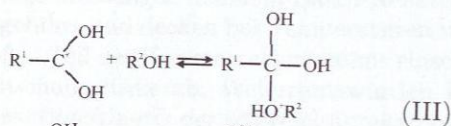
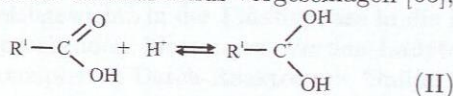
Grundlagen

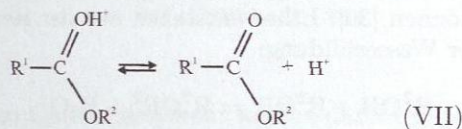
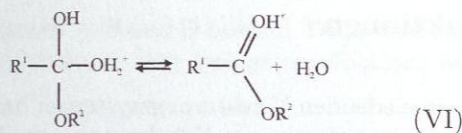
2.1 Veresterungsreaktion

In einer Veresterungsreaktion werden eine Carbonsäure und ein Alkohol zum entsprechenden Carbonsäureester und Wasser umgesetzt:

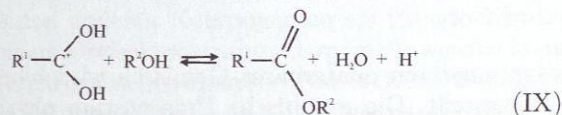
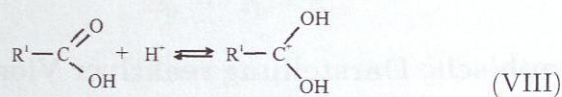


R^2 ist dabei ein Alkylrest, und R^1 ist ebenfalls ein Alkylrest oder ein Wasserstoffatom. Für diese säurekatalysierte Reaktion wurde ein aus sechs Teilschritten bestehender Mechanismus vorgeschlagen [65], [72]:





Dabei wird die Anlagerung des Alkohols an die protonierte Carbonsäure in Reaktionsgleichung (III) als geschwindigkeitsbestimmend erachtet, wohingegen die Protonierung der Carbonsäure (II) und die Reaktionsschritte (IV) bis (VII) als sehr schnelle Reaktionen angesehen werden. Somit können die Reaktionsschritte (III) bis (VII) zu einem Reaktionsschritt zusammengefasst werden, so dass folgender vereinfachter Reaktionsmechanismus resultiert:



Im Fall der in dieser Arbeit betrachteten Veresterung von *n*-Butanol mit Essigsäure ist R^1 ein Methylrest (CH_3), und R^2 ist ein Butylrest (C_4H_9). Aus (I) ergibt sich damit folgende Reaktionsgleichung:

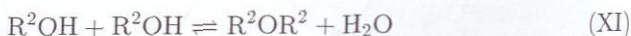


Die Reaktion wird in dieser Arbeit durch Protonen der Schwefelsäure katalysiert. Daneben weist das Edukt Essigsäure selbst eine katalytische Wirkung auf.

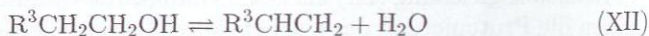
Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen für die vorliegenden Stoffe sind in Reaktionsgleichung (X) in Klammern angegeben. Im folgenden werden *n*-Butanol und *n*-Butylacetat der Einfachheit halber als Butanol bzw. Butylacetat bezeichnet.

2.2 Nebenreaktionen

Es ist bekannt, dass in siedenden Veresterungssystemen bei höheren Temperaturen und Einsatz eines heterogenen Katalysators sowohl Ether als auch Alkene entstehen können [36]. Ether entstehen aus der Reaktion zweier Alkoholmoleküle unter Wasserbildung:



Alkene können sowohl aus Alkoholen¹ als auch aus Carbonsäureestern² gebildet werden:



R^3 und R^4 sind dabei Alkylreste oder Wasserstoffatome.

2.3 Graphische Darstellung reaktiver Vierstoffgemische

Der Konzentrationsraum quaternärer Gemische wird häufig in Form eines Tetraeders dargestellt. Die graphische Präsentation physikalischer Größen in Abhängigkeit der Zusammensetzung des betrachteten Gemischs erfolgt dann in der Regel in Form einer gefärbten Fläche im Tetraeder. Diese ist oft jedoch nicht vollständig einsehbar. Ein Vierstoffsystem, in dem eine Gleichgewichtsreaktion abläuft, kann alternativ mit Hilfe einer stöchiometrischen Transformation in ein reaktionsinvariantes Pseudo-Dreistoffsystem überführt werden. Diese Transformation greift einen für reagierende Mehrstoffgemische anwendbaren Vorschlag von Ung und Doherty [74] auf und wird hier am Beispiel der abstrahierten Veresterungsreaktion



erläutert. Dieses reaktive Quaternärsystem soll in ein Pseudo-Ternärsystem transformiert werden, das entweder aus den Komponenten A, B und C oder

¹mit Ausnahme von Methanol

²mit Ausnahme von Methylestern

aus den Komponenten A, B und D besteht. Dazu wird zunächst der Molanteil des Reaktionsprodukts mit dem geringsten Molanteil bestimmt:

$$x_{\min} = \min(x_C, x_D) \quad (2.1)$$

Die Molanteile im Quaternärsystem werden dann entsprechend der Stöchiometrie der Reaktion transformiert:

$$\tilde{x}_A = x_A + x_{\min} \quad (2.2)$$

$$\tilde{x}_B = x_B + x_{\min} \quad (2.3)$$

$$\tilde{x}_C = x_C - x_{\min} \quad (2.4)$$

$$\tilde{x}_D = x_D - x_{\min} \quad (2.5)$$

Damit beträgt einer der transformierten Molanteile \tilde{x}_C und \tilde{x}_D zwangsläufig Null, so dass die drei anderen Komponenten als Pseudo-Ternärgemisch betrachtet und in einem Dreiecksdiagramm dargestellt werden können. Die den beiden Pseudo-Ternärgemischen entsprechenden Dreiecksdiagramme können an den jeweils die Edukte verbindenden Seiten aneinander gefügt werden. Abbildung 2.1 verdeutlicht dieses Vorgehen. Es sei darauf hingewiesen, dass die Transformation auch so erfolgen kann, dass in den resultierenden Pseudo-Ternärgemischen nur je eines der beiden Edukte A und B, jedoch beide Produkte C und D vorliegen.

Der Vorteil dieser Transformation besteht darin, dass physikalische Größen über diesen Dreiecksdiagrammen vollständig visualisiert werden können. Nachteilig ist, dass die Information über die im Quaternärsystem tatsächlich vorhandene Zusammensetzung bei dieser stöchiometrischen Transformation verloren geht. Um die Rücktransformation in das Vierstoffsystem korrekt durchführen zu können, muss daher zum Beispiel der entsprechende Wert von x_{\min} aus Gleichung (2.1) angegeben werden. Die Rücktransformation ist auch dann eindeutig, wenn angenommen werden kann, dass sich das Quaternärsystem im Reaktionsgleichgewicht befindet, und die Reaktionsgleichgewichtskonstante bekannt ist.

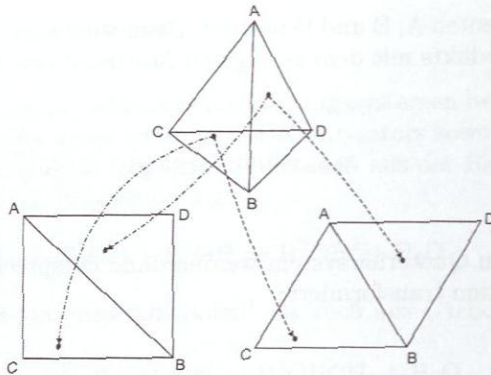


Abb. 2.1: Stöchiometrische Transformation der Molanteile in einem abstrahierten Veresterungssystem $A + B \rightleftharpoons C + D$.

2.4 Mehrphasige reagierende Veresterungssysteme in der Literatur

Aus thermodynamischer Sicht sind Veresterungssysteme häufig aufwändig zu beschreiben, da in diesen Systemen oft Azeotrope, Mischungslücken und Heteroazeotrope vorhanden sind. Der folgende Abschnitt charakterisiert das vorhandene Wissen zu solchen Stoffsystemen am Beispiel von Veresterungssystemen, in denen ein Alkohol mit Essigsäure zu einem Alkylacetat und Wasser umgesetzt wird. Die Kenntnisse über diese Stoffsysteme sind als verhältnismäßig gut anzusehen, da Acetate zu den industriell bedeutendsten Estern zählen [4]. Anschließend werden die in der Literatur veröffentlichten Erkenntnisse über das in dieser Arbeit untersuchte Stoffsystem aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser dargestellt.

2.4.1 Veresterungssysteme aus Essigsäure und Alkoholen

Die meisten Arbeiten zu Veresterungen von Alkoholen mit Essigsäure untersuchen die Reaktion und die ihr überlagerten Phasengleichgewichte nur in einem begrenzten Teil des Konzentrationsraums, wobei häufig größere Temperaturbereiche abgedeckt werden. Tabelle 2.1 stellt Literaturstellen und

darin untersuchte Temperaturbereiche für einige reaktive Stoffsysteme aus einem Alkohol, Essigsäure, dem entsprechenden Alkylacetat und Wasser zusammen. Die Bezeichnung der Stoffsysteme erfolgt nur mit Hilfe des Namens des jeweiligen Esters. In Abbildung 2.2 sind die entsprechenden Konzentrationsbereiche dargestellt. Mit Ausnahme des Veresterungssystem aus Ethanol, Essigsäure, Ethylacetat und Wasser liegen für keines dieser Stoffsysteme Messungen über den gesamten Konzentrationsbereich vor. Doch auch die Messreihe von Kang et al. [38] zur Veresterung von Ethanol mit Essigsäure beinhaltet keine Experimente im Bereich der reaktiven Mischungslücke.

Tab. 2.1: Literatur zu Veresterungssystemen aus Essigsäure und Alkoholen.

Stoffsystem	Autoren	Temperaturbereich
Methylacetat	Pisarenko und Balashov [60]	45 °C
	Pöpken et al. [61]	30 °C – 70 °C
	Wang und Zhao [76]	63 °C – 86 °C
Ethylacetat	Kang et al. [38]	72 °C – 112 °C
<i>i</i> -Propylacetat	Lee und Kuo [48]	83 °C – 110 °C
<i>n</i> -Amylacetat	Lee und Liang [49]	102 °C – 115 °C
<i>i</i> -Amylacetat	Lee und Lin [50]	98 °C – 119 °C

Die in Tabelle 2.1 genannten Veröffentlichungen und eine Arbeit von Blagov [5] befassen sich unter anderem mit der thermodynamischen Modellierung der jeweiligen Systeme. Die einzige dieser Untersuchungen, die eine Reaktion über einen großen Konzentrationsbereich hinweg theoretisch betrachtet, ist die Studie des Ethylacetat-Systems durch Blagov [5]. Sie erbrachte das Ergebnis, dass eine auf G^E -Modellen basierende Modellierung in der Lage ist, die zusammensetzungsabhängigen Änderungen der Realeffekte qualitativ wiederzugeben. Allerdings ist das Realverhalten dieses Stoffsystems weniger stark ausgeprägt als das der meisten anderen Veresterungssysteme, in denen die Flüssig-flüssig-Entmischung eine größere Rolle spielt. Neben dem Bereich der reaktiven Mischungslücke spart die Arbeit von Blagov eine Diskussion der Modellierung von Reaktionskinetiken aus. Damit besteht angesichts des großen Interesses an reaktiven Trennprozessen ein Bedarf an Arbeiten, die die gleichzeitige thermodynamische Modellierung von Reaktionsgleichgewicht und Reaktionskinetik fluider Phasen unter Berücksichtigung eines Flüssig-flüssig-Phasenzersfalls diskutieren.

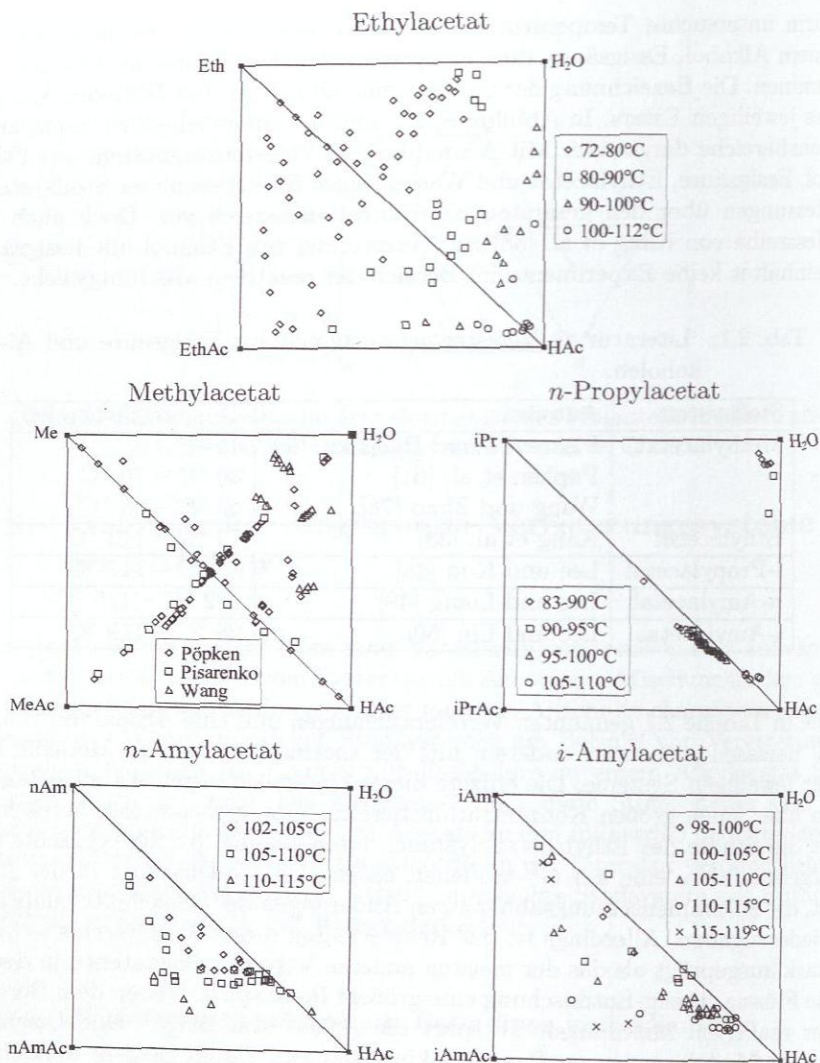


Abb. 2.2: Untersuchte Konzentrationsbereiche für verschiedene Veresterungssysteme aus Essigsäure und Alkoholen. Konzentrationsangaben in mol/mol. Symbole: Messwerte verschiedener Autoren (vgl. Tabelle 2.1).

2.4.2 Phasengleichgewichte im Veresterungssystem aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser

In der Dortmundener Datenbank [22] sind verhältnismäßig viele Daten zu den Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten der binären Randsysteme des hier betrachteten Veresterungssystems enthalten, wie Tabelle 2.2 zeigt. Dennoch ist die Datenbasis zu den reaktiven Binärsystemen Wasser – Butylacetat und Butanol – Essigsäure sowie zum Binärsystem Butylacetat – Essigsäure relativ klein, zumal einige dieser Datensätze bei identischem Druck oder außerhalb des hier interessierenden Temperaturbereichs aufgenommen wurden. Zu zwei der ternären Randsysteme enthält die Dortmundener Datenbank je einen, zu den anderen Ternärsystemen und dem Quaternärsystem jedoch keinen Datensatz. Neben den dort erfassten Datensätzen zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht werden in dieser Arbeit Datensätze zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im Binärsystem Butylacetat - Essigsäure von Zhuchkov [83] und Kuranov [47] (vgl. Anhang D.4) verwendet. Zum Flüssig-flüssig-Gleichgewicht der beiden Binärsysteme Wasser - Butylacetat und Wasser - Butanol enthält die Dortmundener Datenbank ebenfalls Messdaten. Die Mischungslücke im System Wasser - Butanol ist bis nahe an den oberen kritischen Entmischungspunkt vermessen, wohingegen die Mischungslücke zwischen Wasser und Butylacetat lediglich bis zu einer Temperatur von etwa 90 °C bekannt ist. In den drei wasserhaltigen Ternärsystemen und dem Quaternärsystem ist die Mischungslücke nur bei etwa 25 °C, also weit unterhalb des hier interessierenden Temperaturbereichs, untersucht worden [66]. Zusammenfassend bestehen im Bereich der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte vor allem in den reaktiven Binärsystemen sowie in den Mehrstoffsystemen Defizite, und im Bereich der Flüssig-flüssig-Gleichgewichte ist für diese Arbeit nur die Datengrundlage zum Binärsystem Wasser - Butanol zufriedenstellend.

2.4.3 Chemische Reaktion im Veresterungssystem aus Butanol, Essigsäure, Butylacetat und Wasser

Die erste umfangreiche Untersuchung der Flüssigphasenreaktion von Butanol mit Essigsäure zu Butylacetat und Wasser wurde im Jahr 1945 von Leyes und Othmer [51] veröffentlicht. In dieser Arbeit wurde die Reaktionskinetik der durch Schwefelsäure katalysierten Veresterung bei Temperaturen zwischen 0 °C und 120 °C untersucht. Die Vorlage war hier immer frei von

Tab. 2.2: Umfang der Datenbasis zu Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten aus der Dortmunder Datenbank [22].

Stoffsystem	Anzahl der Datensätze
H ₂ O + BuAc	5
H ₂ O + Bu	38
H ₂ O + HAc	117
BuAc + Bu	17
BuAc + HAc	7
Bu + HAc	5
H ₂ O + BuAc + Bu	1
H ₂ O + BuAc + HAc	1
H ₂ O + Bu + HAc	0
BuAc + Bu + HAc	0
H ₂ O + BuAc + Bu + HAc	0

Reaktionsprodukten. Das Hauptaugenmerk lag auf der Untersuchung der Reaktionskinetik bei 100 °C, wobei der Einfluss der Katalysatorkonzentration untersucht und das Eingangsverhältnis der beiden Edukte variiert wurde. Ein interessantes Ergebnis dieser Arbeit ist, dass Schwefelsäure nicht wie andere Säuren als reiner Katalysator wirkt, sondern mit Butanol zu Butylsulfonsäure reagiert:



Butylsulfonsäure hat eine etwas schwächere katalytische Wirkung als Schwefelsäure [51]. Dadurch resultieren nach Dhanuka et al. [15] Schwierigkeiten bei der Modellierung der Reaktionskinetik. Da die Arbeit von Leyes und Othmer die breiteste im Detail veröffentlichte Datenbasis darstellt, bauen auch Beiträge neueren Datums auf deren Ergebnisse auf, z. B. [75] und [82].

Eine unbekanntere, von Blagov [5] zitierte Arbeit Zhuchkovs [83] präsentiert Ergebnisse des Reaktionsgleichgewichts bei 85 °C. Die Ausgangsmische enthielten entweder nur die beiden Edukte Butanol und Essigsäure oder eines der beiden Produkte Wasser und Butylacetat sowie die beiden Edukte in gleicher Molmenge. Damit ist der untersuchte Konzentrationsbereich in dieser Arbeit zwar größer als in der Arbeit von Leyes und Othmer, weist aber dennoch beträchtliche Lücken auf. Im Rahmen einer Untersuchung von Blanco und Serrano [6] wurde eine kleinere experimentelle Studie zur Ki-

netik der Veresterungsreaktion bei Temperaturen zwischen 40 und 60 °C vorgenommen. Auch hier wird keines der Produkte vorgelegt. Die Daten werden jedoch nicht detailliert vorgestellt. Auch die in einer Arbeit von Hirata und Komatsu [32] dargestellten Ergebnisse zum Reaktionsgleichgewicht bei überlagertem Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht können nicht genutzt werden, da die gemessenen Datenpunkte nicht vollständig angegeben sind. Eine aktuelle Studie von Steinigeweg und Gmehling [69] umfasst Untersuchungen zur Kinetik der heterogen katalysierten Veresterungsreaktion in einem Temperaturbereich zwischen 58 und 90 °C, deren experimentellen Ergebnisse jedoch ebenfalls nicht angegeben werden. Außer diesen Arbeiten existieren einige andere Veröffentlichungen (z.B. [3], [15], [23], [29], [36], [52]), die jeweils nur wenige Reaktionskinetiken ausgehend von Gemischen aus Butanol und Essigsäure präsentieren und häufig das Ziel haben, einen neu entwickelten Katalysator zu bewerten.

Allen hier vorgestellten Arbeiten mit experimentellem Anteil ist gemeinsam, dass sie Reaktionsgleichgewicht und -kinetik nur in stark eingeschränkten Teilen des Konzentrationsraums betrachten. Dabei liegt ein klarer Schwerpunkt auf binären Ansätzen aus Butanol und Essigsäure, wohingegen beispielsweise Bereiche, in denen Flüssig-flüssig-Phasenzerrfall auftritt, nicht betrachtet werden. Realeffekte im reagierenden System werden in der Regel entweder infolge des kleinen interessierenden Konzentrationsbereichs vernachlässigt oder mit Hilfe von G^E -Modellen, deren Parameter nur an binäre Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepasst wurden, beschrieben. Lediglich in den Arbeiten von Steinigeweg und Gmehling [69] sowie von Venidmahavan et al. [75] wird erwähnt, dass das verwendete G^E -Modell Kenntnisse über auftretende ternäre Azeotrope berücksichtigt. In der Arbeit von Steinigeweg und Gmehling [69] gehen außerdem Daten über die Flüssig-flüssig-Gleichgewichte in das verwendete UNIQUAC-Modell ein. Da die Dortmunder Datenbank (eine gepflegte Nachfolgeversion von [22]) als Datenquelle angegeben wird, handelt es sich vermutlich nur um binäre Flüssig-flüssig-Gleichgewichte. Die genannten Arbeiten verzichten auf eine Beurteilung der Güte der verwendeten Modelle. Andere Arbeiten wie z. B. die in [8] und [28] vorgestellten Untersuchungen konzentrieren sich auf die experimentelle und theoretische Untersuchung von Verfahrensvarianten. Wenn dabei eine Modellierung vorgenommen wird, gründet sich diese auf Modelle aus den zuvor genannten Arbeiten oder auf Modelle, die der verwendete Prozesssimulator zur Verfügung stellt.

Zusammenfassend wurden hinsichtlich des Reaktionsgleichgewichts weite Bereiche des Konzentrationsraums, unter anderem der Bereich der reaktiven Mischungslücke, nicht betrachtet. Die Daten zur Reaktionskinetik entstammen ebenfalls nur eingeschränkten Teilen des Konzentrationsraums.

Kapitel 3

Versuchsapparaturen und Messverfahren

Um die experimentelle Datenbasis für die beabsichtigte Studie zur Modellierung des mehrphasigen reaktiven Stoffsystems zu verbessern, wurden Messungen der Reaktionskinetik und des Reaktionsgleichgewichts sowie Phasengleichgewichtsmessungen durchgeführt. Im folgenden werden die dabei eingesetzten Apparaturen und Messverfahren vorgestellt.

3.1 Chemikalien und Probenzubereitung

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit Butanol und Essigsäure, die jeweils eine Reinheit von 99.8% (GC) aufwiesen, sowie mit Butylacetat einer Reinheit von 99.5% (GC) durchgeführt. Weiterhin wurde bidestilliertes Wasser eingesetzt. Als Katalysator diente Schwefelsäure (zur Analyse, Reinheit 96.0% (acidimetrisch)). Die Eingangsgemische für die reaktionskinetischen Untersuchungen und die Experimente zu den Reaktions- und Phasengleichgewichten wurden auf einer Analysenwaage mit einer Genauigkeit von ± 0.002 g eingewogen. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Masse der Schwefelsäure über 0.1 g und die Masse eines jeden reagierenden Stoffs über 5.0 g betrug.

3.2 Untersuchung von Reaktions- und Flüssig-flüssig-Gleichgewicht

3.2.1 Aufbau und Funktionsweise

Kernstück des in Abbildung 3.1 dargestellten Versuchsaufbaus ist der Batch-Reaktor R mit Magnetrührer. Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau des um seine

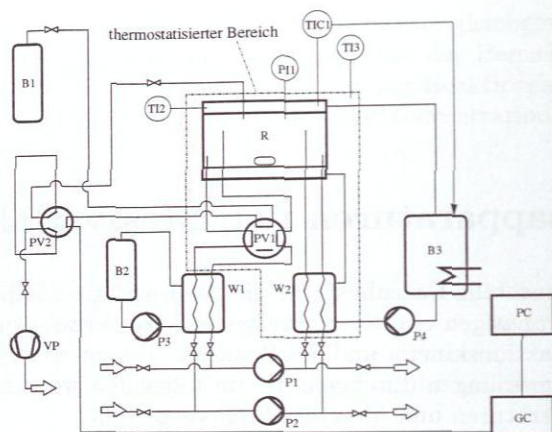


Abb. 3.1: Batch-Reaktor. B1: Helium-Gasflasche, B2: Kühlwasserbehälter, B3: Thermostatisiertes Heizbad mit Regler, GC: Gaschromatograph, P1: Pumpe (Kreislauf Oberphase), P2: Pumpe (Kreislauf Unterphase), P3: Kühlwasserpumpe, P4: Pumpe des thermostatisierten Heizbads, PC: Rechner, PI1: Druckaufnehmer, PV1: Probenahmeventil (Flüssigphasen), PV2: Probenahmeventil (Gasphase), R: Reaktor (beheizbar, mit Magnetrührer ausgestattet), TIC1: Platinwiderstandsthermometer (Reglereingang), TI2: Platinwiderstandsthermometer, TI3: Thermoelement, VP: Vakuumpumpe, W1: Wärmeübertrager (Kühlung), W2: Wärmeübertrager (Erwärmung).

Längsachse drehbar gelagerten Reaktors im Detail.¹ Der Reaktor verfügt über zwei Paare radial verlaufender Anschlussbohrungen. Die Lagerung des Reaktors erlaubt es, den Reaktor bei Experimenten mit Flüssig-flüssig-Phasenerfall so zu drehen, dass sich jeweils zwei Anschlussbohrungen in jeder der beiden Flüssigphasen befinden. Die richtige Position der Anschlussbohrungen lässt sich aufgrund der Saphirscheiben an den Stirnflächen des Reaktors überprüfen. Somit ist es möglich, zwei Probenkreisläufe zu betreiben,

¹Das Design des Reaktors ist weitgehend identisch mit dem einer Hochdruckphasengleichgewichtszelle von Wendland [77]. Für die Überlassung der Konstruktionszeichnung dieser Zelle sei hiermit Herrn Prof. Dr.-Ing. Maurer, Universität Kaiserslautern, gedankt.

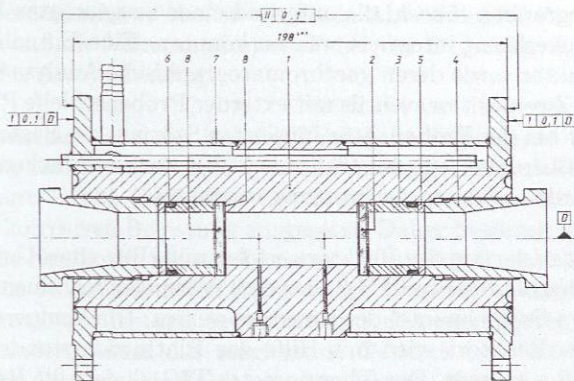


Abb. 3.2: Zusammenbauzeichnung des Batch-Reaktors. 1: Grundkörper, 2: Sichtfenster, 3: Buchse, 4: Andrückschraube, 5: Andrückscheibe, 6: Dichtring, 7: Anschweißmantel, 8: PTFE-Folie.

in denen die beiden Flüssigphasen von den pulsationsfreien Zahnradpumpen P1 und P2² kontinuierlich über das Probenahmeventil PV1³ gepumpt werden. Bei diesem Probenahmeventil handelt es sich um ein Zweipositionsventil, das es erlaubt, ein Volumen von $0.5 \mu\text{l}$ der einen oder der anderen Phase in einen Heliumstrom einzubringen, der die Probe über eine elektrisch auf etwa 160°C beheizte Transferkapillare auf den Gaschromatographen GC spült. Die Umschaltung des Probenahmeventils erfolgt mit Hilfe eines Druckluftumschalters⁴, der vom Rechner aus angesteuert wird. Beim Umschalten des Probenahmeventils werden auch das Temperaturprogramm des Gaschromatographen und die rechnergestützte Aufnahme des entstehenden Chromatogramms automatisch gestartet. Somit ist ein weitgehend automatisierter Betrieb der Versuchsanlage möglich. Die Beheizung der Transferkapillare gewährleistet, dass die Probe in kurzer Zeit verdampft und gasförmig in den Injektor des Gaschromatographen gelangt. Damit wird verhindert, dass Kondensationseffekte in der Transferkapillare zu sehr breiten Signalen am

²Zahnradpumpe Reglo-ZS mit Pumpenkopf ZP-186, Firma Ismatec Laboratoriumstechnik, D-97877 Wertheim

³Zwei-Positions-Ventil D6CI6UWE.5ZR, Firma VICI AG Valco Europe, CH-6214 Schenkon

⁴bestehend aus den Bauteilen A90S, DVI-220 und HSSA, Firma VICI AG Valco Europe, CH-6214 Schenkon

Gaschromatographen führen, die aufgrund einer ausgeprägten Überlappung nicht mehr zuverlässig integriert werden könnten. Eine Entnahme der Gasphase im Reaktor sowie deren gaschromatographische Analyse ist prinzipiell mit Hilfe des Zweipositionsventils mit externer Probenschleife PV2⁵ möglich. Aufgrund der bei der Probenahme initiierten Störung des Systems ergab die Analyse der Gasphase jedoch verhältnismäßig stark schwankende Ergebnisse. Daher wurde auf deren Auswertung verzichtet.

Die Thermostatisierung des Reaktors erfolgt mit Hilfe eines Umwälzthermostats (B3 in Verbindung mit P4)⁶, der den Wärmeträger, einen Ethoxyalkohol, durch den Doppelmantel des Reaktors pumpt. Die Temperatur im Doppelmantel des Reaktors wird mit Hilfe der Platinwiderstandsthermometer TIC1 und TI2 gemessen. Das Thermometer TIC1 liefert die Regelgröße mit einer Genauigkeit von ± 0.025 K [25] an den Regler des Umwälzthermostats. Mit dieser Anordnung kann im Reaktor typischerweise eine Temperaturkonstanz von ± 0.2 K erreicht werden. Um eine Abkühlung der im Probenkreislauf umgepumpten Flüssigkeit und einen damit möglicherweise verbundenen Flüssig-flüssig-Phasenzерfall zu verhindern, wird der von einem Glasgehäuse umschlossene Raum mit Hilfe von zuvor erwärmter Druckluft auf einer Temperatur gehalten, die in der Regel zwei bis fünf Kelvin über der Temperatur im Reaktor liegt. Da die Temperaturabhängigkeit der Reaktion gering ist und die Verweilzeit der Flüssigkeit zwischen Reaktor und Probenahmeventil im Bereich nur weniger Sekunden liegt, sind die durch diese Temperaturdifferenz eingetragenen Messfehler vernachlässigbar. Eine zu niedrige Temperatur der Probe zwischen Reaktor und Probenahmeventil kann hingegen infolge eines etwaigen Phasenzерfalls merklich streuende Messwerte zur Folge haben. Die Kontrolle der Temperatur innerhalb des Glasgehäuses erfolgt mit Hilfe des frei beweglichen Thermoelements TI3 mit einer Genauigkeit von ± 0.07 K [25]. Da eine absolut homogene Temperaturverteilung im Glasgehäuse nicht erreichbar war – die gemessenen Temperaturunterschiede zwischen zentralen Bereichen und Randbereichen des Glasgehäuses lagen bei bis zu 5 K –, wurde hier in erster Linie auf die Temperatur zwischen den Anschlussbohrungen des Reaktors und dem Probenahmeventil PV1 geachtet.

Der Druckaufnehmer PI1 dient der Überwachung des Betriebs der Labor-

⁵Zwei-Positions-Ventil D2C6UWEZR mit der externen Probenschleife SL500CWHC, Firma VICI AG Valco Europe, CH-6214 Schenkon

⁶Umwälzthermostat F25-HD, Firma JULABO Labortechnik GmbH, D-77960 Seelbach

anlage. Außerdem wird er ebenso wie die in Abbildung 3.1 dargestellten Absperrventile und die Vakuumpumpe VP bei der Befüllung, Entleerung und Reinigung der Anlage benötigt.

Die Versuchsanlage ist aufgrund der Betriebsbedingungen – die untersuchten Gemische enthielten als Katalysator eingesetzte Schwefelsäure sowie das ebenfalls saure Edukt Essigsäure bei Temperaturen bis zu 120 °C – einer erheblichen korrosiven Belastung ausgesetzt. Daher bestehen der Reaktor sowie sämtliche Kapillaren aus der Legierung Hastelloy C. Aus Kostengründen konnten keine pulsationsarmen Pumpen aus Hastelloy C eingesetzt werden. Um eine korrosive Belastung der an dieser Stelle verwendeten Zahnrادpumpen zu verhindern, muss das reagierende Gemisch im Probenkreislauf vor Erreichen der Pumpe abgekühlt werden. Hierzu dient der mit bei Raumtemperatur vorliegendem Wasser gekühlte Wärmeübertrager W1. Da sich das Probenahmeventil PV1 vor diesem Wärmeübertrager befindet, wird die gaschromatographische Analyse der Proben dadurch nicht beeinflusst. Die durch die Probenkreisläufe geförderte Flüssigkeit wird vor ihrem Wiedereintritt in den Reaktor im Wärmeübertrager W2 wieder auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Der Wärmeübertrager W2 wird wie der Reaktor selbst mit Hilfe des Umwälzthermostats (B3 in Verbindung mit P4) beheizt. Da der Reaktorinhalt mit Hilfe eines Magnetrührers vermischt wird, werden etwaige kleine Temperaturunterschiede zwischen dem Reaktorinhalt und den geringen Kreislaufströmen schnell ausgeglichen, so dass dieses Vorgehen keinen merklichen Einfluss auf den Zustand im Reaktor hat.

Die beschriebene Versuchsanlage wurde im Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung chemischer Reaktionen mit und ohne überlagertem Flüssig-flüssig-Gleichgewicht sowie zur Messung von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten ohne überlagerte Reaktion eingesetzt.

3.2.2 Analytik

Die Analyse der Proben erfolgte gaschromatographisch. Dabei wurde ein Gerät des Typs HP5890A der Firma Agilent Technologies (vormals Hewlett-Packard) mit Split-Injektor und Wärmeleitfähigkeitsdetektor eingesetzt. Die rechnergestützte Datenaufnahme erfolgte mittels der Software Azur [12].

Abbildung 3.3 zeigt ein typisches Chromatogramm. Auffällig ist, dass die Peaks in diesem Chromatogramm ein Tailing aufweisen, insbesondere der von Wasser hervorgerufene Peak. Dies hängt mit der Dispersion in der Transferleitung zwischen Probenahmeventil und Gaschromatograph zusammen, die sich auch durch eine Beheizung dieser Leitung nicht vollständig vermeiden lässt. Die Dispersion der Probe erschwert insbesondere die exakte Integration der von Wasser und Butylacetat hervorgerufenen Signale, wenn verhältnismäßig hohe Konzentrationen von Butylacetat vorliegen. Um eine zuverlässige Analytik auch in solchen Konzentrationsbereichen zu ermöglichen, wurde ein relativ hohes Splitverhältnis von 200:1 gewählt. Die Analysebedingungen sind in Tabelle A.1 in Anhang A angegeben.

Da die zu untersuchenden Proben in Folge ihrer hohen Temperatur und der Anwesenheit von Schwefelsäure sehr reaktiv sind, ist der Gaschromatograph online an den Versuchsreaktor gekoppelt. Daher müssen die Proben ohne Zugabe eines internen Standards analysiert werden. Stattdessen wurde Essigsäure als externer Standard gewählt. Die Kalibration des Gaschromatographen ergab die in Tabelle A.2 angegebenen Response-Faktoren R_i . Mit diesen lässt sich unter der Annahme eines linearen Zusammenhangs

$$n_i = R_i A_i \quad (3.1)$$

zwischen Stoffmenge n_i eines Stoffs i und der entsprechenden Signalfäche A_i sowie unter Beachtung der Schließbedingung die Zusammensetzung einer Probe ermitteln. Die Genauigkeit bei der Ermittlung von Zusammensetzungen im quaternären Gemisch liegt für alle Komponenten typischerweise unter 5% (relative Abweichung). Bei Komponenten mit Flächenanteilen unter 5% kommt es zu größeren Ungenauigkeiten, die in der Regel unter 25% (relative Abweichung) liegen. Da Wasser eine verhältnismäßig niedrige Molmasse besitzt, können derartig große Abweichungen schon auftreten, wenn der Molanteil von Wasser unter 15% liegt. Durch Verwendung mehrparametrischer Funktionen zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Stoffmenge und Signalfäche wurde keine Verbesserung erreicht. Die Reproduzierbarkeit der Analysen liegt typischerweise unter 1.5%.

Die möglichen Reaktionsnebenprodukte Buten und Di-*n*-Butylether [36] konnten in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

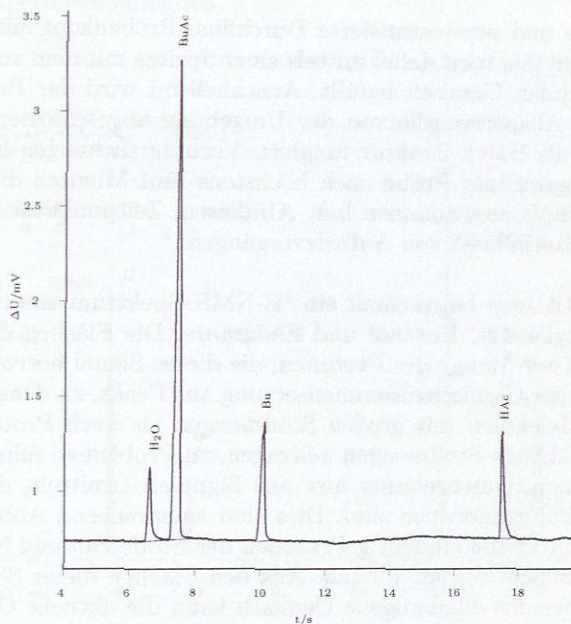


Abb. 3.3: Typisches Chromatogramm.

3.3 NMR-Analytik zur Untersuchung von Reaktionskinetiken

Die gaschromatographische Analyse einer Probe des hier betrachteten Stoffsystems mit dem in Abschnitt 3.2.2 vorgestellten Verfahren nimmt inklusive der Abkühlung des Gaschromatographen etwa 23 Minuten in Anspruch. Daher ist die Untersuchung von Reaktionskinetiken mit diesem Verfahren nur zweckmäßig, wenn sich die Reaktion über einen ausreichend langen Zeitraum (mehrere Stunden) erstreckt. Um katalysierte Reaktionen untersuchen

zu können, die schneller ablaufen, wurden die entsprechenden Reaktionskinetiken mit Hilfe der $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ untersucht [20].

Der beheizte und pressostatisierte Durchfluss-Probenkopf mit einem Volumen von $95\ \mu\text{l}$ [55] wird dabei mittels einer Spritze mit dem zu untersuchenden reagierenden Gemisch befüllt. Anschließend wird der Probenkopf mit Hilfe zweier Absperrventile von der Umgebung abgeschlossen, so dass der Probenkopf als Batch-Reaktor fungiert. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass die eingespritzte Probe nach höchstens fünf Minuten die Temperatur des Probenkopfs angenommen hat. Ab diesem Zeitpunkt ist die chemische Reaktion unbeeinflusst von Aufheizvorgängen.⁷

Abbildung 3.4 zeigt beispielhaft ein $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ eines Gemischs aus Wasser, Butylacetat, Butanol und Essigsäure. Die Flächen der Peaks sind proportional zur Menge der Protonen, die dieses Signal hervorrufen. Da die Berechnung der Gemischzusammensetzung aus Peaks, zu denen sowohl Protonen aus Molekülen mit großen Stoffmengen als auch Protonen aus Molekülen mit kleinen Stoffmengen beitragen, zu Problemen führen kann, wird die Gemischzusammensetzung hier aus Signalen ermittelt, die jeweils nur einem Molekül zuzuordnen sind. Dies sind entsprechend Abbildung 3.4 die Signale d und D, die eindeutig Protonen der Stoffe Butanol bzw. Butylacetat zugeschrieben werden können. Aus den Flächen dieser Signale und der Kenntnis über das eingewogene Gemisch kann die aktuelle Gemischzusammensetzung berechnet werden. Vorversuche zeigten, dass dieses Vorgehen zu zuverlässigen Ergebnissen führt, ohne dass eine Kalibrierung nötig wäre. Die Genauigkeit der mit dieser Messmethode bestimmten Molanteile liegt typischerweise unter 5% (relative Abweichung) und ist damit der Genauigkeit der mit der Online-Gaschromatographie erreichbaren Ergebnisse vergleichbar.

Eine Schwierigkeit bei der Auswertung der Spektren besteht darin, dass die chemische Verschiebung des von den Protonen der OH-Gruppen erzeugten Signals stark von der Gemischzusammensetzung abhängig ist. Daher kann sich die chemische Verschiebung dieses Signals im Verlauf einer Kinetik derart stark ändern, dass das Signal die zur Auswertung benötigten Signale

⁷Wird das zu untersuchende Gemisch schon vor dem Befüllen des Probenkopfs temperiert, so ist die Reaktion zum Zeitpunkt der ersten Analyse schon weiter fortgeschritten als mit der hier gewählten Messmethode. Eine Alternative stellt der Betrieb eines externen Rührkessels mit zusätzlichem beheizten Vorlagebehälter und Online-Kopplung an das NMR-Spektrometer dar. Angesichts des verhältnismäßig großen Chemikalienbedarfs bei dieser Variante wurde auf dieses Vorgehen verzichtet.

d und D zeitweise überlagert. Damit ist eine zuverlässige Auswertung der Spektren gegebenenfalls nicht zu jedem Zeitpunkt eines solchen reaktionskinetischen Experiments möglich.

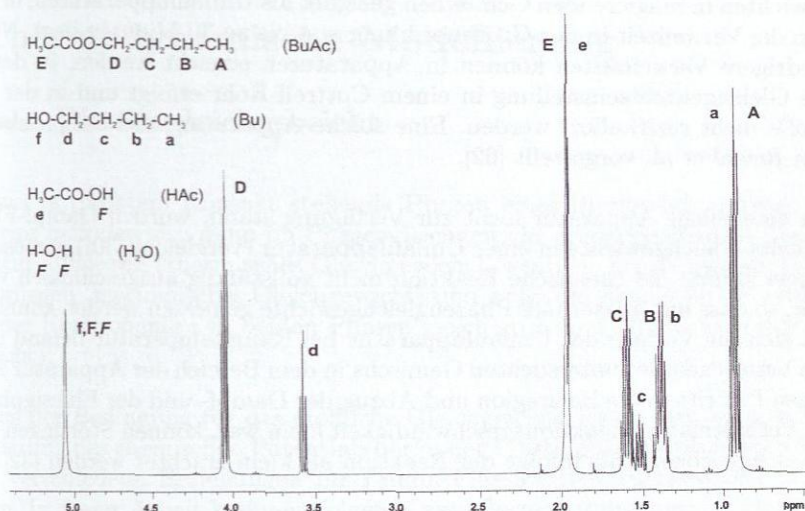


Abb. 3.4: ^1H -NMR-Spektrum eines reaktiven Gemischs aus Wasser, Butylacetat, Butanol und Essigsäure.

3.4 Apparatur zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten

Bei der Auswahl einer Apparatur zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in reagierenden Gemischen muss darauf geachtet werden, dass die zur Einstellung des Phasengleichgewichts erforderliche Zeit so gering ist, dass der Reaktionsfortschritt in dieser Zeit vernachlässigbar ist. Daher sind Umlaufapparaturen [64], wie sie normalerweise zur Messung von

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in nicht reagierenden Gemischen eingesetzt werden, zur Vermessung reagierender Mischungen nur bedingt bei langsamen Reaktionen verwendbar [32]. In Drehwendelapparaturen [30] lassen sich Verweilzeiten von wenigen Minuten realisieren. Daher sind diese Apparaturen wesentlich besser zur Messung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in reagierenden Gemischen geeignet als Umlaufapparaturen, in denen die Verweilzeit in der Größenordnung von bis zu 30 Minuten liegt. Noch niedrigere Verweilzeiten können in Apparaturen erreicht werden, in denen die Gleichgewichtseinstellung in einem Cottrell-Rohr erfolgt und in der die Stoffe nicht rezirkuliert werden. Eine solche Apparatur wird beispielsweise von Reichl et al. vorgestellt [62].

Da eine solche Apparatur nicht zur Verfügung stand, wurden Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in einer Umlaufapparatur (vergleiche [30]) gemessen. Dabei konnte die chemische Reaktion nicht vollständig ausgeschlossen werden, so dass nur quaternäre Phasengleichgewichte gemessen werden konnten. Da sich die Vorlage der Umlaufapparatur bei Raumtemperatur befand und die Verweilzeit des untersuchten Gemischs in dem Bereich der Apparatur zwischen Eintritt in die Heizregion und Abzug der Dampf- und der Flüssigphase im Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit klein war, können Störungen des Phasengleichgewichts infolge der Reaktion als klein erachtet werden [32].

Kapitel 4

Thermodynamische Modellierung

4.1 Phasengleichgewicht

Zwei in direktem Kontakt stehende Phasen eines thermodynamischen Systems befinden sich dann im Phasengleichgewicht, wenn sie dieselbe Temperatur aufweisen (thermisches Gleichgewicht), wenn sie bei demselben Druck vorliegen (mechanisches Gleichgewicht) und wenn die chemischen Potentiale jeder Komponente i in beiden Phasen gleich groß sind (stoffliches Gleichgewicht).

Aus der Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht lassen sich je nach Normierung des chemischen Potentials der in der Flüssigphase vorliegenden Stoffe verschiedene Beziehungen für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte herleiten. In dieser Arbeit kommen folgende zwei Formulierungen zur Anwendung [70]:

$$p_i^S(T) \varphi_i^S(T) x_i \gamma_i(T, p, \underline{x}) = p y_i \varphi_i^{\text{gas}}(T, p, \underline{y}) \quad (4.1)$$

$$x_i \varphi_i^{\text{liq}}(T, p, \underline{x}) = y_i \varphi_i^{\text{gas}}(T, p, \underline{y}) \quad (4.2)$$

In Gleichung (4.1), die als erweitertes Raoult'sches Gesetz bekannt ist, ist $p_i^S(T)$ der Dampfdruck des Reinstoffs i bei der Temperatur T , x_i bzw. y_i sind die Molanteile des Stoffes i in der Flüssig- bzw. in der Gasphase und $\gamma_i(T, p, \underline{x})$ ist der Aktivitätskoeffizient der Komponente i im betrachteten Gemisch. Die Fugazitätskoeffizienten $\varphi_i^{\text{gas}}(T, p, \underline{y})$ der Stoffe i in der Gasphase sowie die Reinstofffugazitätskoeffizienten im Siedezustand $\varphi_i^S(T)$ nehmen bei niedrigem Druck, wie er in der vorliegenden Arbeit herrscht, Werte an, die sich nur geringfügig von eins unterscheiden, und werden daher oft zu eins gesetzt. In der Isofugazitätsbedingung (4.2) sind $\varphi_i^{\text{liq}}(T, p, \underline{x})$ und $\varphi_i^{\text{gas}}(T, p, \underline{y})$ die Fugazitätskoeffizienten der Komponente i in der Flüssig- bzw. der Gasphase. Bei niedrigem Druck sind die Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase wie oben diskutiert etwa eins. Die Aktivitäts- und Fugazitätskoeffizienten

berücksichtigen die in der Mischung auftretenden Realeffekte. Aktivitätskoeffizienten werden in der Regel mit Hilfe von G^E -Modellen modelliert, und Fugazitätskoeffizienten lassen sich aus thermischen Zustandsgleichungen berechnen [70].

Die in Gleichung (4.1) eingehenden Reinstoffdampfdrücke werden im Rahmen dieser Arbeit mit der erweiterten Antoine-Gleichung berechnet. Die hier verwendete Form der Gleichung beschreibt den Dampfdruck $p_i^S(T)$ einer Komponente i folgendermaßen:

$$\ln \left(\frac{p_i^S(T)}{\text{bar}} \right) = A_i + \frac{B_i}{T/K} + C_i \ln(T/K) + D_i \cdot (T/K)^{E_i} \quad (4.3)$$

Zur Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in Gemischen, die in der Gasphase assoziierende Stoffe wie zum Beispiel Essigsäuren enthalten, muss berücksichtigt werden, dass der assoziierende Stoff eine Mischung aus Monomeren und Dimeren darstellt. Dieses Verhalten wird in dieser Arbeit mittels der Chemischen Theorie [21] beschrieben, die in Anhang B kurz erläutert wird.

Für Flüssig-flüssig-Gleichgewichte zwischen zwei Phasen I und II lassen sich die folgenden zwei äquivalenten Gleichgewichtsbedingungen ableiten [70]:

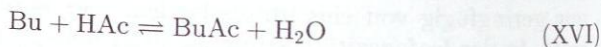
$$x_i^I \gamma_i(T, p, \underline{x}^I) = x_i^{\text{II}} \gamma_i(T, p, \underline{x}^{\text{II}}) \quad (4.4)$$

$$x_i^I \varphi_i(T, p, \underline{x}^I) = x_i^{\text{II}} \varphi_i(T, p, \underline{x}^{\text{II}}). \quad (4.5)$$

Aufgrund der Tatsache, dass entsprechende Messwerte über das hier betrachtete System in der Literatur weitgehend fehlen, erfolgte im Rahmen dieser Arbeit keine direkte Modellierung von Dampf-flüssig-flüssig-Gleichgewichten.

4.2 Reaktionsgleichgewicht

Für die hier betrachtete Reaktion



ist im Reaktionsgleichgewicht der Zusammenhang

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} + \mu_{\text{BuAc}} - \mu_{\text{Bu}} - \mu_{\text{HAc}} = 0 \quad (4.6)$$

erfüllt. Werden die chemischen Potentiale wie bei der Herleitung der Gleichungen (4.1) und (4.4) nach Raoult normiert, so ergibt sich daraus folgende Bedingung für das Reaktionsgleichgewicht:

$$K_a(T, p) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^0(T, p)}{RT}\right) = \underbrace{\frac{x_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{BuAc}}}{x_{\text{Bu}} x_{\text{HAc}}}}_{K_x(T, p, \underline{x})} \cdot \underbrace{\frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{BuAc}}}{\gamma_{\text{Bu}} \gamma_{\text{HAc}}}}_{K_\gamma(T, p, \underline{x})}. \quad (4.7)$$

Die Gibbs'sche Reaktionsenthalpie

$$\Delta_r g^0(T, p) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{rein}}(T, p) + \mu_{\text{BuAc}}^{\text{rein}}(T, p) - \mu_{\text{Bu}}^{\text{rein}}(T, p) - \mu_{\text{HAc}}^{\text{rein}}(T, p) \quad (4.8)$$

wird aus den chemischen Potentialen $\mu_j^{\text{rein}}(T, p)$ der Reinstoffe j bei der Temperatur T und dem Druck p berechnet. Da $\Delta_r g^0(T, p)$ nur von der Temperatur und dem Druck abhängig ist, ist auch die thermodynamische Reaktionsgleichgewichtskonstante K_a nur eine Funktion von Temperatur und Druck. Die Konzentrationsabhängigkeiten von K_x und K_γ in Gleichung (4.7) heben sich demnach gegenseitig auf. Bei Flüssigphasenreaktionen ist außerdem der Druckeinfluss auf K_a in der Regel vernachlässigbar.

Werden die chemischen Potentiale hingegen wie bei der Herleitung der Gleichungen (4.2) und (4.5) normiert, wird folgender Ausdruck für das Reaktionsgleichgewicht gefunden:

$$K_f(T, p) = \exp\left(-\frac{\Delta_r g^\ominus(T, p^\ominus)}{RT}\right) = \underbrace{\frac{x_{\text{BuAc}} x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{Bu}} x_{\text{HAc}}}}_{K_x(T, p, \underline{x})} \cdot \underbrace{\frac{\varphi_{\text{BuAc}} \varphi_{\text{H}_2\text{O}}}{\varphi_{\text{Bu}} \varphi_{\text{HAc}}}}_{K_\varphi(T, p, \underline{x})} \quad (4.9)$$

Die Gibbs'sche Standardreaktionsenthalpie

$$\Delta_r g^\ominus(T, p^\ominus) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{rein}}(T, p^\ominus) + \mu_{\text{BuAc}}^{\text{rein}}(T, p^\ominus) - \mu_{\text{Bu}}^{\text{rein}}(T, p^\ominus) - \mu_{\text{HAc}}^{\text{rein}}(T, p^\ominus) \quad (4.10)$$

wird aus den chemischen Potentialen $\mu_j^{\text{rein}}(T, p^\ominus)$ der Reinstoffe j bei der interessierenden Temperatur T im Zustand eines idealen Gases berechnet. Die Reaktionsgleichgewichtskonstante K_f ist genauso wie K_a unabhängig von der Zusammensetzung.

Bei der Modellierung eines mehrphasigen reagierenden Systems müssen Reaktion und Phasengleichgewicht aus thermodynamischen Gesichtspunkten

mit demselben G^E -Modell bzw. mit derselben thermischen Zustandsgleichung modelliert werden. Häufig werden chemische Reaktionen jedoch nicht mit Hilfe einer der Gleichgewichtskonstanten K_a oder K_f , sondern mit Hilfe der als konzentrationsunabhängig angenommenen Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante K_x nach Gleichung (4.7) modelliert (siehe zum Beispiel [52], [73]). Dieses Vorgehen führt besonders dann zu Fehlern, wenn die chemische Reaktion in Konzentrationsrandbereichen betrachtet werden soll. Außerdem ist eine Darstellung des Reaktionsgleichgewichts mit Hilfe von K_x nicht konsistent mit der Beschreibung von Phasengleichgewichten. Dies kann beispielsweise bei der Berechnung von Azeotropen in reaktiven Gemischen dazu führen, dass Dampf und Flüssigkeit bei Betrachtung eines isobaren Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts beim Extremwert der Temperatur verschiedene Zusammensetzungen aufweisen [31], [59].

4.3 Reaktionskinetik

Ein Modellansatz zur Beschreibung der Reaktionskinetik der betrachteten Veresterungsreaktion lässt sich aus dem in Abschnitt 2.1 erläuterten Reaktionsmechanismus ableiten. Der erste Schritt des vereinfachten Reaktionsmechanismus stellt die reversible Protonierung der Carbonsäure entsprechend Reaktionsgleichung (VIII) dar, und der zweite Schritt in Reaktionsgleichung (IX) fasst die geschwindigkeitsbestimmende Anlagerung des Alkohols an die protonierte Carbonsäure mit den nachfolgenden schnellen Reaktionsschritten zusammen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\star}^{(\text{VIII})}$ der Protonierung lässt sich mit Hilfe eines aktivitätsbasierten Stoßansatzes thermodynamisch konsistent modellieren:

$$r_{\star}^{(\text{VIII})} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{PHAc}}}{dt} = k_{\star}^{(\text{VIII})}(T) \left(a_{\text{HAc}} a_{\text{P}} - \frac{1}{K_a^{(\text{VIII})}(T)} a_{\text{PHAc}} \right) \quad (4.11)$$

Hierbei stehen a_{P} und a_{PHAc} für die Aktivitäten der Protonen bzw. der protonierten Essigsäure, $K_a^{(\text{VIII})}$ ist die thermodynamische Reaktionsgleichgewichtskonstante des Reaktionsschritts (VIII) und $k_{\star}^{(\text{VIII})}$ ist der temperaturabhängige Stoßfaktor dieser Reaktion. Die Temperaturabhängigkeit des Stoßfaktors

wird häufig entsprechend des Ansatzes von Arrhenius mit der Aktivierungsenergie $E_{\text{akt}}^{(\text{VIII})}$ der betrachteten Reaktion in Verbindung gebracht:

$$k_{\star}^{(\text{VIII})}(T) = k_{\star 0}^{(\text{VIII})} \exp\left(-\frac{E_{\text{akt}}^{(\text{VIII})}}{RT}\right) \quad (4.12)$$

Analog werden die Reaktionsschritte entsprechend Reaktionsgleichung (IX) mit einem aktivitätsbasierten Stoßansatz beschrieben:

$$r_{\star}^{(\text{IX})} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{BuAc}}}{dt} = k_{\star}^{(\text{IX})}(T) \left(a_{\text{Bu}a\text{P}HAc} - \frac{1}{K_a^{(\text{IX})}(T)} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Bu}Ac} a_{\text{P}} \right) \quad (4.13)$$

Der Stoßfaktor $k_{\star}^{(\text{IX})}$ kann analog zu Gleichung (4.12) mit Hilfe des Ansatzes von Arrhenius modelliert werden.

Da die Protonierung sehr schnell verläuft, kann angenommen werden, dass sich Reaktion (VIII) immer im Reaktionsgleichgewicht befindet, so dass für die Reaktionsgeschwindigkeit $r_{\star}^{(\text{VIII})}$ gilt:

$$r_{\star}^{(\text{VIII})} = 0 \quad (4.14)$$

Daraus folgt auch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit r_{\star}^{ges} der gesamten Reaktion gleich der Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten Schritts ist:

$$r_{\star}^{\text{ges}} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{\text{BuAc}}}{dt} = r_{\star}^{(\text{IX})} \quad (4.15)$$

Mit Hilfe von Gleichung (4.14) kann Gleichung (4.11) nach der Aktivität $a_{\text{P}HAc}$ der protonierten Essigsäure aufgelöst werden:

$$a_{\text{P}HAc} = K_a^{(\text{VIII})}(T) a_{\text{H}Ac} a_{\text{P}} \quad (4.16)$$

Das Einsetzen der Gleichungen (4.13) und (4.16) in Gleichung (4.15) ergibt folgenden Ausdruck für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit r_{\star}^{ges} :

$$r_{\star}^{\text{ges}} = k_{\star}^{(\text{IX})}(T) \left(K_a^{(\text{VIII})}(T) a_{\text{Bu}a\text{H}Ac} a_{\text{P}} - \frac{1}{K_a^{(\text{IX})}(T)} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Bu}Ac} a_{\text{P}} \right) \quad (4.17)$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit r_{\star}^{ges} im Reaktionsgleichgewicht gleich null wird, muss entsprechend Gleichung (4.17) folgende Bedingung erfüllt sein:

$$K_a^{(\text{VIII})}(T) \cdot K_a^{(\text{IX})}(T) = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{Bu}Ac}}{a_{\text{Bu}a\text{H}Ac}} \quad (4.18)$$

Ein Vergleich von Gleichung (4.18) mit Gleichung (4.7) ergibt folgenden Zusammenhang:

$$K_a^{(\text{VIII})}(T) K_a^{(\text{IX})}(T) = K_a(T) \quad (4.19)$$

Da sowohl $K_a^{(\text{VIII})}$ als auch $k_{\star}^{(\text{IX})}$ rein temperaturabhängige Funktionen sind, bietet es sich an, einen Modellparameter $k_{\star}^{\text{ges}}(T)$ entsprechend

$$k_{\star}^{\text{ges}}(T) = k_{\star}^{(\text{IX})}(T) K_a^{(\text{VIII})}(T) \quad (4.20)$$

zu definieren. Mit Hilfe dieses Modellparameters resultiert durch Ausklammern von $K_a^{(\text{VIII})}(T)$ auf der rechten Seite von Gleichung (4.17) folgender reaktionskinetischer Ansatz:

$$r_{\star}^{\text{ges}} = k_{\star}^{\text{ges}}(T) a_{\text{P}} \left(a_{\text{Bu}} a_{\text{HAc}} - \frac{1}{K_a(T)} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{BuAc}} \right) \quad (4.21)$$

Da die betrachtete Veresterungsreaktion molzahlerhaltend ist, folgt für die in Gleichung (4.15) definierte Reaktionsgeschwindigkeit

$$r_{\star}^{\text{ges}} = \frac{n^{\text{ges}}}{V} \cdot \frac{dx_{\text{BuAc}}}{dt} \quad (4.22)$$

Unter Vernachlässigung der Zusammensetzungsabhängigkeit des Systemvolumens lässt sich daraus eine modifizierte Definition der Reaktionsgeschwindigkeit herleiten:

$$r^{\text{ges}} = \frac{V}{n^{\text{ges}}} \cdot r_{\star}^{\text{ges}} = \frac{dx_{\text{BuAc}}}{dt} \quad (4.23)$$

Im folgenden wird die durch Gleichung (4.23) definierte Reaktionsgeschwindigkeit verwendet. Unter Berücksichtigung der Definition

$$k^{\text{ges}} = \frac{V}{n^{\text{ges}}} \cdot k_{\star}^{\text{ges}} \quad (4.24)$$

ergibt sich aus den Gleichungen (4.21) und (4.23) folgender Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r^{\text{ges}} = \frac{dx_{\text{BuAc}}}{dt} = k^{\text{ges}}(T) a_{\text{P}} \left(a_{\text{Bu}} a_{\text{HAc}} - \frac{1}{K_a(T)} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{BuAc}} \right) \quad (4.25)$$

Der Stoßfaktor dieses Ansatzes für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit $k^{\text{ges}}(T)$ wird im Rahmen dieser Arbeit angelehnt an den Ansatz von Arrhenius folgendermaßen modelliert:

$$k^{\text{ges}}(T) = z_1 \exp\left(\frac{z_2}{T/K}\right) \quad (4.26)$$

Dabei sind z_1 und z_2 an Messergebnisse anzupassende Parameter. Weiterhin ist eine geeignete Beschreibung der Aktivität a_P der Protonen vorzunehmen. Da hierzu keine direkten Messwerte vorliegen, muss eine entsprechende Formulierung an die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten angepasst sein.

Wird eine Zustandsgleichung zur Modellierung des Phasengleichgewichts verwendet, so wird anstelle der aktivitätsbasierten Kinetik ein entsprechendes fugazitätsbasiertes Modell verwendet. In Analogie zum oben gezeigten Vorgehen lässt sich folgender fugazitätsbasierter reaktionskinetischer Ansatz herleiten:

$$r^{\text{ges}} = \frac{dx_{\text{BuAc}}}{dt} = k^{\text{ges}}(T) f_P \left(f_{\text{Bu}} f_{\text{HAc}} - \frac{1}{K_f(T)} f_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{BuAc}} \right) \quad (4.27)$$

Auch hier wird der Stoßfaktor k^{ges} mit Hilfe eines Ansatzes vom Typ der Gleichung (4.26) beschrieben.

Die Änderungen der Molanteile von Wasser, Butanol und Essigsäure können entsprechend der Stöchiometrie aus r^{ges} gemäß Gleichung (4.25) bzw. (4.27) berechnet werden:

$$\frac{dx_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dx_{\text{Bu}}}{dt} = -\frac{dx_{\text{HAc}}}{dt} = r^{\text{ges}} \quad (4.28)$$

4.4 Thermodynamische Modelle

4.4.1 NRTL und UNIQUAC

Die NRTL-Gleichung¹ [63] und die UNIQUAC-Gleichung² [1] gehören zu den verbreitetsten G^E -Modellen, die zur Beschreibung von Stoffsystemen geeignet sind, in denen ein Flüssig-flüssig-Phasenzerrfall auftritt. Beide Modelle bauen auf der Vorstellung auf, dass sich die lokale Zusammensetzung in einem Gemisch aufgrund der Eigenschaften der Moleküle und der Wechselwirkungen zwischen ihnen von der pauschalen Zusammensetzung unterscheidet. Die Modellparameter werden jedoch an das Mischungsverhalten angepasst, so dass beide Modelle semi-empirische Modelle sind. Die hier verwendeten

¹Non-Random Two Liquids

²UNIversal QUAsi-Chemical

Arbeitsgleichungen dieser beiden Modelle sind in den Anhängen C.1 und C.2 angegeben.

4.4.2 PC-SAFT-Zustandsgleichung

Aufbauend auf Arbeiten Wertheims, die die Störungstheorie auf assoziierende Fluide anwenden (siehe [78], [79], [80], [81]), entwickelten Chapman et al. die SAFT-Zustandsgleichung³, eine Zustandsgleichung für assoziierende Fluide [9],[10],[11],[35]. Der Grundgedanke dieser Theorie besteht darin, dass sich die Eigenschaften eines realen Fluids von denen eines als Referenzfluid betrachteten Hartkugelfluids durch das Auftreten von dispersiven Wechselwirkungen, Assoziation und Bindungen zwischen den Hartkugeln unterscheiden. Viele Anwendungen der SAFT-Zustandsgleichung haben die Berechnung von Phasengleichgewichten zum Ziel (zum Beispiel [7], [40]), sie wird aber auch zur Berechnung anderer Größen wie der Oberflächenspannung eingesetzt [37].

Groß und Sadowski [26],[27] entwickelten die SAFT-Zustandsgleichung zur sogenannten Perturbed-Chain-SAFT-Zustandsgleichung (kurz: PC-SAFT) weiter, mit der sie bessere Ergebnisse bei der Modellierung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten erzielen konnten als mit der SAFT-Zustandsgleichung [26]. Als Referenzfluid dient in der PC-SAFT-Zustandsgleichung nicht mehr das Hartkugelfluid, sondern ein Fluid aus von Hartkugeln gebildeten kettenförmigen Molekülen i , die jeweils aus mehreren Segmenten bestehen. Das thermodynamische Verhalten dieses Referenzfluids unterscheidet sich von dem eines realen Fluids durch das Auftreten von Dispersion und Assoziation. Die PC-SAFT-Zustandsgleichung verwendet fünf Reinstoffparameter je Komponente [10], [26], [34]. Sie benötigt nur einen weiteren Parameter pro Binärgemisch zur Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen mit Hilfe der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot [26]. Eine etwas ausführlichere Darstellung der PC-SAFT-Zustandsgleichung und ihrer Parameter kann Anhang C.3 entnommen werden.⁴

³Statistical Associating Fluid Theory

⁴An dieser Stelle sei Frau Prof. Sadowski, Universität Dortmund, für die Zurverfügungstellung des Quellcodes der PC-SAFT-Zustandsgleichung gedankt.

4.4.3 COSMO-RS-Modell

Das Modell COSMO-RS⁵ wurde von Klamt et al. entwickelt [19], [41], [43], [45]. Dieses Modell trifft auf der Basis quantenmechanischer Rechnungen Vorhersagen thermophysikalischer Eigenschaften von flüssigen Reinstoffen und Mischungen. Es beschreibt das Realverhalten von Gemischen wie das in Abschnitt 4.4.1 angesprochene UNIQUAC-Modell durch einen kombinatorischen und einen residuellen Anteil.

Ausgangspunkt der Modellierung des residuellen Anteils des Realverhaltens sind die Ladungsdichteverteilungen auf den Moleküloberflächen der betrachteten Stoffe. Diese werden unter der Annahme berechnet, dass ein Molekül aus Oberflächensegmenten besteht⁶ und sich in einem an seine Oberfläche angepassten Hohlraum, der sogenannten Kavität, in einem elektrischen Leiter befindet. Dieser Leiter bildet die Oberflächenladungen des Moleküls auf der Innenoberfläche der Kavität ab, wie es auf der linken Seite von Abbildung 4.1 angedeutet ist. Die Oberflächenladungsdichteverteilung $p_i(\sigma)$ des Moleküls i wird quantenmechanisch über die Dichtefunktionaltheorie ermittelt⁷ und ist nur von dem betrachteten Molekül, nicht jedoch von seiner Umgebung abhängig. Sie setzt sich aus den entsprechend ihrer Oberflächenanteile gewichteten Oberflächenladungsdichten der Oberflächensegmente zusammen. Jedes Oberflächensegment κ des betrachteten Moleküls ist entsprechend durch seine Oberfläche A^κ und seine Oberflächenladungsdichte σ^κ charakterisiert. Der Kontakt von Molekülen in einer flüssigen Mischung wird in COSMO-RS als Summe der Kontakte zwischen den Oberflächensegmenten aller Moleküle beschrieben. Dabei wird angenommen, dass jeweils zwei Oberflächensegmente κ und ξ ein Paar bilden. Beim Kontakt zweier Oberflächensegmente treten infolge der verschiedenen Oberflächenladungsdichten σ^κ und σ^ξ elektrostatische Wechselwirkungen auf, wie auf der rechten Seite von Abbildung 4.1 gezeigt ist. Diese Wechselwirkungen werden ausgehend von den quantenmechanisch berechneten Oberflächenladungsdichten der Oberflächensegmente ermittelt [19]. Hierbei werden zwei gemischunabhängige Modellparameter eingeführt, von denen einer die ef-

⁵COnductor-like Screening MOdel for Real Solvents

⁶Die Anzahl der Oberflächensegmente, in welche die hier interessierenden Moleküle unterteilt sind, liegt jeweils in der Größenordnung von 10^2 .

⁷Die in dieser Arbeit verwendeten Oberflächenladungsdichteverteilungen wurden mit Hilfe des quantenmechanischen Programmpaketes *Turbomole* [68] berechnet, dessen Ergebnisse in der verwendeten Software [17] in Form der Parametrisierung *BP.TZVP.C12.0702.ctd* zur Verfügung gestellt wurden.

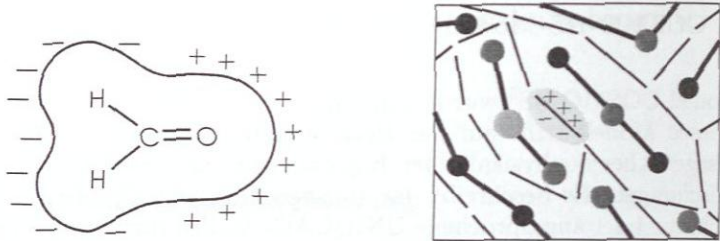


Abb. 4.1: Molekül im idealen Leiter (links) und in einer realen Mischung (rechts). Darstellung nach [42].

fektive Kontaktfläche zwischen den Oberflächensegmenten beschreibt und der andere ein Proportionalitätsfaktor ist. Die Wechselwirkungsenergie bei Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung ist betragsmäßig größer als die der rein elektrostatischen Wechselwirkung. Dies wird im COSMO-RS Modell durch einen zusätzlichen Term berücksichtigt, der zwei weitere mischungsunabhängige Modellparameter beinhaltet, einen Schwellenwert der Oberflächenladungsdichte und einen Proportionalitätsfaktor (vgl. Anhang C.4). Diesem Term liegt die Vorstellung zu Grunde, dass eine Wasserstoffbrückenbindung nur beim Kontakt eines Wasserstoffbrückenbindungs-Donors mit einem Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor auftritt. Ein Wasserstoffbrückenbindungs-Donor ist im COSMO-RS-Modell dabei durch eine negative Oberflächenladungsdichte gekennzeichnet, deren Betrag größer ist als der oben genannte positive Schwellenwert, wohingegen ein Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor eine positive Oberflächenladungsdichte aufweist, die ebenfalls größer ist als dieser Schwellenwert [19]. Neben diesen beiden von dem jeweiligen Oberflächensegmentpaar abhängigen Wechselwirkungen beschreibt COSMO-RS die räumlich ungerichteten van-der-Waals-Wechselwirkungen mit einem Ansatz, der nicht die Eigenschaften des Oberflächensegments selbst berücksichtigt, sondern der alleine von den beiden chemischen Elementen, denen die wechselwirkenden Oberflächensegmente angehören, abhängig ist. Die Formulierung der van-der-Waals-Wechselwirkungen bringt einen anpassbaren Modellparameter pro chemischem Element in das Modell ein. Die Mittelung der Wechselwirkungen über die im Gemisch auftretenden Oberflächensegmentpaare mit Hilfe einer Boltzmann-Statistik ergibt den residuellen Anteil des Realverhaltens in der flüssigen Mischung.

Der kombinatorische Anteil des Realverhaltens in flüssigen Mischungen wird mit einem zusammensetzungsabhängigen Ansatz beschrieben, in den neben dem molekularen Volumen und der molekularen Oberfläche der betreffenden Stoffe drei universell angepasste Parameter eingehen [19].

Die Modellierung des Realverhaltens gasförmiger Mischungen beinhaltet neben den auf quantenmechanischer Grundlage berechneten Anteilen und den van-der-Waals-Wechselwirkungen zwei empirische Parameter, die die Ringbildung gasförmiger Moleküle und den Unterschied zwischen den Referenzzuständen der Gas- und der Flüssigphase abbilden.

Somit verwendet das COSMO-RS-Modell insgesamt neun universell anpassbare Parameter sowie einen weiteren Parameter für jedes chemische Element und die molekularen Volumina sowie die molekularen Oberflächen der Moleküle. Es werden jedoch keine Parameter an Mischungseigenschaften angepasst, so dass COSMO-RS einen stark prädiktiven Charakter aufweist.

Mit dem COSMO-RS-Modell sind sämtliche thermodynamischen Eigenschaften des betrachteten Gemischs berechenbar. So folgen aus dem COSMO-RS-Modell beispielsweise Aktivitätskoeffizienten und chemische Potentiale, so dass auch Reaktionsgleichgewichtskonstanten ermittelt werden können. Die Grundgleichungen des COSMO-RS-Modells zur Berechnung des chemischen Potentials eines Stoffs in einer Mischung werden in Anhang C.4 angegeben. Im Folgenden wird dargestellt, wie mit Hilfe von COSMO-RS Kontaktwahrscheinlichkeiten berechnet werden können. Darauf aufbauend wird die Modellierung von Reaktionskinetiken mit COSMO-RS diskutiert.

Kontaktwahrscheinlichkeiten bzw. lokale Konzentrationen

Aus der statistischen Mittelung der paarweisen Wechselwirkungen zwischen Oberflächensegmenten im COSMO-RS-Modell resultieren auch Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen Oberflächensegmenten bzw. zwischen Molekülen. Diese Kontaktwahrscheinlichkeiten sind gleichbedeutend mit lokalen Konzentrationen in dem Gemisch. Abbildung 4.2 zeigt am Beispiel der lokalen Konzentration $P_{\text{BuH}_2\text{O}}$ von Wasser um Butanol in einem Binärgemisch aus Wasser und Butanol bei 80 °C, dass sich die lokale Zusammensetzung von der pauschalen Zusammensetzung stark unterscheiden kann. Eine Stärke des

COSMO-RS Modells gegenüber den zuvor vorgestellten Modellen besteht darin, dass solche Effekte durch das Modell direkt beschrieben werden. Im folgenden wird die Berechnung von Kontaktwahrscheinlichkeiten mit COSMO-RS erläutert.

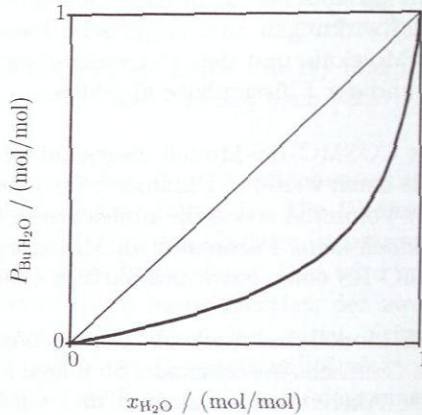


Abb. 4.2: Lokaler Molanteil $P_{\text{BuH}_2\text{O}}$ von Wasser in der Umgebung eines Butanol-Moleküls über dem pauschalen Molanteil von Wasser $x_{\text{H}_2\text{O}}$ in einem binären Gemisch aus Wasser und Butanol bei 80 °C. Ergebnis einer Vorhersage mit COSMO-RS unter Verwendung der Software COSMOtherm [19].

Die Betrachtung der makrokanonischen Gesamtheit der Oberflächensegmentpaare führt auf die Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen Oberflächensegmenten. Die makrokanonische Gesamtheit ist dadurch gekennzeichnet, dass die Anzahl der Oberflächensegmentpaare, die gesamte Wechselwirkungsenergie sowie die Gesamtanzahl der Oberflächensegmente einer jeden Komponente konstant sind. In Analogie zu den Überlegungen bezüglich einer makrokanonischen Gesamtheit mit konstanter Anzahl an Teilsystemen, konstanter Gesamtenergie und konstanter Teilchenzahl einer jeden Komponente [24] lässt sich unter diesen Voraussetzungen zeigen, dass die Wahrscheinlich-

keit $\tilde{P}^{\kappa\eta}$ eines Kontakts zwischen zwei Oberflächensegmenten κ und η aus der Beziehung

$$\tilde{P}^{\kappa\eta} = \frac{\exp\left(-\frac{E^{\kappa\eta}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu^\kappa + \mu^\eta}{k_B T}\right)}{\Xi} \quad (4.29)$$

berechnet werden kann. Dabei ist $E^{\kappa\xi}$ die Wechselwirkungsenergie eines Paares aus den Oberflächensegmenten κ und ξ , und μ^κ sowie μ^ξ sind die chemischen Potentiale dieser Oberflächensegmente. Weiterhin ist Ξ die makrokanonische Zustandssumme des betrachteten Ensembles, das K Typen von Oberflächensegmenten enthält:

$$\Xi = \sum_{\chi=1}^K \sum_{\psi=1}^K \exp\left(-\frac{E^{\chi\psi}}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\mu^\chi + \mu^\psi}{k_B T}\right) \quad (4.30)$$

Aus dem chemischen Potential μ^κ des Oberflächensegments κ und dem Oberflächensegmentanteil θ^κ kann das im Folgenden verwendete pseudo-chemische Potential $\tilde{\mu}^\kappa$ dieses Oberflächensegments abgeleitet werden [44]:

$$\tilde{\mu}^\kappa = \mu^\kappa - k_B T \ln \theta^\kappa \quad (4.31)$$

Der Oberflächensegmentanteil θ^κ errechnet sich dabei aus der Beziehung

$$\theta^\kappa = \frac{\sum_{i=1}^N N_i n_i^\kappa}{\sum_{\eta=1}^K \sum_{i=1}^N N_i n_i^\eta}, \quad (4.32)$$

wobei N_i die Anzahl der Moleküle i im Gemisch ist und n_i^κ für die Anzahl der Oberflächensegmente vom Typ κ auf der Oberfläche des Moleküls i steht.

Basierend auf dem COSMO-RS-Modell können sowohl die pseudo-chemischen Potentiale $\tilde{\mu}^\kappa$ entsprechend Gleichung (4.31) aller zum Molekül i zählenden Oberflächensegmente κ im betrachteten Gemisch als auch die analog definierten pseudo-chemischen Potentiale $\tilde{\mu}_i^\kappa$ dieser Oberflächensegmente im Reinstoff i und die pseudo-chemischen Potentiale $\tilde{\mu}_\kappa^\kappa$ dieser Oberflächensegmente in einer fiktiven, jeweils nur aus Oberflächensegmenten vom Typ κ bestehenden Mischung berechnet werden. Daraus resultieren, wie Klamt et al. [44] angeben, der Aktivitätskoeffizient des Oberflächensegments κ in der Mischung,

$$\gamma^\kappa = \exp\left(\frac{\tilde{\mu}^\kappa - \tilde{\mu}_\kappa^\kappa}{k_B T}\right), \quad (4.33)$$

und der Aktivitätskoeffizient des Oberflächensegments κ im Reinstoff i ,

$$\gamma_i^\kappa = \exp\left(\frac{\tilde{\mu}_i^\kappa - \tilde{\mu}_\kappa^\kappa}{k_B T}\right). \quad (4.34)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (4.31) und (4.33) folgt aus Gleichung (4.29)

$$\tilde{P}^{\kappa\eta} = \frac{\exp\left(-\frac{E^{\kappa\eta} - \tilde{\mu}_\kappa^\kappa - \tilde{\mu}_\eta^\eta}{k_B T}\right) \theta^\kappa \gamma^\kappa \theta^\eta \gamma^\eta}{\Xi}. \quad (4.35)$$

Da das pseudo-chemische Potential $\tilde{\mu}_\kappa^\kappa$ eines beliebigen Oberflächensegments κ in der reinen Mischung dieser Oberflächensegmente nach einer Arbeit von Klant et al. [44] entsprechend der Gleichung

$$\tilde{\mu}_\kappa^\kappa = \frac{1}{2} E^{\kappa\kappa} \quad (4.36)$$

identisch mit der Hälfte des Wechselwirkungsenergie eines Oberflächenpaars $\kappa-\kappa$ ist, ergibt sich aus Gleichung (4.35)

$$\begin{aligned} \tilde{P}^{\kappa\eta} &= \frac{\exp\left(-\frac{E^{\kappa\eta} - \frac{1}{2}(E^{\kappa\kappa} + E^{\eta\eta})}{k_B T}\right) \theta^\kappa \gamma^\kappa \theta^\eta \gamma^\eta}{\Xi} \\ &= \frac{\exp\left(-\frac{E_r^{\kappa\eta}}{k_B T}\right) \theta^\kappa \gamma^\kappa \theta^\eta \gamma^\eta}{\Xi}. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein ausgewähltes Oberflächensegment vom Typ κ in Wechselwirkung mit einem Oberflächensegment vom Typ η steht, folgt damit zu

$$P^{\kappa\eta} = \frac{\tilde{P}^{\kappa\eta}}{\sum_{\chi=1}^K \tilde{P}^{\kappa\chi}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_r^{\kappa\eta}}{k_B T}\right) \theta^\eta \gamma^\eta}{\sum_{\chi=1}^K \exp\left(-\frac{E_r^{\kappa\chi}}{k_B T}\right) \theta^\chi \gamma^\chi}. \quad (4.38)$$

Mit Hilfe der von Klant et al. [44] hergeleiteten impliziten Gleichung

$$\frac{1}{\gamma^\kappa} = \sum_{\xi=1}^K \exp\left(-\frac{E^{\kappa\xi} - \frac{1}{2}(E^{\xi\xi} + E^{\kappa\kappa})}{k_B T}\right) \theta^\xi \gamma^\xi \quad (4.39)$$

kann dieser Ausdruck zu

$$P^{\kappa\eta} = \exp\left(-\frac{E_r^{\kappa\eta}}{k_B T}\right) \theta^\eta \gamma^\eta \gamma^\kappa \quad (4.40)$$

vereinfacht werden. Um diese Gleichung weiter umformen zu können, muss zunächst der Oberflächensegmentanteil etwas genauer betrachtet werden. Wenn alle Oberflächensegmente eines Moleküls als voneinander unterscheidbar betrachtet werden und keines der Oberflächensegmente eines Molekültyps in einem Molekül eines anderen Typs vorhanden ist, vereinfacht sich die Definition des Oberflächensegmentanteils für ein dem Molekül j zugehöriges Oberflächensegment κ aus Gleichung (4.32) zu

$$\theta^\kappa = \theta^{\kappa \in j} = \frac{N_j}{\sum_{i=1}^N N_i n_i}, \quad (4.41)$$

wobei n_i die Anzahl der Oberflächensegmente im Molekül i bezeichnet. Da allen Oberflächensegmenten κ die effektive Kontaktfläche $a_{\text{eff}} = A^\kappa$ zugerechnet wird, besteht folgender Zusammenhang zwischen der Oberfläche A_i des Moleküls i und der Anzahl der Oberflächensegmente im Molekül i :

$$A_i = n_i a_{\text{eff}} \quad (4.42)$$

Einsetzen dieser Gleichung in Gleichung (4.41) führt unter Beachtung der Definition des Molanteils zu

$$\theta^\kappa = \theta^{\kappa \in j} = \frac{x_j a_{\text{eff}}}{\sum_{i=1}^N x_i A_i} = \frac{x_j a_{\text{eff}}}{A} = \frac{x_j A^\kappa}{A}. \quad (4.43)$$

Somit ist der Oberflächensegmentanteil gleichzeitig ein Oberflächenanteil. Damit folgt aus Gleichung (4.40) unter Beachtung von Gleichung (4.43) für die Wahrscheinlichkeit, dass ein ausgewähltes Oberflächensegment vom Typ κ in Wechselwirkung mit einem Oberflächensegment vom Typ $\eta \in j$ steht,

$$P^{\kappa\eta} = \exp\left(-\frac{E_r^{\kappa\eta}}{k_B T}\right) \frac{x_j A^\eta}{A} \gamma^\eta \gamma^\kappa. \quad (4.44)$$

Die Wahrscheinlichkeit eines Kontakts eines ausgewählten Oberflächensegments vom Typ κ mit einem beliebigen Oberflächensegment eines Moleküls vom Typ j ergibt sich damit aus der Summation der Wahrscheinlichkeiten aus Gleichung (4.44) über alle Oberflächensegmente des Moleküls j :

$$P^{\kappa j} = \sum_{\eta \in j} \exp\left(-\frac{E_r^{\kappa\eta}}{k_B T}\right) \frac{x_j A^\eta}{A} \gamma^\eta \gamma^\kappa \quad (4.45)$$

Ist jedes Oberflächensegment κ des Moleküls i genau einmal auf der Oberfläche von i , jedoch auf der Oberfläche keines anderen Moleküls vertreten, so

ergibt sich für die Wahrscheinlichkeit P_{ij} , dass sich neben dem ausgewählten Molekül der Sorte i ein Molekül der Sorte j befindet, folgender Ausdruck:

$$P_{ij} = \sum_{\kappa \in i} \frac{A^\kappa}{A_i} P^{\kappa j} = \frac{x_j \sum_{\kappa \in i} \sum_{\eta \in j} A^\kappa A^\eta \gamma^\kappa \gamma^\eta \exp\left(-\frac{E_r^{\kappa\eta}}{k_B T}\right)}{A_i \bar{A}} \quad (4.46)$$

Diese Gleichung wird von Eckert [18] in etwas anderer Form angegeben. Bei der Verwendung jener Gleichung ist zu beachten, dass dort eine andere Definition der Aktivitätskoeffizienten der Oberflächensegmente verwendet wird ($\ln \gamma^\kappa = \frac{\bar{\mu}^\kappa}{RT}$ anstelle der Formulierung aus Gleichung (4.33)).

Es sei weiterhin darauf hingewiesen, dass die Wahrscheinlichkeiten der Kontakte eines ausgewählten Moleküls vom Typ i mit allen im Gemisch vorhandenen Molekültypen folgende Summationsbedingung erfüllen:

$$\sum_{k=1}^N P_{ik} = 1 \quad \forall i \quad (4.47)$$

Entsprechend gilt für die Kontaktwahrscheinlichkeiten $P^{\kappa\eta}$ die Summationsbedingung

$$\sum_{\eta=1}^K P^{\kappa\eta} = 1 \quad \forall \kappa. \quad (4.48)$$

Chemische Reaktionen

In diesem Abschnitt wird gezeigt, dass chemische Reaktionen zwischen verschiedenen Stoffen bei Verwendung von COSMO-RS als Reaktion von Oberflächensegmenten interpretiert werden können.

Allgemein gilt für das Reaktionsgleichgewicht in einem Stoffsystem mit N an der Reaktion teilnehmenden Stoffen i analog zu Abschnitt 4.2 folgende Bedingung:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i = 0 \quad (4.49)$$

Dabei sind ν_i die stöchiometrischen Koeffizienten der Komponenten i . Sie nehmen für Produkte positive, für Edukte hingegen negative Werte an. Aufbauend auf den in Anhang C.4 dargelegten Grundlagen des COSMO-RS-Modells bezüglich der Berechnung des chemischen Potentials ergibt sich daraus folgende Gleichgewichtsbedingung:

$$\ln K_a(T) = - \sum_{i=1}^N \nu_i \frac{\mu_i^0}{RT} = \sum_{i=1}^N \nu_i \ln (x_i \gamma_i^{\text{comb}} \gamma_i^{\text{res}}) \quad (4.50)$$

Mit den residuellen Aktivitätskoeffizienten der Komponenten i [44]

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = \sum_{\eta=1}^{K_i} n_i^\eta (\ln \gamma^\eta - \ln \gamma_i^\eta) \quad (4.51)$$

resultiert hieraus folgender Zusammenhang für das Reaktionsgleichgewicht:

$$K_a = \prod_{i=1}^N \left(x_i \gamma_i^{\text{comb}} \prod_{\eta \in i} \left(\frac{\gamma^\eta}{\gamma_i^\eta} \right)^{n_i^\eta} \right)^{\nu_i} \quad (4.52)$$

Unter der Annahme, dass jedem der an der Reaktion beteiligten Stoffe ein Oberflächensegment η_i zugeordnet werden kann, welches das reaktive Zentrum des Moleküls darstellt, bietet es sich an, den Molanteil der Komponente i durch den Oberflächenanteil des entsprechenden reaktiven Zentrums entsprechend Gleichung (4.43) auszudrücken:

$$x_i = \theta^{\eta_i} \cdot \frac{\bar{A}}{A^{\eta_i}} \quad (4.53)$$

Wenn weiterhin angenommen wird, dass alle Oberflächensegmente eines Moleküls unterscheidbar sind ($n_i^\kappa = 1 \forall i, \kappa$), lässt sich Gleichung (4.52) für das Reaktionsgleichgewicht damit wie folgt darstellen:

$$K_a = \prod_{i=1}^N \left(\theta^{\eta_i} \frac{\gamma^{\eta_i}}{\gamma_i^{\eta_i}} \frac{\bar{A}}{A^{\eta_i}} \gamma_i^{\text{comb}} \prod_{\substack{\eta \in i \\ \eta \neq \eta_i}} \left(\frac{\gamma^\eta}{\gamma_i^\eta} \right)^{n_i^\eta} \right)^{\nu_i} \quad (4.54)$$

Für das Beispiel einer abstrahierten Veresterungsreaktion



ergibt sich mit diesem Vorgehen die folgende Bedingung für das Reaktionsgleichgewicht:

$$K_a = \frac{\theta^{\eta_C} \frac{\gamma^{\eta_C}}{\gamma_C} \theta^{\eta_D} \frac{\gamma^{\eta_D}}{\gamma_D} A^{\eta_A} A^{\eta_B} \gamma_C^{\text{comb}} \gamma_D^{\text{comb}}}{\theta^{\eta_A} \frac{\gamma^{\eta_A}}{\gamma_A} \theta^{\eta_B} \frac{\gamma^{\eta_B}}{\gamma_B} A^{\eta_C} A^{\eta_D} \gamma_A^{\text{comb}} \gamma_B^{\text{comb}}} \cdot \frac{\prod_{\eta \in C, \eta \neq \eta_C} \left(\frac{\gamma^\eta}{\gamma_C} \right) \cdot \prod_{\eta \in D, \eta \neq \eta_D} \left(\frac{\gamma^\eta}{\gamma_D} \right)}{\prod_{\eta \in A, \eta \neq \eta_A} \left(\frac{\gamma^\eta}{\gamma_A} \right) \cdot \prod_{\eta \in B, \eta \neq \eta_B} \left(\frac{\gamma^\eta}{\gamma_B} \right)} \quad (4.55)$$

Gleichung (4.54) bzw. das Beispiel aus Gleichung (4.55) machen deutlich, dass die Reaktion als Reaktion zwischen den Oberflächensegmenten η_i bzw. η_A , η_B , η_C und η_D angesehen werden kann. Dabei wäre es jedoch nicht richtig, nur den Einfluss der Oberflächensegmente zu berücksichtigen, die Teil des reaktiven Zentrums sind. Vielmehr spielt es eine Rolle, dass sich die Wechselwirkungen zwischen den nicht direkt reagierenden Oberflächensegmenten und ihrer Umgebung infolge der Reaktion ebenfalls verändern. Dies verdeutlicht die Tatsache, dass die Aktivitätskoeffizienten der Oberflächensegmente, die nicht Teil der reaktiven Zentren sind, ebenfalls in die Formulierung des Reaktionsgleichgewichts entsprechend der Gleichungen (4.54) bzw. (4.55) eingehen.

Da die Aktivitätskoeffizienten γ_i^η der Oberflächensegmente η im Reinstoff i nur von der Temperatur, nicht jedoch von der Zusammensetzung abhängig sind, können sie mit der Reaktionsgleichgewichtskonstante K_a zusammengefasst werden. Weiterhin sind die Flächen A^{η_i} der Oberflächensegmente η_i in den Komponenten i zusammensetzungs- und temperaturunabhängig. Damit können sie ebenfalls mit der Reaktionsgleichgewichtskonstante K_a zusammengefasst werden. Infolge dessen kann die Reaktionsgleichgewichtskonstante

$$K_a^*(T) = K_a(T) \frac{A^{\eta_C} A^{\eta_D}}{A^{\eta_A} A^{\eta_B}} \frac{\left(\prod_{\eta \in C} \gamma_C^\eta \right) \left(\prod_{\eta \in D} \gamma_D^\eta \right)}{\left(\prod_{\eta \in A} \gamma_A^\eta \right) \left(\prod_{\eta \in B} \gamma_B^\eta \right)} \quad (4.56)$$

definiert werden. Damit lässt sich das Reaktionsgleichgewicht folgendermaßen beschreiben:

$$K_a^* = \frac{\theta^{\eta_C} \gamma^{\eta_C} \theta^{\eta_D} \gamma^{\eta_D} \gamma_C^{\text{comb}} \gamma_D^{\text{comb}}}{\theta^{\eta_A} \gamma^{\eta_A} \theta^{\eta_B} \gamma^{\eta_B} \gamma_A^{\text{comb}} \gamma_B^{\text{comb}}} \frac{\prod_{\eta \in C, \eta \neq \eta_C} (\gamma^\eta) \cdot \prod_{\eta \in D, \eta \neq \eta_D} (\gamma^\eta)}{\prod_{\eta \in A, \eta \neq \eta_A} (\gamma^\eta) \cdot \prod_{\eta \in B, \eta \neq \eta_B} (\gamma^\eta)} \quad (4.57)$$

Die Kinetik der abstrahierten Veresterungsreaktion aus Reaktionsgleichung (XVII) kann demnach mit Hilfe des folgenden Ansatzes thermodynamisch konsistent modelliert werden:

$$r^{\text{ges}} = k_{\text{hin}}^*(T, x_{\text{Kat}}) \cdot \theta^{\eta_A} \gamma^{\eta_A} \theta^{\eta_B} \gamma^{\eta_B} \gamma_A^{\text{comb}} \gamma_B^{\text{comb}} \left(\prod_{\substack{\eta \in A \\ \eta \neq \eta_A}} \gamma^\eta \right) \left(\prod_{\substack{\eta \in B \\ \eta \neq \eta_B}} \gamma^\eta \right) \\ - \frac{k_{\text{hin}}^*(T, x_{\text{Kat}})}{K_a^*(T)} \cdot \theta^{\eta_C} \gamma^{\eta_C} \theta^{\eta_D} \gamma^{\eta_D} \gamma_C^{\text{comb}} \gamma_D^{\text{comb}} \left(\prod_{\substack{\eta \in C \\ \eta \neq \eta_C}} \gamma^\eta \right) \left(\prod_{\substack{\eta \in D \\ \eta \neq \eta_D}} \gamma^\eta \right) \quad (4.58)$$

Unter Beachtung des sich aus Gleichung (4.37) ergebenden Zusammenhangs

$$\theta^{\eta_A} \gamma^{\eta_A} \theta^{\eta_B} \gamma^{\eta_B} = \tilde{P}^{\eta_A \eta_B} \cdot \exp\left(\frac{E_r^{\eta_A \eta_B}}{k_B T}\right) \cdot \Xi \quad (4.59)$$

und des entsprechenden Ausdrucks für $\theta^{\eta_C} \gamma^{\eta_C} \theta^{\eta_D} \gamma^{\eta_D}$ kann der reaktionskinetische Ansatz aus Gleichung (4.58) folgendermaßen umformuliert werden:

$$r^{\text{ges}} = k_{\text{hin}}^*(T, x_{\text{Kat}}) \cdot \tilde{P}^{\eta_A \eta_B} \cdot \exp\left(\frac{E_r^{\eta_A \eta_B}}{k_B T}\right) \cdot \Xi \cdot \gamma_A^{\text{comb}} \gamma_B^{\text{comb}} \\ \cdot \left(\prod_{\substack{\eta \in A \\ \eta \neq \eta_A}} \gamma^\eta \right) \left(\prod_{\substack{\eta \in B \\ \eta \neq \eta_B}} \gamma^\eta \right) \\ - \frac{k_{\text{hin}}^*(T, x_{\text{Kat}})}{K_a^*(T)} \cdot \tilde{P}^{\eta_C \eta_D} \cdot \exp\left(\frac{E_r^{\eta_C \eta_D}}{k_B T}\right) \cdot \Xi \cdot \gamma_C^{\text{comb}} \gamma_D^{\text{comb}} \\ \cdot \left(\prod_{\substack{\eta \in C \\ \eta \neq \eta_C}} \gamma^\eta \right) \left(\prod_{\substack{\eta \in D \\ \eta \neq \eta_D}} \gamma^\eta \right) \quad (4.60)$$

Da die Wechselwirkungsenergien zwischen den Oberflächensegmenten lediglich von der Temperatur abhängig sind, können die Terme $\exp\left(\frac{E_r^{\eta_A \eta_B}}{k_B T}\right)$ und $\exp\left(\frac{E_r^{\eta_C \eta_D}}{k_B T}\right)$ formal mit den Stoßfaktoren der Hin- bzw. der Rückreaktion

zusammengefasst werden:

$$r^{\text{ges}} = \tilde{k}_{\text{hin}}(T, x_{\text{Kat}}) \cdot \tilde{P}^{\eta_A \eta_B} \cdot \Xi \cdot \gamma_A^{\text{comb}} \gamma_B^{\text{comb}} \left(\prod_{\substack{\eta \in A \\ \eta \neq \eta_A}} \gamma^\eta \right) \left(\prod_{\substack{\eta \in B \\ \eta \neq \eta_B}} \gamma^\eta \right) \\ - \frac{\tilde{k}_{\text{hin}}(T, x_{\text{Kat}})}{\tilde{K}_a(T)} \cdot \tilde{P}^{\eta_C \eta_D} \cdot \Xi \cdot \gamma_C^{\text{comb}} \gamma_D^{\text{comb}} \left(\prod_{\substack{\eta \in C \\ \eta \neq \eta_C}} \gamma^\eta \right) \left(\prod_{\substack{\eta \in D \\ \eta \neq \eta_D}} \gamma^\eta \right) \quad (4.61)$$

Somit sind die Kontaktwahrscheinlichkeiten der reaktiven Zentren in dem reaktionskinetischen Ansatz an die Stelle ihrer Aktivitäten getreten. Insofern stellt der reaktionskinetische Ansatz entsprechend Gleichung (4.61) einen auf Kontaktwahrscheinlichkeiten beruhenden Ansatz dar. Das bedeutet, dass mit COSMO-RS modellierte Reaktionskinetiken als Reaktionen zwischen Oberflächensegmenten interpretiert werden können, ohne dass grundlegende thermodynamische Zusammenhänge Widerspruch erfahren. Damit gelingt es, den reaktionskinetischen Ansatz mit Hilfe von Kontaktwahrscheinlichkeiten anschaulicher zu interpretieren als mit Hilfe eines in Aktivitäten formulierten Stoßansatzes.

Es sei darauf hingewiesen, dass sich mit Hilfe der in Abschnitt 4.4.3 vorgestellten Summation über mehrere Oberflächensegmente ausgehend von benachbarten elementaren Oberflächensegmenten mit ähnlicher Oberflächensladungsdichte im Prinzip beliebige größere Oberflächensegmente näherungsweise konstruieren lassen, die ebenfalls als reaktives Zentrum interpretiert werden können.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein weiteres reaktionskinetisches Modell erprobt, das eine Vereinfachung des thermodynamisch konsistenten, auf Kontaktwahrscheinlichkeiten beruhenden Ansatzes aus Gleichung (4.61) darstellt. Dabei werden die Aktivitätskoeffizienten γ^η der nicht zu einem reaktiven Zentrum gehörigen Oberflächensegmente und die kombinatorischen Anteile der Aktivitätskoeffizienten γ_i^{comb} aller Stoffe i sowie Ξ während des Verlaufs der Reaktion als konstant angenommen. Mit diesen Vereinfachungen ergibt sich aus Gleichung (4.61) folgender Ansatz, der im Weiteren als vereinfachter

reaktionskinetischer Ansatz beruhend auf COSMO-RS bezeichnet wird:

$$r^{\text{ges}} = k_{\text{hin}}^{\Delta}(T, x_{\text{Kat}}) \left(\tilde{P}^{\eta_{\text{A}}\eta_{\text{B}}} - \frac{1}{K_a^{\Delta}(T)} \tilde{P}^{\eta_{\text{C}}\eta_{\text{D}}} \right) \quad (4.62)$$

Kapitel 5

Experimente zum Reaktions- und Phasengleichgewicht

5.1 Reaktionsgleichgewicht

Das Reaktionsgleichgewicht der Veresterungsreaktion wurde bei 80 °C, 100 °C und 120 °C über einen weiten Konzentrationsbereich einschließlich der Mischungslücke experimentell untersucht. Die Mehrzahl der entsprechenden Experimente wurde in dem in Abschnitt 3.2 vorgestellten Batch-Reaktor mit Online-Gaschromatographie durchgeführt. Ein kleinerer Teil der experimentellen Ergebnisse zum Reaktionsgleichgewicht in der homogenen Flüssigphase wurde aus reaktionskinetischen Experimenten im Batch-Reaktor mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (siehe Abschnitt 3.3) gewonnen. Die Abbildungen 5.1 bis 5.3 zeigen die experimentellen Ergebnisse im Überblick. Die diesen Abbildungen zugrunde liegenden Messergebnisse sind in Anhang D.1 tabelliert. Es sei darauf hingewiesen, dass die im Zusammenhang mit der heterogen katalysierten Veresterung festgestellte Bildung der Nebenprodukte *n*-Buten und Di-*n*-Butylether [36] im Rahmen dieser Arbeit nicht beobachtet wurde.

Die Ergebnisse zum Reaktionsgleichgewicht in der homogenen Flüssigphase zeigen, dass die Pseudo-Gleichgewichtskonstante K_x konzentrationsabhängig ist: Im Bereich hoher Molanteile an Butanol treten die kleinsten Werte von K_x auf. Entlang der Kanten der Dreiecksdiagramme sind deutliche Tendenzen erkennbar. So nimmt K_x entlang der Kante von Butanol zu Wasser hin bei allen drei Temperaturen zu. Entlang den Kanten von Butanol zu Essigsäure und von Butanol zu Butylacetat nimmt K_x zunächst zu, fällt zu den Reinstoffen Essigsäure bzw. Butylacetat hin jedoch wieder ab. Entlang der Kante von Essigsäure zu Wasser ist K_x über einen weiten Bereich nahezu unverändert. Im Bereich der Mischungslücke, also im Bereich hoher Wasserkonzentrationen, steigt K_x jedoch an. Entlang der Kante von Butylacetat zu Essigsäure ist das Ergebnis uneinheitlich, was an der Streuung der

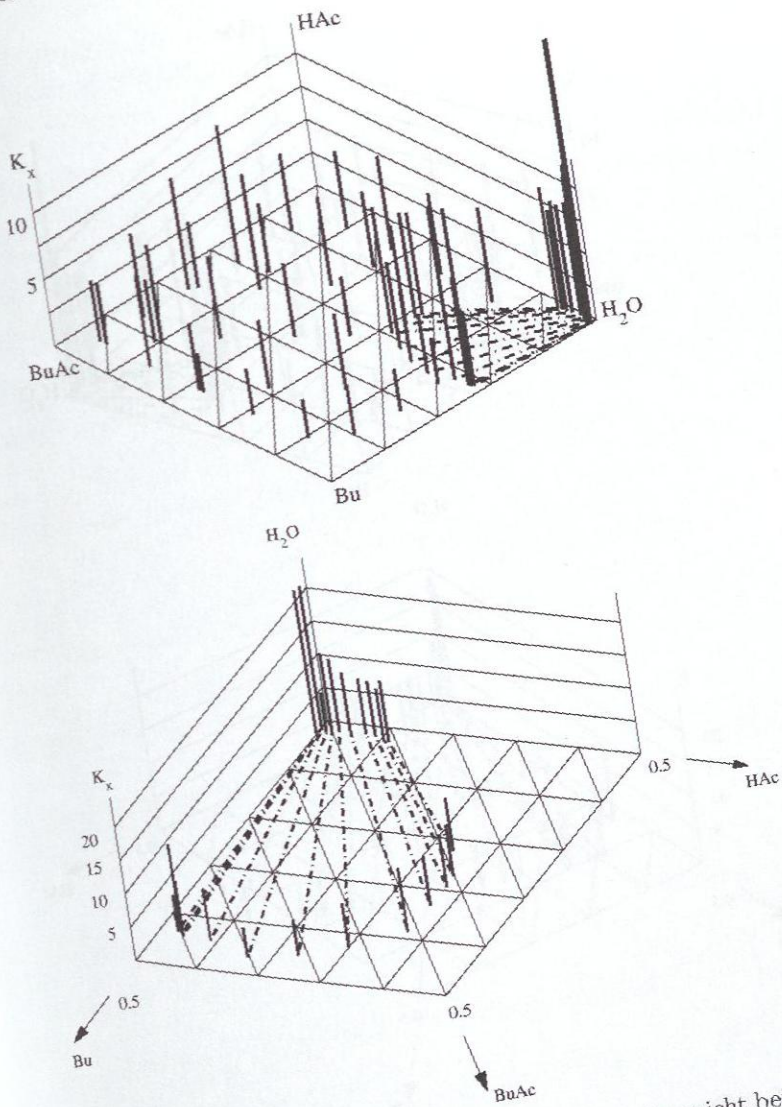


Abb. 5.1: Experimentell bestimmtes Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C.
Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

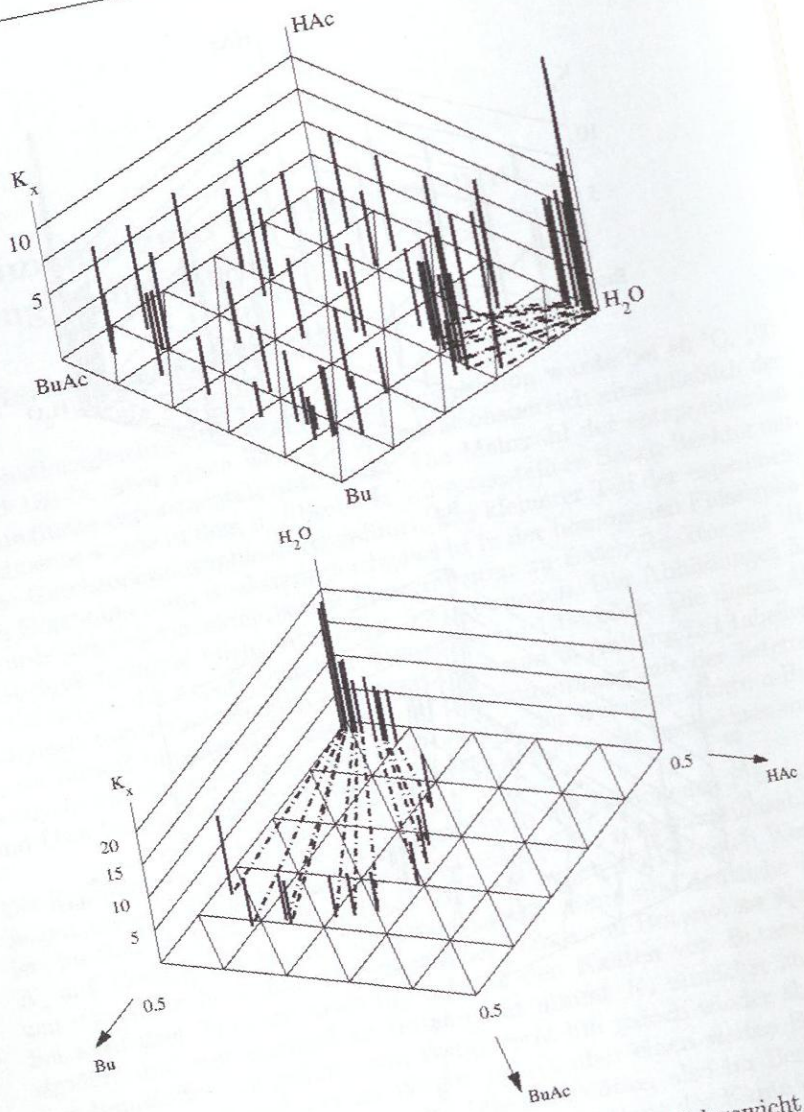


Abb. 5.2: Experimentell bestimmtes Reaktionsgleichgewicht bei 10 °C. Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

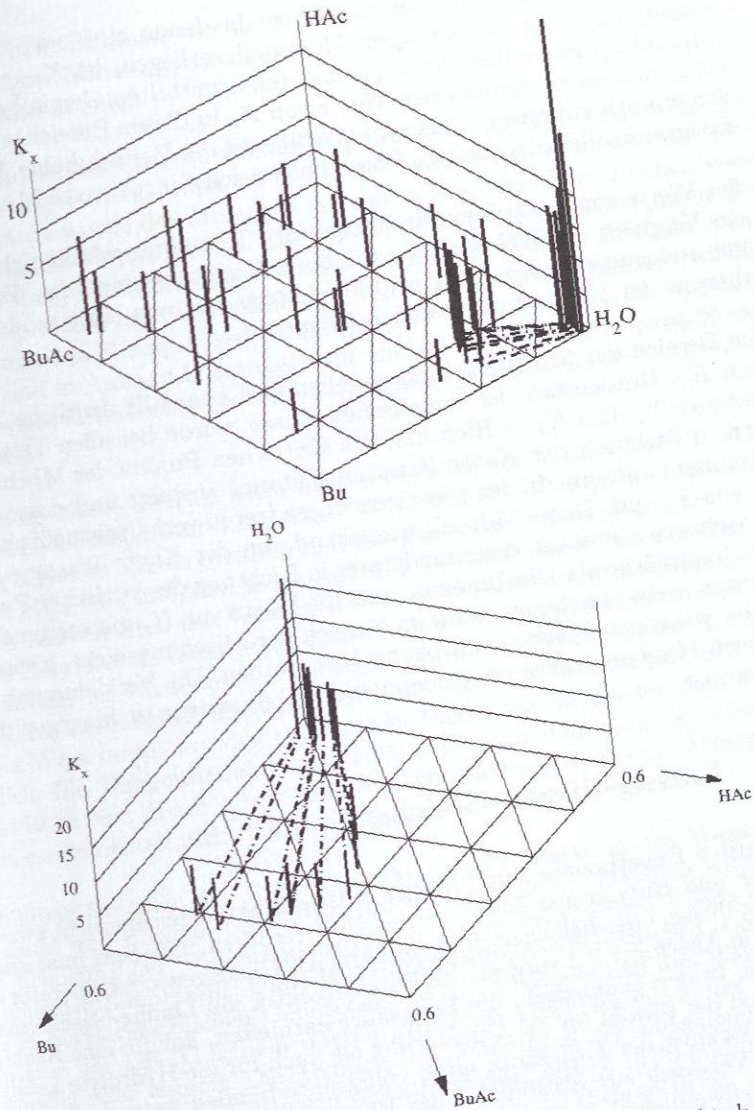


Abb. 5.3: Experimentell bestimmtes Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C. Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

Messwerte liegen dürfte: In Bereichen, in denen eine oder mehrere Komponenten mit relativ niedrigem Molanteil vorliegen, ist K_x verhältnismäßig empfindlich gegenüber der experimentell ermittelten Gemischzusammensetzung, so dass die gemessenen Werte von K_x in diesen Bereichen relativ große Streuungen aufweisen. Beispiele hierfür sind der Bereich hoher Molanteile an Essigsäure oder die wässrige Phase im Bereich der reaktiven Mischungslücke.

Die Werte von K_x weisen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit auf. Wie ein Vergleich der Abbildungen 5.1 bis 5.3 zeigt, nehmen die Werte von K_x mit steigender Temperatur im Mittel etwas ab, was einer moderaten Exothermie der Veresterungsreaktion entspricht.

Im Bereich der Mischungslücke ergeben sich ebenfalls deutliche Tendenzen von K_x . Hinsichtlich der organischen Phase wurde bei allen Temperaturen festgestellt, dass K_x in Richtung des Kritischen Punkts der Mischungslücke und in Richtung der Kante Wasser - Butanol ansteigt und dazwischen ein Minimum aufweist. In der wässrigen Phase treten verhältnismäßig hohe Werte von K_x auf. Dabei fällt K_x ausgehend von der Kante Wasser - Butanol zunächst relativ stark, dann moderater in Richtung des kritischen Punkts der Mischungslücke ab. Die Tendenz, dass die Werte von K_x mit steigender Temperatur leicht abnehmen, kann im Bereich der Mischungslücke, insbesondere in der wässrigen Phase, nicht beobachtet werden. Die Verkleinerung der reaktiven Mischungslücke mit zunehmender Temperatur ist hingegen deutlich erkennbar.

5.2 Flüssig-flüssig-Gleichgewicht

Es wurden Experimente zum binären Flüssig-flüssig-Gleichgewicht zwischen Wasser und Butylacetat sowie zu den drei ternären und dem quaternären Flüssig-flüssig-Gleichgewicht durchgeführt. Als Gleichgewichtsapparatur diente der in Abschnitt 3.2 vorgestellte Batch-Reaktor mit Online-Gaschromatographie. In den Gemischen, die Essigsäure enthielten, konnte eine Reaktion aufgrund der sowohl für die Veresterung als auch für die Hydrolyse katalytischen Wirkung der Essigsäure nicht völlig unterbunden werden. Angesichts der im Vergleich zur Einstellung des Phasengleichgewichts geringen Reaktionsgeschwindigkeit handelt es sich bei den Messergebnissen dennoch um Flüssig-flüssig-Gleichgewichte. Der Molanteil des bei der Reaktion gebildeten

Butylacetats bzw. Butanols war dabei zudem so gering, dass die Messergebnisse als eine gute Näherung der tatsächlichen ternären Phasengleichgewichte erachtet werden können.

Die Präsentation der experimentellen Ergebnisse erfolgt hier graphisch. Bei der Darstellung der Ergebnisse zu den essigsäurehaltigen Systemen mit ternärer Einwaage wurde der Molanteil der durch Reaktion entstandenen vierten Komponente vernachlässigt. Die jeweils resultierenden Näherungen der ternären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte werden im Folgenden als Flüssig-flüssig-Gleichgewichte im entsprechenden Pseudo-Ternärsystem bezeichnet. Die Messdaten zu den Flüssig-flüssig-Gleichgewichten fernab des Reaktionsgleichgewichts sind in Anhang D.2 angegeben, und die Daten zum Flüssig-flüssig-Gleichgewicht mit überlagertem Reaktionsgleichgewicht sind Anhang D.1 zu entnehmen.

Das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht im Binärsystem aus Wasser und Butylacetat wurde bei Temperaturen zwischen 75 °C und 130 °C gemessen (siehe Abbildung 5.4). Die Messergebnisse in der organischen Phase sind Schwankungen von etwa 0.02 mol/mol unterworfen. Diese sind darauf zurückzuführen, dass der Massenanteil des Wassers in diesen Proben verhältnismäßig gering, der des Butylacetats hingegen groß ist. Somit ist die gaschromatographische Bestimmung des Wassergehalts wie in Abschnitt 3.2.2 erläutert nur mit etwas niedrigerer Genauigkeit möglich. Dennoch zeigen die Messungen die Zunahme des Wasseranteils in der organischen Phase mit steigender Temperatur deutlich. Die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der wässrigen Phase ist in dem diskutierten Temperaturbereich angesichts der Messgenauigkeit experimentell nicht nachweisbar.

Abbildung 5.5 zeigt die Mischungslücke im Ternärsystem aus Wasser, Butylacetat und Butanol bei 80 °C, 100 °C und 120 °C. Deutlich sichtbar ist die Erhöhung der Wasserkonzentration in der organischen Phase mit zunehmender Temperatur. Diese fällt in butanolreichen Gemischen stärker aus als in butylacetatreichen Gemischen, da das Binärgemisch aus Wasser und Butanol bei 120 °C seinem oberen kritischen Entmischungspunkt verhältnismäßig nahe kommt. Die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der wässrigen Phase ist dagegen verhältnismäßig gering. In Abbildung 5.5 ist diesbezüglich lediglich erkennbar, dass der Anteil an Butanol in der wässrigen Phase bei 120 °C, also nahe der oberen kritischen Entmischungstemperatur

(etwa 125 °C [22]), bei mehreren Molprozent liegt.

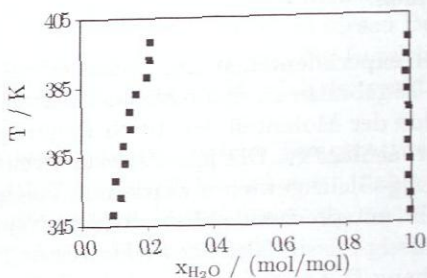


Abb. 5.4: Experimentell bestimmtes Flüssig-flüssig-Gleichgewicht im Binärsystem Wasser – Butylacetat.

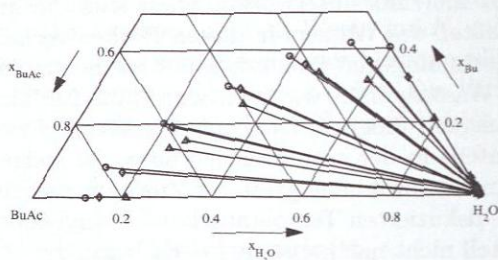


Abb. 5.5: Experimentell bestimmtes Flüssig-flüssig-Gleichgewicht im Ternärsystem Wasser–Butylacetat–Butanol. \circ - 80 °C, \diamond - 100 °C, \triangle - 120 °C. Konzentrationsangaben in mol/mol.

Die Mischungslücke im Pseudo-Ternärsystem aus Wasser, Butylacetat und Essigsäure ist in Abbildung 5.6 für Temperaturen von 80 °C, 100 °C und 120 °C dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Wasseranteils in der organischen Phase ist auch hier deutlich sichtbar. Die Temperaturabhängigkeit

der Zusammensetzung in der wässrigen Phase hingegen ist weniger stark ausgeprägt und nur aus den experimentellen Daten zu Gemischen mit verhältnismäßig hohen Essigsäureanteilen zu erkennen.

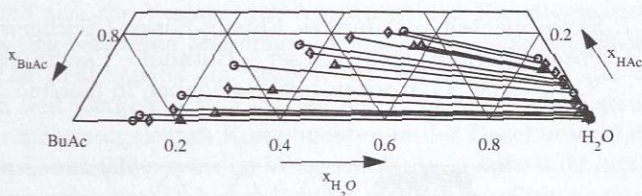


Abb. 5.6: Experimentell bestimmtes Flüssig-flüssig-Gleichgewicht im Pseudo-Ternärsystem Wasser – Butylacetat – Essigsäure. o - 80 °C, \diamond - 100 °C, \triangle - 120 °C. Konzentrationsangaben in mol/mol.

Wie Abbildung 5.7 zeigt, ist die Mischungslücke im Pseudo-Ternärsystem aus Wasser, Butanol und Essigsäure wesentlich kleiner als die anderen zuvor diskutierten Mischungslücken. Insbesondere bewirken schon verhältnismäßig geringe Essigsäureanteile eine deutliche Zunahme der gegenseitigen Löslichkeit von Butanol und Wasser. Bei 120 °C gelang es angesichts der Nähe zum oberen kritischen Entmischungspunkt des Binärsystems aus Wasser und Butanol nicht, ein pseudo-ternäres Flüssig-flüssig-Gleichgewicht zu untersuchen.

Abbildung 5.8 stellt die schon im vorherigen Abschnitt zum Reaktionsgleichgewicht vorgestellten Flüssig-flüssig-Gleichgewichte in einem Diagramm dar. Die Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung der organischen Phase ist deutlich. Insbesondere ist auch der zunehmende Einfluss des oberen kritischen Entmischungspunkts des Binärsystems Wasser - Butanol in Richtung der Kante Wasser – Butanol im Diagramm erkennbar. Die Lage der Mischungslücke und der Konoden betont ebenfalls die Wirkung der Essigsäure als Lösungsvermittler.

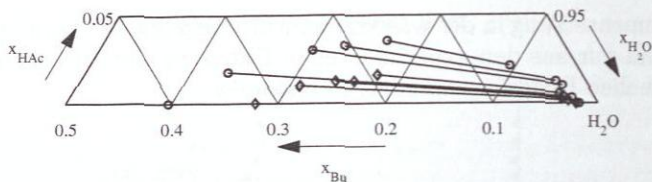


Abb. 5.7: Experimentell bestimmtes Flüssig-flüssig-Gleichgewicht im Pseudo-Ternärsystem Wasser – Butanol – Essigsäure. \circ - 80 °C, \diamond - 100 °C. Konzentrationsangaben in mol/mol.

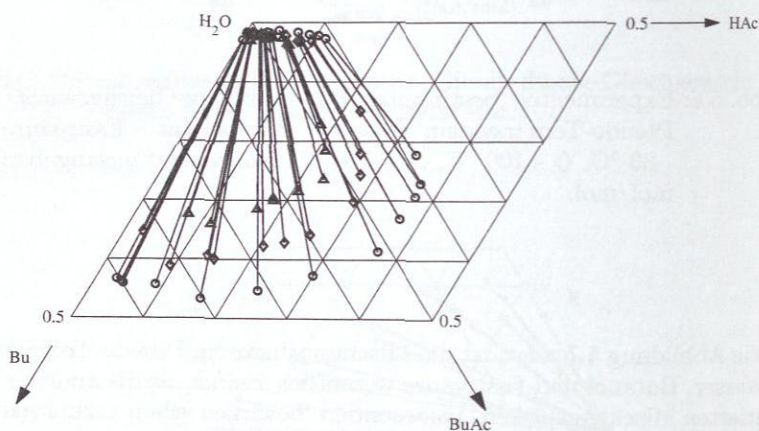


Abb. 5.8: Experimentell bestimmtes Flüssig-flüssig-Gleichgewicht mit überlagertem Reaktionsgleichgewicht im Quaternärsystem Wasser – Butylacetat – Butanol – Essigsäure. \circ - 80 °C, \diamond - 100 °C, \triangle - 120 °C. Konzentrationsangaben in mol/mol.

5.3 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht

Im Rahmen der Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit erwies es sich als sinnvoll, einige binäre, ternäre und quaternäre Messungen von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in reaktiven Systemen durchzuführen. Diese Messungen wurden in einer dafür eigentlich nicht prädestinierten Umlaufappa-

ratur vorgenommen (vgl. Abschnitt 3.4). Aufgrund der Rezirkulation des Gemischs und der damit verbundenen längeren Verweilzeit konnte eine Reaktion bei diesen Messungen nicht vollständig vermieden werden, so dass keine echten binären und ternären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte gemessen werden konnten. Da die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch im Vergleich zur Zeit, die für die Einstellung des Phasengleichgewichts benötigt wird, gering ist und sich die Vorlage der Apparatur auf Raumtemperatur befand, handelt es sich bei diesen Messungen dennoch um Phasengleichgewichtsmessungen. Die Reaktion ist im Verlauf der Experimente in der Regel nicht sonderlich weit fortgeschritten. So lag der in beiden Phasen gemessene Molanteil der nicht vorgelegten Komponenten in der Regel unter 0.01 mol/mol. Nur in Ausnahmefällen wurden Wassermolanteile nahe 0.02 mol/mol in der Dampfphase gemessen. Daher stellen die hier vorgestellten quaternären Phasengleichgewichtsmessungen eine gute Näherung der entsprechenden binären bzw. ternären Phasengleichgewichte dar.

Die Experimente zu den Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten umfassten Untersuchungen ausgehend vom Binärsystem Butanol – Essigsäure bei 30 kPa, 50 kPa, 70 kPa und 90 kPa sowie ausgehend von den Ternärsystemen Wasser - Butanol - Essigsäure und Butylacetat - Butanol - Essigsäure bei 40 kPa und 70 kPa. Ergänzt wurden diese Untersuchungen durch wenige Messungen ausgehend von Gemischen im Quaternärsystem. Die Messdaten sind in Anhang D.3 angegeben.

Da der Molanteil des infolge chemischer Umsetzung entstandenen Wassers in der Gasphase bei den Experimenten ausgehend vom Binärsystem Butanol – Essigsäure unterschiedliche Werte zwischen 0.002 mol/mol und 0.02 mol/mol aufweist, wäre eine Darstellung der Messergebnisse in einem binären Siedediagramm nicht sinnvoll. Auch eine graphische Darstellung der Messergebnisse in transformierten Molanteilen erscheint aufgrund des relativ geringen Molanteils der durch Reaktion entstandenen Komponenten nicht aufschlussreich. Im Fall der Messungen bezüglich der ternären und quaternären Systeme würde eine graphische Darstellung der Messergebnisse angesichts der relativ geringen Anzahl der Messpunkte, die in verschiedenen Bereich des Zusammensetzungsraums aufgenommen wurden, ebenfalls keinen nennenswerten Erkenntnisgewinn nach sich ziehen. Aus diesen Gründen wird hier auf die graphische Wiedergabe der Messergebnisse verzichtet. Die Qualität der Messungen soll stattdessen exemplarisch an Hand des Vergleichs der

experimentellen Daten, die eine Näherung des binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts Butanol – Essigsäure darstellen, mit einer Vorhersage basierend auf dem NRTL-Modell beurteilt werden. Die Parameter des hierzu verwendeten NRTL-Modells, die der Beschreibung des binären Teilsystems Butanol – Essigsäure dienen, wurden an die vorgestellten Messwerte angepasst. Die Parameter bezüglich der anderen binären Teilsysteme wurden hingegen an entsprechende Phasengleichgewichtsdaten aus der Literatur [22] angepasst. Die mit diesem Modell unter Verwendung einer Maximum-Likelihood-Methode [14] errechneten Phasengleichgewichte sind zusammen mit den experimentellen Ergebnissen in Anhang D.3 angegeben. Die Unterschiede zwischen experimentellen und vorhergesagten Phasengleichgewichten äußern sich in typischen Differenzen von etwa 1 K hinsichtlich der Temperatur und 0.01 mol/mol hinsichtlich der Zusammensetzung der Gasphase. Dies unterstreicht, dass die in der Umlaufapparatur durchgeführten Messungen in der Lage sind, ein gutes Bild von dem tatsächlichen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im reaktiven System Butanol – Essigsäure zu vermitteln. Sie erreichen jedoch angesichts der experimentellen Schwierigkeiten bzw. des für diese Art von Untersuchungen nicht prädestinierten Versuchsaufbaus erwartungsgemäß nicht die Güte, die beispielsweise mit der in [62] beschriebenen Apparatur erreichbar ist. Es erscheint plausibel, dass dieses Ergebnis auf die Messungen von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten ausgehend von den ternären und quaternären Einwaagen übertragbar ist. Da es angesichts der relativ geringen Anzahl der ausgehend von ternären und quaternären Einwaagen durchgeführten Messungen nicht sinnvoll erscheint, die Modellparameter aller binärer Teilsysteme im Hinblick auf die Beurteilung der Qualität dieser Messwerte anzupassen, erfolgt hier keine Diskussion der tatsächlichen Qualität der ausgehend von ternären und quaternären Einwaagen gemessenen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte.

Es sei angemerkt, dass die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten experimentellen Daten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im Pseudo-Ternärsystem Wasser – Butanol – Essigsäure darauf hinweisen, dass in dem wahren Ternärsystem, zu dessen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht keine Literaturdaten gefunden wurden, ein Leichtsiederazeotrop vorliegt. Darauf deuten insbesondere die in Versuch 4 bei $p = 40$ kPa und in Versuch 3 bei $p = 70$ kPa der entsprechenden Messreihen ermittelten Temperaturen hin, die unter den entsprechenden Siedetemperaturen der drei Reinstoffe Wasser, Butanol und Essigsäure bei dem jeweils vorhandenen Druck liegen.

In Anhang D.4 sind weiterhin bislang unveröffentlichte Messwerte von Kuranov [47] zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im Binärsystem aus Butylacetat und Essigsäure aufgeführt. Diese Messungen Kuranovs wurden im Rahmen des hier vorgestellten Projekts in einer Umlaufapparatur vorgenommen.

Kapitel 6

Modellierung der Phasen- und Reaktionsgleichgewichte

Die Modellierung des Phasen- und Reaktionsgleichgewichts wurde mit den G^E -Modellen NRTL und UNIQUAC, mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung und dem COSMO-RS-Modell vorgenommen.

Die Fähigkeit der Modelle zur Wiedergabe von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten wird anhand einer Auswahl experimenteller Daten beurteilt. Diese Auswahl besteht aus den in Anhang E angegebenen Datensätzen aus der Dortmunder Datenbank [22], aus den in Anhang D.4 vorgestellten Messdaten von Kuranov [47] und den in dieser Arbeit ermittelten experimentellen Daten. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten Phasengleichgewichte ausgehend von binären und ternären Vorlagen im Folgenden als binäre und ternäre bzw. pseudo-binäre und pseudo-ternäre Phasengleichgewichte bezeichnet werden. Die Beurteilung des Modells hinsichtlich der Vorhersage von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten erfolgte anhand der in Abschnitt 5.2 vorgestellten Messergebnisse und der Daten zu den binären Flüssig-flüssig-Gleichgewichten aus der Dortmunder Datenbank [22]. Diese Daten zu Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-flüssig-Gleichgewichten stellen auch die Grundlage für die Anpassung der NRTL- bzw. der UNIQUAC-Parameter sowie der Binärparameter des PC-SAFT-Modells dar.

Die Parameteranpassung erfolgte mit Hilfe einer Maximum-Likelihood-Methode [14]. Die daraus resultierenden Parameter, die zur weiteren Diskussion der hier untersuchten Modelle verwendet wurden, sind in Anhang F.3 angegeben. Der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Phasengleichgewichten gründet sich im Fall der G^E -Modelle und des PC-SAFT-Modells auf die Abweichungen, die die Parameteranpassung für die Temperatur, den Druck sowie die Zusammensetzungen in Flüssigkeit und Dampf ergab. Im Fall des COSMO-RS-Modells, das über keine an Mischungseigenschaften an-

passbare Parameter verfügt, wurden Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte bei gegebenen Werten des Drucks und der Flüssigkeitszusammensetzung berechnet, und Flüssig-flüssig-Gleichgewichte wurden ausgehend von der Temperatur und einer Zusammensetzung auf der experimentell bestimmten Konode ermittelt.

In den Tabellen zur Vorhersage von Phasengleichgewichten mit Hilfe der diskutierten Modelle werden Abkürzungen für die verschiedenen Phasengleichgewichte verwendet. So bezeichnet der Buchstabe *V* Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, und der Buchstabe *L* steht für Flüssig-flüssig-Gleichgewichte. Die vier Stoffe werden mit Hilfe von Ordnungsnummern bezeichnet: *1* steht für Wasser, *2* für Butylacetat, *3* für Butanol und *4* für Essigsäure. Beispielsweise bezeichnet die Abkürzung *V124* das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im ternären System aus Wasser, Butylacetat und Essigsäure. Weiterhin stehen die Indizes *av* und *max* für durchschnittliche bzw. für maximale Abweichungen. Im Fall der Flüssig-flüssig-Gleichgewichte bezeichnet der Index (I) die organische Phase, wohingegen der Index (II) für die wässrige Phase steht.

Die Eignung der verschiedenen Modelle zur Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts wird anhand der im Rahmen dieser Arbeit erworbenen Messdaten beurteilt. Im Fall der beiden G^E -Modelle und der PC-SAFT-Zustandsgleichung wurden die Parameter *A* und *B* der an Gleichung (4.7) bzw. (4.9) angelehnten, temperaturabhängigen Reaktionsgleichgewichtskonstante

$$K_a(T) = A \exp\left(\frac{B}{T/K}\right) \quad (6.1)$$

bzw.

$$K_f(T) = A \exp\left(\frac{B}{T/K}\right) \quad (6.2)$$

so an die Messwerte angepasst, dass die Summe der für alle Experimente gebildeten quadrierten Abweichung zwischen den mit diesem Wert von K_a unter Kenntnis der Einwaage berechneten Gleichgewichtszusammensetzungen und der gemessenen Gleichgewichtszusammensetzung möglichst gering ist. Dabei wurden alle Messpunkte gleich gewichtet. Es sei darauf hingewiesen, dass die Messwerte in der wässrigen Phase im Bereich der reaktiven Mischungslücke dabei eine untergeordnete Rolle spielen, da die aus der Gleichgewichtszusammensetzung berechnete ternäre Einwaage aufgrund des hohen Wasseranteils keine großen Konzentrationsunterschiede im Vergleich

zur Gleichgewichtszusammensetzung aufweisen kann.

Eine andere Möglichkeit zur Ermittlung der Reaktionsgleichgewichtskonstanten $K_a(T)$ und $K_f(T)$ besteht darin, zunächst die Gibbssche Reaktionsenthalpie $\Delta_r g^0(T, p)$ nach Gleichung (4.8) bzw. $\Delta_r g^\ominus(T, p^\ominus)$ nach Gleichung (4.10) aus den chemischen Potentialen der Reinstoffe im entsprechenden Referenzzustand zu berechnen, um die jeweilige Reaktionsgleichgewichtskonstante dann mit Hilfe der linken Seite von Gleichung (4.7) bzw. (4.9) zu erhalten. Da die Beträge der chemischen Potentiale der Reinstoffe wesentlich größer als die resultierende Gibbssche Reaktionsenthalpie sind, würde die zuverlässige Bestimmung der Gibbsschen Reaktionsenthalpie sehr genaue Angaben zu den chemischen Potentialen der Reinstoffe und ihrer Temperaturabhängigkeit erfordern. Da diese Forderung insbesondere für die Flüssigphase nicht als gewährleistet erachtet werden kann, wurde dieser Weg hier nicht beschritten.

Für die Vorhersage des Reaktionsgleichgewichts mit COSMO-RS wurde K_a hingegen direkt mit Hilfe des Programms COSMOtherm [17] berechnet, um den prädiktiven Charakter des Gesamtmodells zu wahren.

Es wurden für alle hier diskutierten Modelle Vergleiche zwischen experimentell ermitteltem und vorhergesagtem Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C, 100 °C und 120 °C durchgeführt. Diesbezüglich ist zu bemerken, dass die größten Abweichungen zwischen experimentellen und vorhergesagten Werten von K_x in Zusammensetzungsbereichen auftreten, in denen ein oder mehrere Stoffe mit verhältnismäßig geringen Molanteilen vorliegen. Beispiele hierfür sind Gemische mit relativ hohem Anteil an Essigsäure oder die wässrige Phase im Bereich der reaktiven Mischungslücke. Die Abweichungen in diesen Konzentrationsbereichen haben ihre Ursache sowohl in der hohen Sensitivität des experimentellen Werts von K_x als auch in der hohen Sensitivität der berechneten Aktivitätskoeffizienten gegenüber der Zusammensetzung.

Im vorliegenden Abschnitt werden für manche Modelle nur die Ergebnisse für eine Temperatur exemplarisch diskutiert. Die entsprechenden Ergebnisse für die anderen Temperaturen sind jedoch zusätzlich in Anhang G.2 dargestellt. Weiterhin sind sämtliche den Abbildungen in diesem Abschnitt zugrunde liegenden berechneten Werte der Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante K_x in Anhang G.1 tabelliert.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die untersuchten Modelle gesondert diskutiert. In Abschnitt 6.5 erfolgt schließlich eine vergleichende Bewertung der Modelle.

6.1 Modellierung mit NRTL

Es ist bekannt, dass die gleichzeitige Beschreibung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten und von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten mit einem G^E -Modell schon in Binärsystemen häufig nur mit Abstrichen möglich ist. Dieser Sachverhalt trifft auch auf das hier betrachtete Vierstoffsystem zu. Daher wurde ein NRTL-Parametersatz an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, ein anderer hingegen an Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepasst. Beide Parametersätze werden hinsichtlich ihrer Tauglichkeit zur Modellierung des Reaktionsgleichgewichts untersucht. Exemplarisch wird ein weiterer Datensatz verwendet, der einen Kompromiss zwischen den beiden anderen Datensätzen darstellt. Die Arbeitsgleichungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten sind die Gleichungen (C.1) bis (C.3). Die Parameter der verwendeten Antoine-Gleichung und die Parameter zur Berechnung der pauschalen Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Chemischen Theorie sind in den Anhängen F.1 und F.2 angegeben.

6.1.1 Anpassung an VLE-Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der NRTL-Variablen τ_{ij} aller Binärsysteme wurde hier mit jeweils zwei Parametern modelliert (vgl. Gleichung (C.3): $C_i = D_i = 0$). Diese Parameter sind ebenso wie die Werte der Parameter α_{ij} in Tabelle F.3 angegeben. Wie aus Tabelle 6.1 ersichtlich ist, erfolgt die Wiedergabe der binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte mit diesem Modell zufriedenstellend. Typische Abweichungen liegen bei 0.4 K bezüglich der Temperatur und bei 0.01 mol/mol bezüglich der Dampfzusammensetzung. Dabei gibt es Unterschiede zwischen den betrachteten Binärsystemen. Diese sind auf die aus experimentellen Schwierigkeiten resultierenden Ungenauigkeiten in den Messwerten zurückzuführen. Beispielsweise weisen die Datensätze zum binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht zwischen Buta-

Tab. 6.1: Abweichung bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit dem an VLE-Daten angepassten NRTL-Modell.

Abweichung	V12	V13	V14	V23	V24	V34
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	1.72	2.67	1.32	0.58	1.62	2.38
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	0.32	0.48	0.25	0.03	0.46	0.43
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.002	0.010	0.006	0.001	0.006	0.005
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.001
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.001	0.001	0.000	0.001	0.039
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.038	0.059	0.037	0.005	0.045	0.091
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.010	0.014	0.009	0.001	0.013	0.012

Abweichung	V123	V124	V134	V234	V1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	4.90	10.86	6.03	1.02	7.48
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	2.88	1.60	2.08	0.66	3.79
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.014	0.030	0.007	0.003	0.008
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.008	0.005	0.003	0.001	0.005
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.002	0.010	0.014	0.003	0.005
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.114	0.268	0.168	0.013	0.174
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.030	0.023	0.033	0.006	0.033

Abweichung	L12	L13	L123	L124	L134	L1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	1.03	0.37	0.27	0.26	0.69	0.12
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	0.51	0.08	0.07	0.07	0.19	0.03
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.071	0.013	0.088	0.178	0.168	0.192
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.018	0.003	0.027	0.059	0.057	0.048
$\Delta x^{\text{II,max}} / (\text{mol/mol})$	0.086	0.150	0.010	0.223	0.132	0.817
$\Delta x^{\text{II,av}} / (\text{mol/mol})$	0.028	0.037	0.003	0.042	0.016	0.052

nol und Butylacetat die höchste thermodynamische Konsistenz auf, wohin-
 gegen sich die zahlreichen Messergebnisse zum Binärsystem aus Wasser und
 Essigsäure zum einen verhältnismäßig stark voneinander unterscheiden und
 ihre thermodynamische Konsistenz zum anderen niedriger zu bewerten ist,
 als die der Messungen im System Butanol – Butylacetat. Die Vorhersage
 ternärer und quaternärer Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte führt zu mit-
 telmäßigen Ergebnissen, die entsprechend Tabelle 6.1 typischerweise in der
 Temperatur um 1 bis 4 K und in der Dampfzusammensetzung um etwa
 0.03 mol/mol von den Messwerten abweichen. Die Vorhersage von Flüssig-
 flüssig-Gleichgewichten führt zu durchschnittlichen Fehlern von bis zu 0.06

mol/mol und zu Maximalfehlern von über 0.2 mol/mol (siehe Tabelle 6.1). Der Versuch, durch die Wahl verschiedener Werte eines konstanten NRTL-Parameters α_{ij} eine bessere Wiedergabe der Flüssig-flüssig-Gleichgewichte zu erreichen, gelang nicht.

Die Abbildungen 6.1 bis 6.3 verdeutlichen die Eignung des an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepassten NRTL-Modells zur Vorhersage von Reaktionsgleichgewichten. Diese Abbildungen stellen die experimentell ermittelten Werte der Pseudo-Gleichgewichtskonstanten K_x den mit Hilfe der an die Messdaten angepassten Reaktionsgleichgewichtskonstante

$$K_a(T) = 2.841 \cdot \exp\left(\frac{835.7}{T/K}\right) \quad (6.3)$$

gegenüber. Das Modell gibt die Tendenz der Werte von K_x bei allen drei untersuchten Temperaturen über weite Konzentrationsbereiche gut wieder: Die niedrigsten Werte von K_x treten im Bereich hoher Anteile von Butanol auf. In Richtung der anderen drei Stoffe steigen die Werte von K_x an, insbesondere in Richtung der Essigsäure. Diese Tendenz wird vom Modell zu stark vorhergesagt. Hinsichtlich der Reaktionsgleichgewichte mit überlagertem Flüssig-flüssig-Gleichgewicht wird der Abfall von K_x in der organischen Phase ausgehend von Messpunkten nahe des kritischen Punkts der Mischungslücke von dem Modell wiedergegeben, auch wenn die vorhergesagten Absolutwerte von K_x zu niedrig sind. Der Anstieg in Richtung der Achse Wasser – Butanol wird hingegen wesentlich zu schwach vorhergesagt. Die Werte von K_x in der wässrigen Phase werden von dem Modell ebenfalls zu niedrig beschrieben. Zusammenfassend eignet sich das NRTL-Modell mit an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepassten Parametern gut zur Vorhersage des Gleichgewichts der Flüssigphasenreaktion, obwohl die thermodynamisch konsistente Vorhersage der Flüssig-flüssig-Gleichgewichte nur mit mäßiger Qualität möglich ist.

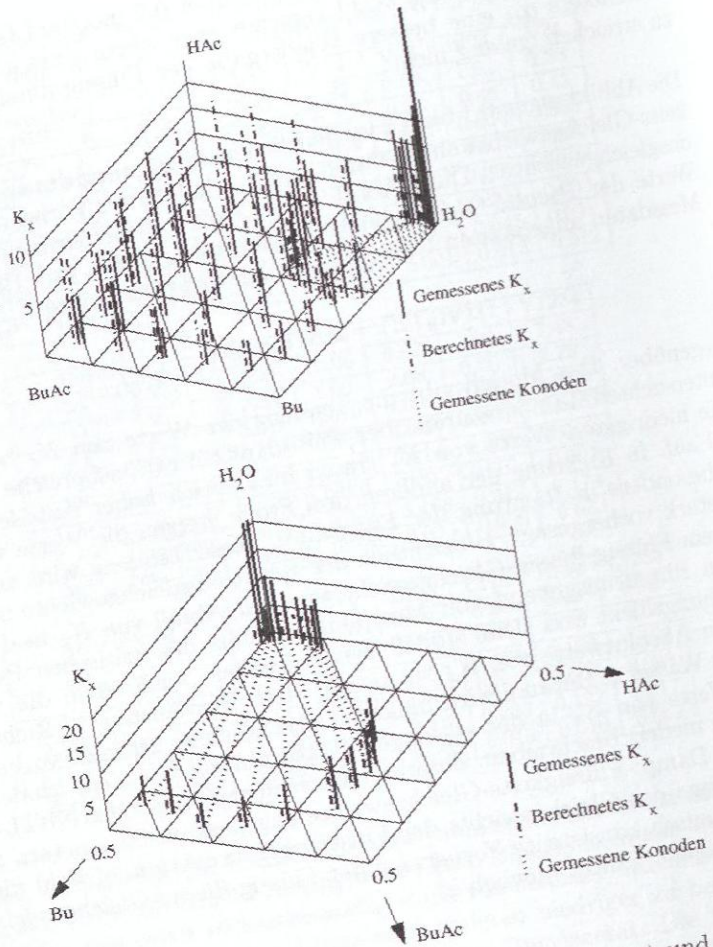


Abb. 6.1: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: VLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

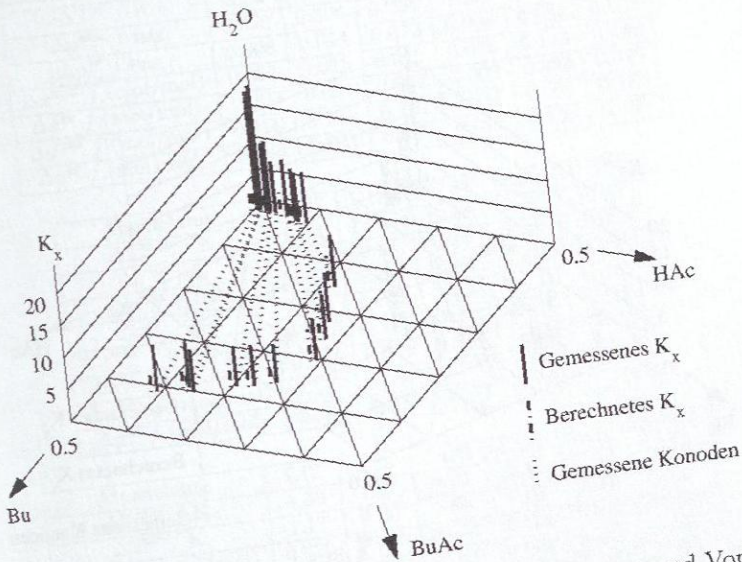
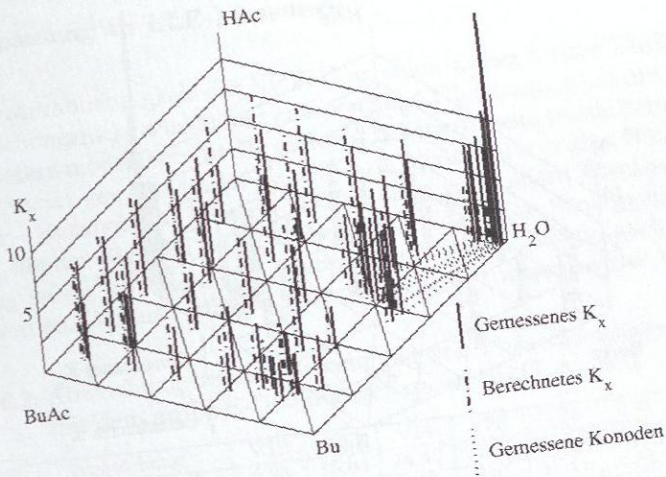


Abb. 6.2: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: VLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

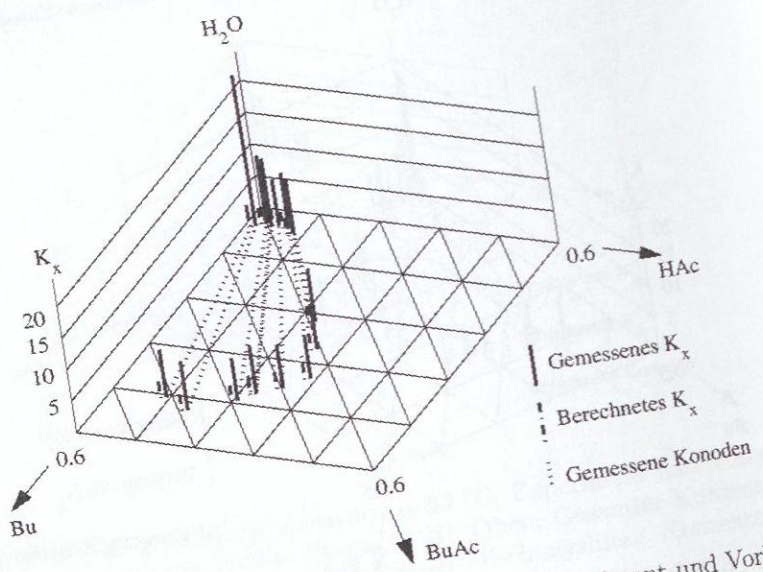
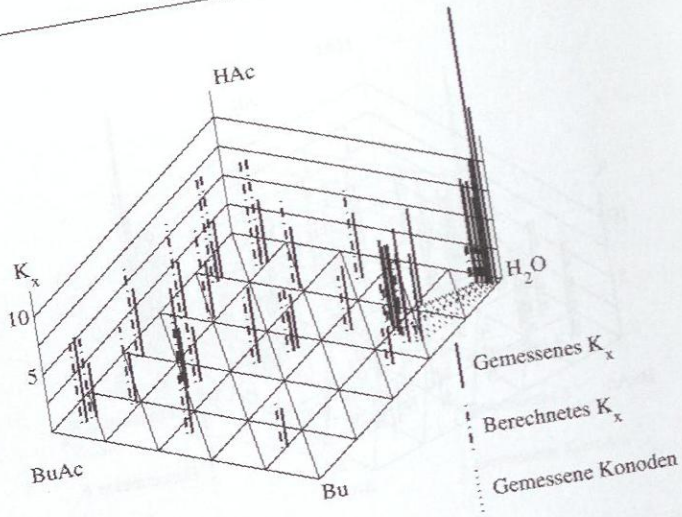


Abb. 6.3: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: VLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

6.1.2 Anpassung an LLE-Messungen

Die Temperaturabhängigkeit der NRTL-Variablen τ_{ij} der beiden Binärsysteme mit Mischungslücke wurde hier entsprechend Gleichung (C.3) mit jeweils vier Parametern modelliert; für die anderen Binärgemische wurde der zweiparametrische Ansatz gewählt (siehe Tabelle F.4). Da nur die beiden Binärsysteme Wasser – Butanol und Wasser – Butylacetat eine binäre Mischungslücke aufweisen, können die NRTL-Parameter der anderen vier Binärgemische zur Anpassung an die ternären und quaternären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte genutzt werden. Daraus resultiert eine deutliche Verbesserung der Vorhersa-

Tab. 6.2: Abweichung bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit dem an LLE-Daten angepassten NRTL-Modell.

Abweichung	V12	V13	V14	V23	V24	V34
ΔT^{\max} / K	6.35	15.64	14.40	22.60	41.43	10.82
ΔT^{av} / K	3.02	2.11	6.27	5.01	16.47	4.81
Δp^{\max} / bar	0.021	0.366	0.064	0.050	0.211	0.110
Δp^{av} / bar	0.008	0.014	0.013	0.008	0.058	0.028
Δx^{\max} / (mol/mol)	0.001	0.015	0.012	0.035	0.113	0.139
Δx^{av} / (mol/mol)	0.000	0.001	0.002	0.002	0.023	0.025
Δy^{\max} / (mol/mol)	0.189	0.234	0.161	0.331	0.502	0.224
Δy^{av} / (mol/mol)	0.060	0.047	0.064	0.077	0.190	0.050

Abweichung	V123	V124	V134	V234	V1234
ΔT^{\max} / K	6.68	24.16	12.08	24.47	12.85
ΔT^{av} / K	2.95	9.84	6.43	8.40	9.66
Δp^{\max} / bar	0.030	0.217	0.065	0.075	0.031
Δp^{av} / bar	0.011	0.055	0.020	0.021	0.018
Δx^{\max} / (mol/mol)	0.007	0.215	0.053	0.024	0.009
Δx^{av} / (mol/mol)	0.001	0.010	0.005	0.006	0.002
Δy^{\max} / (mol/mol)	0.115	0.549	0.176	0.348	0.224
Δy^{av} / (mol/mol)	0.039	0.085	0.077	0.139	0.101

Abweichung	L12	L13	L123	L124	L134	L1234
ΔT^{\max} / K	4.38	1.97	0.23	0.33	2.46	0.89
ΔT^{av} / K	1.17	0.26	0.09	0.06	0.43	0.14
$\Delta x^{\text{I,max}}$ / (mol/mol)	0.020	0.015	0.035	0.024	0.033	0.095
$\Delta x^{\text{I,av}}$ / (mol/mol)	0.005	0.003	0.010	0.008	0.009	0.015
$\Delta x^{\text{II,max}}$ / (mol/mol)	0.028	0.079	0.007	0.055	0.084	0.158
$\Delta x^{\text{II,av}}$ / (mol/mol)	0.007	0.016	0.002	0.011	0.011	0.031

ge der Zusammensetzung der polynären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte, wie Tabelle 6.2 zeigt. Typische Fehler liegen bei 0.01 mol/mol hinsichtlich der Zusammensetzung. Die Vorhersagekraft bezüglich der binären und polynären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte verschlechtert sich damit hingegen deutlich, wie die Tabelle 6.2 ebenfalls angibt. So liegen schon für binäre Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte die durchschnittlichen Abweichungen bei mehreren K in der Temperatur und bei über 0.05 mol/mol in der Dampfzusammensetzung.

Aufbauend auf diesem Modell wurde folgender Zusammenhang für die Reaktionsgleichgewichtskonstante an die experimentellen Daten angepasst:

$$K_a(T) = 64.32 \cdot \exp\left(\frac{571.3}{T/K}\right) \quad (6.4)$$

Mit diesem Modell werden im Bereich der Mischungslücke Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstanten K_x vorhergesagt, die kleiner sind als die experimentell gefundenen Werte. Im Bereich hoher Anteile an Essigsäure hingegen nehmen die berechneten K_x zu große Werte an, wie Abbildung 6.4 am Beispiel der Ergebnisse bei 80 °C zeigt. Die Tendenz der K_x in Mischungen mit hohem Anteil an Butylacetat und die Tendenz der K_x in der organischen Phase im Bereich der reaktiven Mischungslücke werden von dem Modell qualitativ gut beschrieben. Dagegen werden im Bereich hoher Butanolkonzentrationen deutlich zu große Werte von K_x vorhergesagt.

6.1.3 Kompromiss

Die Modellierung eines Prozesses, in dem Dampf-Flüssig-flüssig-Gleichgewichte auftreten, kann nur dann thermodynamisch konsistent erfolgen, wenn ein einheitliches Modell für die Berechnung aller Phasengleichgewichte verwendet wird. Daher bietet es sich an, ein Modell zu verwenden, das möglichst alle Phasengleichgewichte in quantitativ akzeptabler Qualität beschreibt. Die Anzahl der möglichen Kompromisse zwischen den beiden zuvor diskutierten Modellen ist dabei unbegrenzt; die Antwort auf die Frage, welche Phasengleichgewichte bei der Anpassung der Modellparameter stärker und welche schwächer gewichtet werden sollen, hängt von der jeweiligen Anwendung ab.

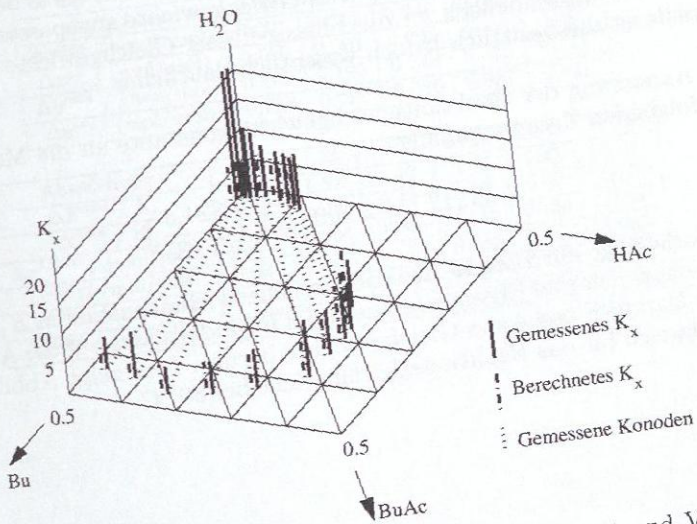
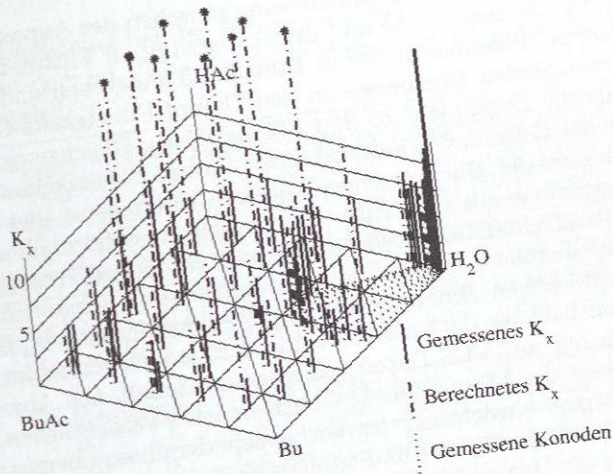


Abb. 6.4: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol. Die mit * gekennzeichneten Werte von K_x nehmen größere Werte an als in diesem Diagramm dargestellt ist.

Die hier vorgestellte Kompromisslösung zwischen der Anpassung an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte und der Anpassung an Flüssig-flüssig-Gleichgewichte, deren Modellparameter in Tabelle F.5 angegeben sind, berücksichtigt die experimentellen Ergebnisse zu den Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten stärker als die Ergebnisse zu den Flüssig-flüssig-Gleichgewichten. Entsprechend ist die Güte der Wiedergabe der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte mit Ausnahme der Binärsysteme Wasser – Butylacetat und Wasser – Butanol vergleichbar mit der Güte der mit dem ausschließlich an Daten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht angepassten Modell errechneten Vorhersagen (siehe Tabelle 6.3). Die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte der beiden genannten wässrigen Binärsysteme hingenen werden mit typischen Abweichungen von 0.03 bis 0.04 mol/mol und 1 K jedoch schlechter beschrieben als mit dem nur auf VLE-Daten basierenden Modell. Die Abweichungen in der Vorhersage der Flüssig-flüssig-Gleichgewichte verdeutlichen, dass dieses Modell im Mittel hinsichtlich der Vorhersage der Zusammensetzung der organischen Phase von Ternär- und Quaternärgemischen etwas besser geeignet ist als das an die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepasste Modell. Der Vorteil des ausschließlich an die Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepassten Modells ist diesbezüglich jedoch wesentlich deutlicher.

Die Anpassung der Reaktionsgleichgewichtskonstante an die Messwerte ergab folgenden Zusammenhang:

$$K_a(T) = 2.709 \cdot \exp\left(\frac{824.5}{T/K}\right) \quad (6.5)$$

Die Vorhersage der Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstanten K_x ist dabei vergleichbar mit den Ergebnissen des NRTL-Modells, das auf der Anpassung an die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte beruht. Dies zeigt Abbildung 6.5 exemplarisch für das Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C.

Tab. 6.3: Abweichung bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit dem an VLE- und LLE-Messungen angepassten NRTL-Modell.

	V12	V13	V14	V23	V24	V34
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	5.77	2.84	1.33	0.59	3.26	2.22
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	1.34	0.95	0.23	0.04	0.93	0.49
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.026	0.025	0.006	0.001	0.013	0.004
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.004	0.003	0.000	0.000	0.003	0.001
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.001	0.001	0.000	0.002	0.024
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.190	0.114	0.035	0.005	0.056	0.085
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.037	0.029	0.007	0.001	0.015	0.012

Abweichung	V123	V124	V134	V234	V1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	4.18	7.87	9.57	1.00	6.65
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	2.28	1.15	2.00	0.60	3.19
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.014	0.025	0.019	0.003	0.007
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.008	0.004	0.003	0.001	0.005
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.012	0.046	0.002	0.005
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.001	0.002	0.001	0.001
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.109	0.195	0.248	0.013	0.171
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.028	0.020	0.036	0.007	0.029

Abweichung	L12	L13	L123	L124	L134	L1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	6.75	1.52	0.42	0.40	1.47	6.73
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	2.75	1.12	0.14	0.12	0.60	0.35
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.074	0.064	0.065	0.112	0.134	0.236
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.027	0.033	0.024	0.033	0.039	0.030
$\Delta x^{\text{II,max}} / (\text{mol/mol})$	0.074	0.092	0.044	0.188	0.082	0.254
$\Delta x^{\text{II,av}} / (\text{mol/mol})$	0.017	0.030	0.011	0.043	0.030	0.055

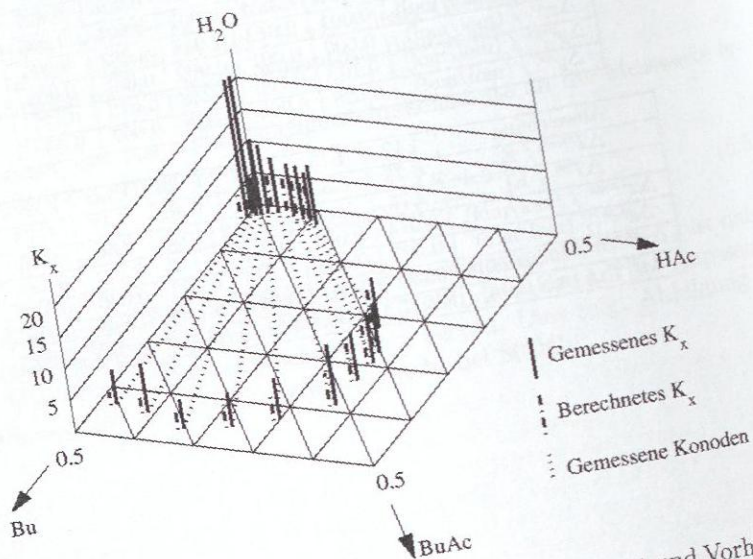
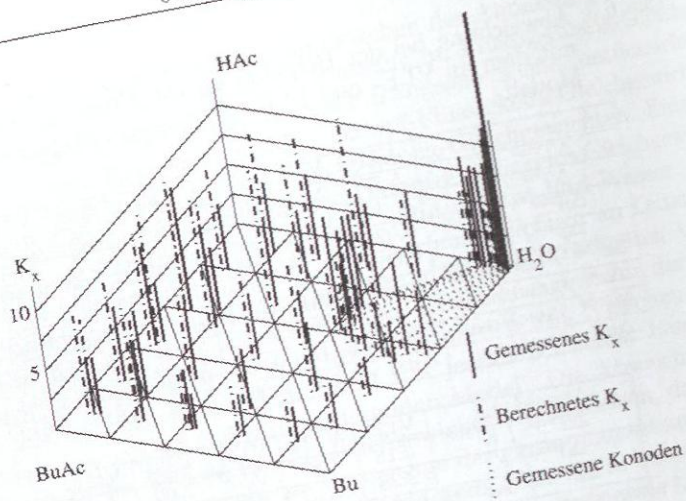


Abb. 6.5: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: VLE und LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

6.2 Modellierung mit UNIQUAC

Analog zu den Betrachtungen der Gleichgewichtsberechnung mit dem NRTL-Modell wurden ein UNIQUAC-Modell auf Basis von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten und eines auf Basis von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten angepasst. Hinsichtlich der Anpassung an die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte zeigten sich bei der Verwendung von UNIQUAC größere Schwierigkeiten als bei Verwendung des NRTL-Modells. So gelang eine merkbare Verbesserung des Modells im Hinblick auf die Vorhersage von ternären Flüssig-flüssig-Gleichgewichten nur unter Variation der Parameter von Binärsystemen mit Mischungslücke, so dass die Vorhersage der entsprechenden binären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte etwas schlechter wurde. Die Parameter der Anpassung an die Flüssig-flüssig-Gleichgewichte orientieren sich hier jedoch vor allem an den binären Gleichgewichten. Ebenso wird ein Kompromissmodell vorgeschlagen, das die binären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte stärker berücksichtigt als das im vorherigen Abschnitt beschriebene NRTL-Kompromissmodell. Die Arbeitsgleichungen zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten sind die Gleichungen (C.4) bis (C.10). Die Parameter der Antoine-Gleichung und zur Beschreibung der Dimerisierung in der Gasphase mit der Chemischen Theorie sind dieselben wie im vorherigen Abschnitt und werden in den Anhängen F.1 und F.2 angegeben.

6.2.1 Anpassung an VLE-Messungen

Wie Tabelle 6.4 zeigt, erlaubt dieses Modell basierend auf den Parametern aus Tabelle F.6 Vorhersagen der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, die nur geringe Nachteile gegenüber der Vorhersage mit dem entsprechenden NRTL-Modell aufweisen. So werden binäre Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte mit Abweichungen zum Experiment beschrieben, die etwa 0.5 K in der Temperatur und 0.01 mol/mol in der Zusammensetzung betragen. Bezüglich der ternären Dampf-Flüssigkeitsgleichgewichte betragen die Abweichungen zwischen 1 und 3 K sowie ungefähr 0.03 mol/mol. Hinsichtlich der Beschreibung von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten zeigt UNIQUAC im Mittel etwas größere Schwierigkeiten als das entsprechende NRTL-Modell, insbesondere bei der Modellierung des Binärsystems Wasser – Butanol, dessen oberer kritischer Entmischungspunkt etwa bei 125 °C liegt. Dies hängt damit zusammen, dass

UNIQUAC über einen Binärparameter weniger verfügt als NRTL, das den zusätzlichen Parameter α_{ij} verwendet.

Tab. 6.4: Abweichung bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit dem an VLE-Daten angepassten UNIQUAC-Modell.

Abweichung	V12	V13	V14	V23	V24	V34
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	1.56	2.33	1.33	0.58	1.69	1.11
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	0.45	0.65	0.23	0.04	0.46	0.42
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.004	0.013	0.006	0.001	0.006	0.003
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.001	0.002	0.000	0.000	0.001	0.001
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.001	0.001	0.000	0.002	0.023
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.034	0.078	0.038	0.005	0.042	0.086
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.012	0.017	0.009	0.001	0.013	0.014

Abweichung	V123	V124	V134	V234	V1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	5.80	14.66	18.03	0.78	4.61
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	2.78	2.18	2.31	0.58	1.41
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.017	0.041	0.053	0.002	0.005
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.008	0.006	0.005	0.001	0.002
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.002	0.008	0.234	0.002	0.004
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.001	0.006	0.000	0.001
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.113	0.349	0.670	0.019	0.119
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.035	0.029	0.039	0.007	0.031

Abweichung	L12	L13	L123	L124	L134	L1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	1.31	0.18	0.21	0.191	0.35	1.82
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	0.58	0.08	0.06	0.065	0.20	0.14
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.060	0.041	0.212	0.219	0.283	0.451
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.015	0.009	0.048	0.067	0.101	0.085
$\Delta x^{\text{II,max}} / (\text{mol/mol})$	0.074	0.292	0.223	0.184	0.119	0.450
$\Delta x^{\text{II,av}} / (\text{mol/mol})$	0.025	0.154	0.013	0.035	0.028	0.030

Die Anpassung der Reaktionsgleichgewichtskonstante an die Experimente führte zu folgender Gleichung:

$$K_a(T) = 9.882 \cdot \exp\left(\frac{440.5}{T/\text{K}}\right) \quad (6.6)$$

Wie die Abbildungen 6.6 bis 6.8 zeigen, ergibt die Vorhersage der Reaktionsgleichgewichte in der homogenen Flüssigkeit Ergebnisse, die etwa dieselbe

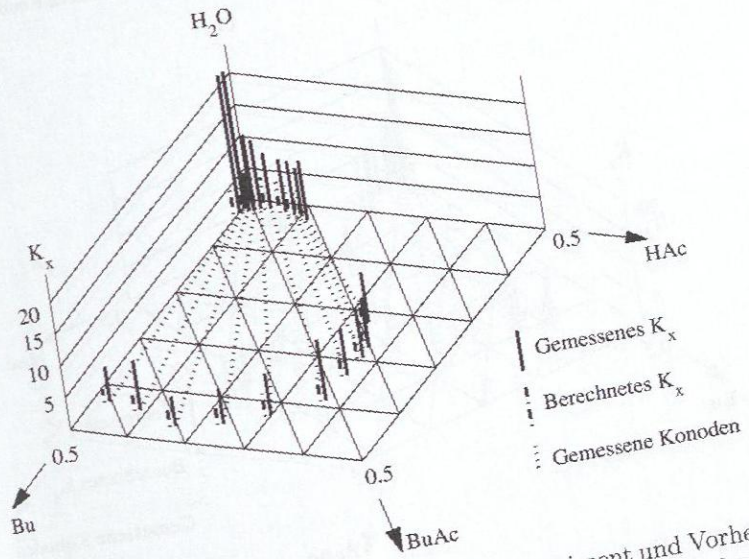
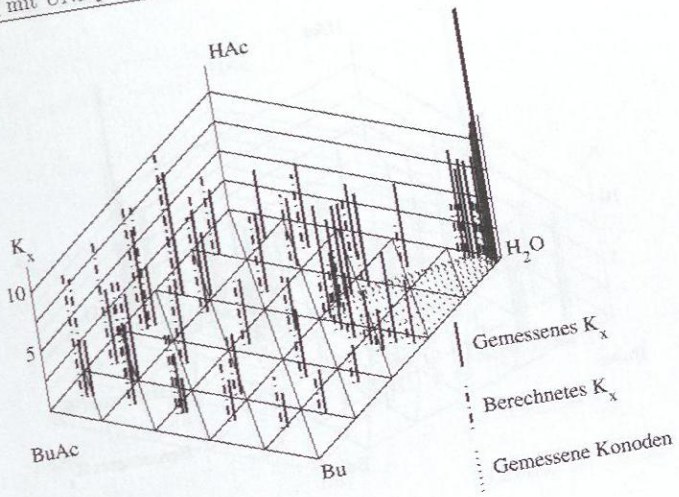


Abb. 6.6: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: VLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

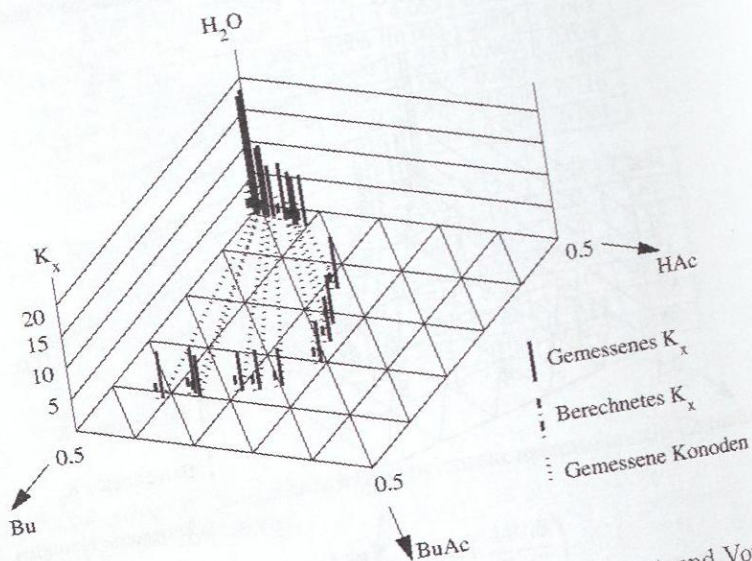
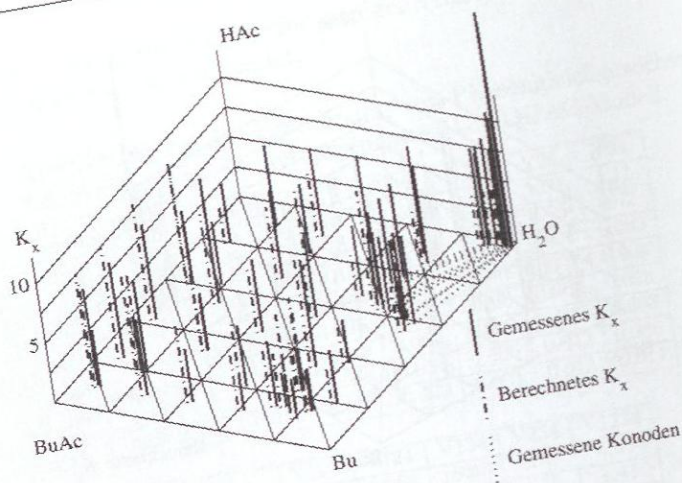


Abb. 6.7: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: VLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

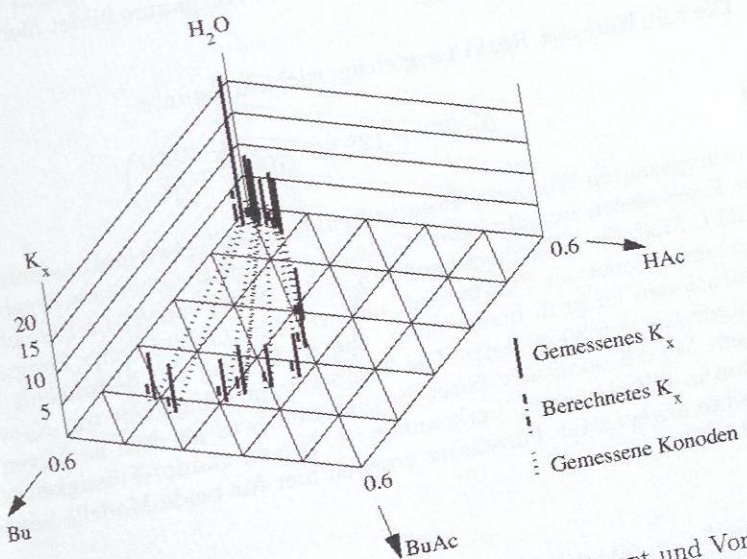
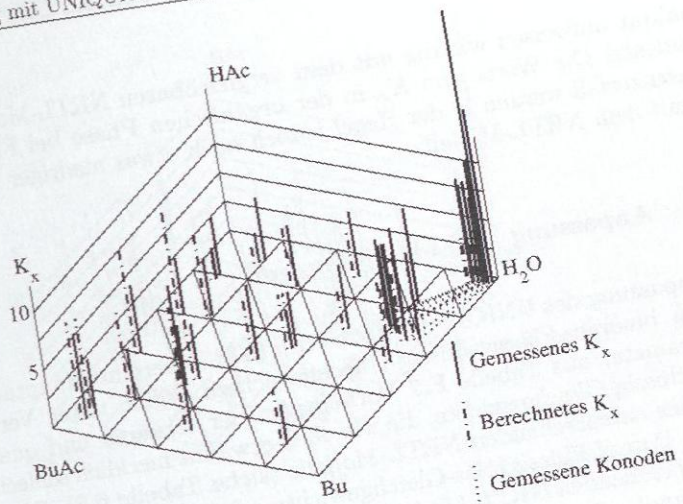


Abb. 6.8: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: VLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

Qualität aufweisen wie die mit dem vergleichbaren NRTL-Modell erzielten Resultate. Die Werte von K_x in der organischen Phase bei Flüssig-flüssig-Phasenzerrfall werden in der Regel jedoch noch etwas niedriger vorhergesagt als mit dem NRTL-Modell.

6.2.2 Anpassung an LLE-Messungen

Die Anpassung des UNIQUAC-Modells an LLE-Daten mit Hauptaugenmerk auf den binären Flüssig-flüssig-Gleichgewichten ergibt unter Verwendung der Parameter aus Tabelle F.7 Vorhersagen der ternären und quaternären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte, die wie oben erwähnt merklich schlechter sind als die des entsprechenden NRTL-Modells (siehe Tabelle 6.5). Die Wiedergabe der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte erfolgt hingegen besser als mit dem entsprechenden NRTL-Modell. Eine Ausnahme bildet hier das Binärsystem Butanol – Essigsäure.

Die mit Hilfe der Reaktionsgleichgewichtskonstante

$$K_a(T) = 128.95 \cdot \exp\left(\frac{-302.0}{T/\text{K}}\right) \quad (6.7)$$

vorhergesagten Werte der Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante K_x führt zu Ergebnissen mit ähnlicher Güte wie die entsprechenden Ergebnisse des NRTL-Modells. Allerdings werden hier die Werte von K_x im Bereich höherer Konzentrationen an Butylacetat, und nicht im Gebiet hoher Essigsäurekonzentrationen zu groß beschrieben, wie Abbildung 6.9 beispielhaft für eine Temperatur von 80 °C zeigt. Die Temperaturabhängigkeit von K_a wird mit diesem Modell qualitativ falsch beschrieben, was an dem negativen Exponenten in Gleichung (6.7) erkennbar ist. Die an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepassten Parameter ergeben hier für beide Modelle bessere Ergebnisse.

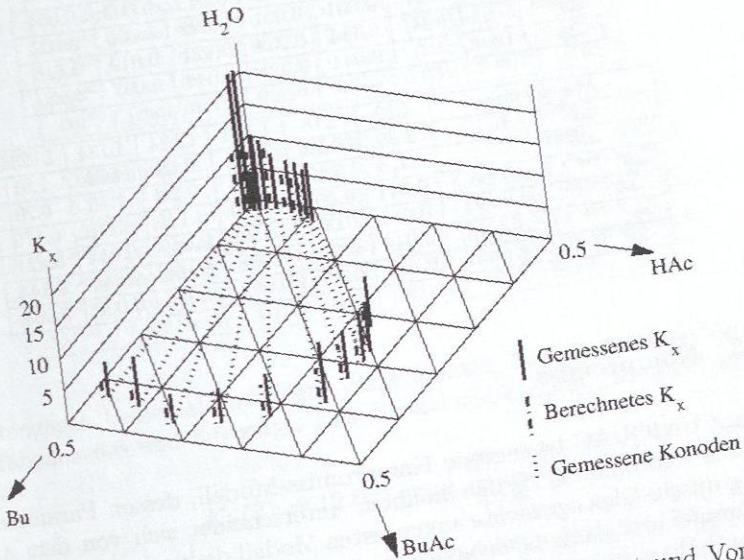
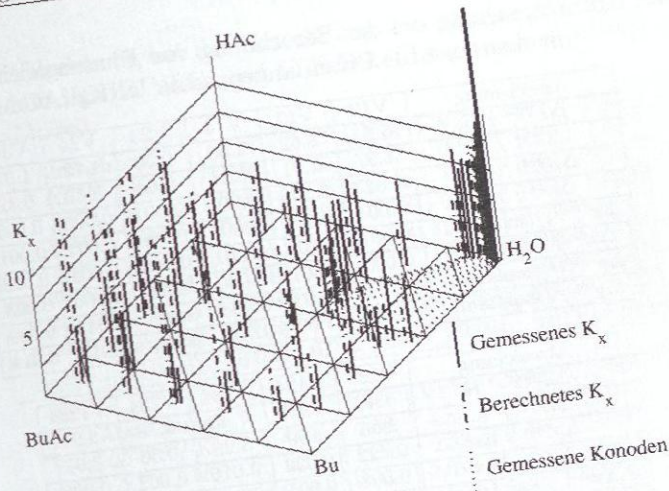


Abb. 6.9: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

Tab. 6.5: Abweichung bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit dem an LLE-Daten angepassten UNIQUAC-Modell.

Abweichung	V12	V13	V14	V23	V24	V34
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	6.83	8.62	1.33	0.58	1.72	1.01
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	1.97	3.11	0.24	0.04	0.47	0.42
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.023	0.106	0.006	0.001	0.006	0.003
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.004	0.011	0.000	0.000	0.001	0.001
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.006	0.001	0.000	0.002	0.023
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.154	0.163	0.038	0.005	0.042	0.089
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.042	0.060	0.009	0.001	0.013	0.014

Abweichung	V123	V124	V134	V234	V1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	6.48	7.50	7.45	0.78	3.91
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	2.66	1.60	3.99	0.56	3.07
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.022	0.024	0.016	0.002	0.008
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.008	0.005	0.006	0.001	0.005
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.005	0.007	0.013	0.003	0.004
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.001	0.002	0.000	0.002
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.184	0.239	0.121	0.019	0.116
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.044	0.025	0.043	0.007	0.050

Abweichung	L12	L13	L123	L124	L134	L1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	2.89	0.73	0.39	0.69	4.31	1.81
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	1.13	0.27	0.24	0.24	1.45	0.20
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.041	0.007	0.110	0.129	0.168	0.170
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.011	0.004	0.046	0.049	0.044	0.021
$\Delta x^{\text{II,max}} / (\text{mol/mol})$	0.049	0.070	0.008	0.106	0.039	0.144
$\Delta x^{\text{II,av}} / (\text{mol/mol})$	0.012	0.019	0.002	0.026	0.006	0.008

6.2.3 Kompromiss

Das auf UNIQUAC basierende Kompromiss-Modell, dessen Parameter Tabelle F.8 entnommen werden können, unterscheidet sich von dem an die Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepassten Modell dadurch, dass der Einfluss der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte in den Systemen, die Wasser und Butanol enthalten, hier stärker Beachtung finden. Entsprechend erfolgt die Beschreibung des binären Flüssig-flüssig-Gleichgewichts zwischen Wasser und Butanol etwas schlechter, in den entsprechenden Dampf-Flüssigkeitssystemen.

Tab. 6.6: Abweichung bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit dem an VLE- und LLE-Daten angepassten UNIQUAC-Modell.

Abweichung	V12	V13	V14	V23	V24	V34
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	6.83	6.25	1.33	0.58	1.72	1.01
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	1.97	1.76	0.24	0.04	0.47	0.42
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.023	0.082	0.006	0.001	0.006	0.003
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.004	0.007	0.000	0.000	0.001	0.001
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.004	0.001	0.000	0.002	0.023
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.003
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.154	0.137	0.038	0.005	0.042	0.089
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.042	0.042	0.009	0.001	0.013	0.014

Abweichung	V123	V124	V134	V234	V1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	4.31	9.80	4.80	0.78	3.09
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	2.17	1.67	2.33	0.57	2.16
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.013	0.031	0.010	0.002	0.004
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.007	0.005	0.004	0.001	0.004
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.002	0.008	0.011	0.001	0.004
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.001	0.001	0.000	0.001
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.145	0.246	0.092	0.019	0.093
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.036	0.025	0.034	0.007	0.042

Abweichung	L12	L13	L123	L124	L134	L1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	2.89	0.75	0.41	0.25	0.92	4.27
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	1.13	0.15	0.20	0.13	0.48	0.24
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.041	0.018	0.070	0.187	0.204	0.194
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.011	0.003	0.028	0.060	0.078	0.022
$\Delta x^{\text{II,max}} / (\text{mol/mol})$	0.049	0.086	0.006	0.204	0.119	0.139
$\Delta x^{\text{II,av}} / (\text{mol/mol})$	0.012	0.058	0.002	0.042	0.020	0.015

men hingegen besser als mit dem vorgenannten Modell, wie ein Vergleich der Tabellen 6.6 und 6.5 zeigt. Das Reaktionsgleichgewicht wird mit dem Ansatz

$$K_a(T) = 12.61 \cdot \exp\left(\frac{498.76}{T/\text{K}}\right) \quad (6.8)$$

hingegen auf ähnliche Weise vorhergesagt wie mit dem an die Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepassten Modell, wie Abbildung 6.10 exemplarisch zeigt. Dies unterstreicht, dass die Phasengleichgewichtsmodellierung in dem hier behandelten System anspruchsvoller ist als die Modellierung des Reaktions-

gleichgewichts.

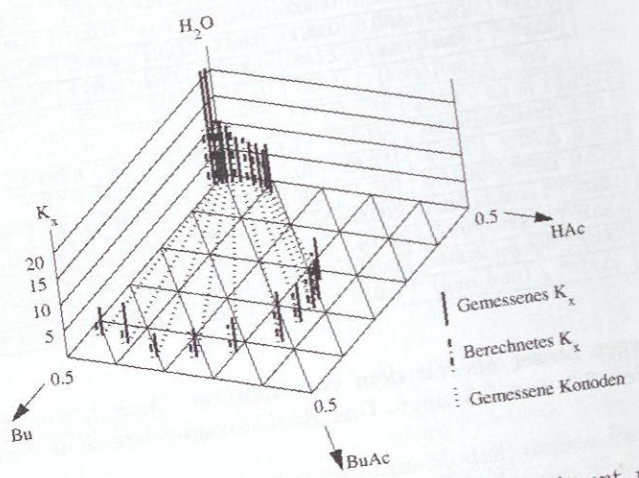
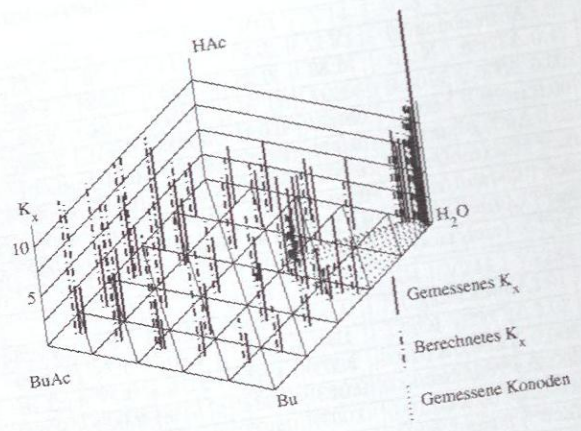


Abb. 6.10: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: VLE und LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationen in mol/mol.

6.3 Modellierung mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung

Die Reinstoffparameter der PC-SAFT-Zustandsgleichung werden in der Regel an den Dampfdruck und die Flüssigkeitsdichte angepasst. Entsprechende Parameter für die im betrachteten Veresterungssystem vorhandenen Stoffe wurden von Groß und Sadowski angegeben [26], [27]. Die binären Parameter k_{ij} der Zweistoffsysteme aus den Stoffen i und j wurden an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepasst. Auf eine Anpassung der Binärparameter an Flüssig-flüssig-Gleichgewichte wurde verzichtet, da aufgrund der Erfahrungen mit den über mehrere Binärparameter je Reinstoffsystem verfügenden G^E -Modellen nicht zu erwarten ist, die Flüssig-flüssig-Phasenzersfälle, insbesondere den des Binärsystems Wasser – Butanol mit dem oberen kritischen Entmischungspunkt bei etwa 125 °C, mit Hilfe nur eines Binärparameters je Binärsystem zufriedenstellend abbilden zu können. Das zeotrope Siedeverhalten des Gemischs aus Butylacetat und Essigsäure kann basierend auf den veröffentlichten Reinstoffparametern der beiden Stoffe nicht beschrieben werden: Es gibt einen Bereich des Binärparameters k_{BuAcHAc} , innerhalb dessen in dem Gemisch sowohl ein Leicht- als auch ein Schwertsiederazeotrop auftreten, jedoch keinen Bereich ohne Azeotrop. Daher wurden die Reinstoffparameter von Butylacetat nicht aus der Literatur übernommen, sondern an Messwerte des Dampfdrucks und der Flüssigkeitsdichte angepasst. Butylacetat wurde dabei als assoziierender Stoff behandelt, d. h. die Parameter $\kappa^{\text{ABuAc}^{\text{B}}\text{BuAc}}$ und $\epsilon^{\text{ABuAc}^{\text{B}}\text{BuAc}}$ wurden ebenfalls verwendet. Tabelle F.9 fasst die verwendeten Reinstoffparameter, die absoluten durchschnittlichen Abweichungen (AAD) bei der Beschreibung der Dampfdrücke und der Siededichten sowie die Temperaturbereiche zusammen, denen die zugrunde liegenden Messdaten entstammen. In Tabelle F.10 sind die verwendeten Binärparameter angegeben.

Tabelle 6.7 zeigt die Abweichungen, die mit dem PC-SAFT-Modell bei der Vorhersage von Phasengleichgewichten auftreten. Die Berechnung der Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte ist mit größeren Abweichungen zu den entsprechenden Messwerten verbunden als dies bei den an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepassten G^E -Modellen der Fall ist. Insbesondere die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte der nicht vollständig mischbaren Systeme werden mit Abweichungen von über 0.06 mol/mol hinsichtlich der Dampfzusammensetzung verhältnismäßig schlecht wiedergegeben. Auch die Vorhersage der Flüssig-flüssig-Gleichgewichte ist mit typischen Fehlern in der Zusammen-

setzung einer Phase von teilweise über 0.1 mol/mol nicht gut (siehe Tabelle 6.7). Diesbezüglich haben die zuvor diskutierten G^E -Modelle angesichts ihrer größeren Zahl von anpassbaren Binärparametern bessere Möglichkeiten.

Dennoch gelingt die Vorhersage des Reaktionsgleichgewichts verhältnismäßig gut, wie die Abbildungen 6.11 bis 6.13 zeigen. Mit Hilfe der Reaktionsgleichgewichtskonstante

$$K_a(T) = 0.748 \cdot \exp\left(\frac{1731.0}{T/K}\right) \quad (6.9)$$

wird der Anstieg von K_x ausgehend von Butanol in Richtung der anderen drei Stoffe qualitativ richtig beschrieben. Bei hohen Essigsäurekonzentrationen sind die berechneten Werte von K_x wesentlich zu groß. Dagegen werden die relativ großen experimentellen Unsicherheiten unterworfenen Werte von K_x in der wässrigen Phase bei auftretendem Flüssig-flüssig Phasenzersfall mit wenigen Ausnahmen zu niedrig vorhergesagt. Die Konzentrationsabhängigkeit von K_x in der zugehörigen organischen Phase wird hingegen außer in Bereichen relativ hoher Butanolkonzentrationen qualitativ richtig beschrieben. Zusammenfassend zeigten sich die G^E -Modelle hinsichtlich der Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts jedoch überlegen.

Tab. 6.7: Abweichung bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung.

Abweichung	V12	V13	V14	V23	V24	V34
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	67.32	6.14	2.49	0.85	2.49	1.87
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	9.27	1.92	0.94	0.38	0.94	0.73
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.434	0.032	0.009	0.003	0.008	0.005
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.038	0.005	0.002	0.001	0.002	0.002
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.001	0.002	0.001	0.000	0.002	0.037
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.882	0.373	0.059	0.021	0.051	0.105
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.168	0.062	0.011	0.009	0.015	0.021

Abweichung	V123	V124	V134	V234	V1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	10.73	49.33	3.42	1.83	7.05
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	4.96	6.31	1.71	1.25	3.58
$\Delta p^{\max} / \text{bar}$	0.040	0.320	0.016	0.005	0.008
$\Delta p^{\text{av}} / \text{bar}$	0.018	0.026	0.004	0.002	0.005
$\Delta x^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.007	0.037	0.022	0.002	0.003
$\Delta x^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.002	0.005	0.002	0.001	0.001
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.293	0.758	0.181	0.033	0.201
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.065	0.095	0.040	0.018	0.034

Abweichung	L12	L13	L123	L124	L134	L1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	0.50	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	0.08	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.171	0.081	0.168	0.340	0.306	0.521
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.074	0.020	0.047	0.104	0.141	0.130
$\Delta x^{\text{II,max}} / (\text{mol/mol})$	0.092	0.318	0.019	0.051	0.065	0.054
$\Delta x^{\text{II,av}} / (\text{mol/mol})$	0.044	0.176	0.007	0.020	0.016	0.014

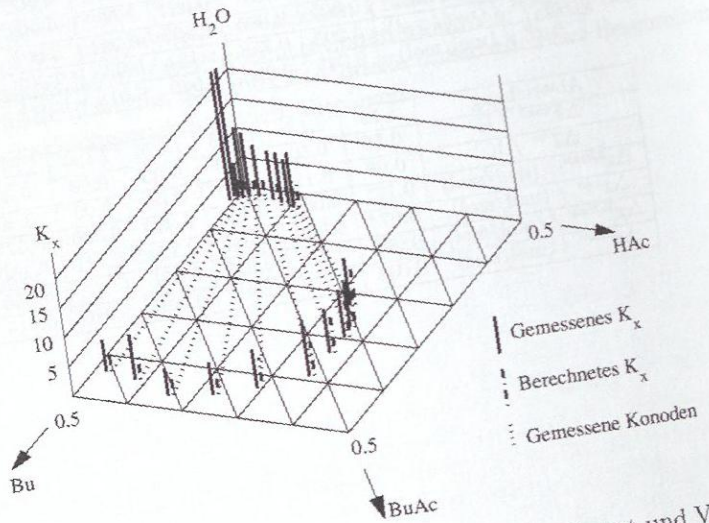
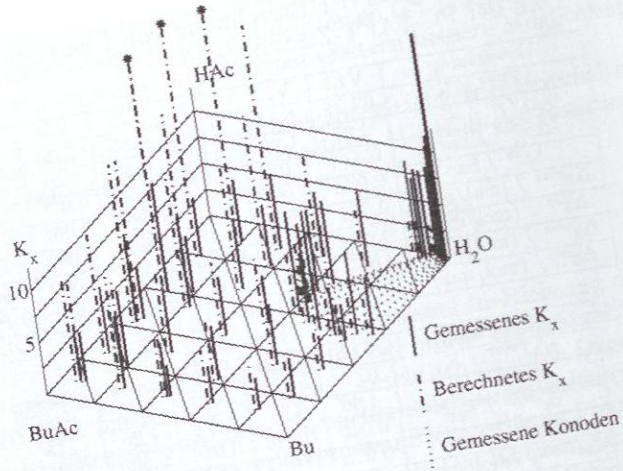


Abb. 6.11: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C: Experiment und Vorhersage mit PC-SAFT. Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol. Die mit * gekennzeichneten Werte von K_x nehmen größere Werte an als in diesem Diagramm dargestellt ist.

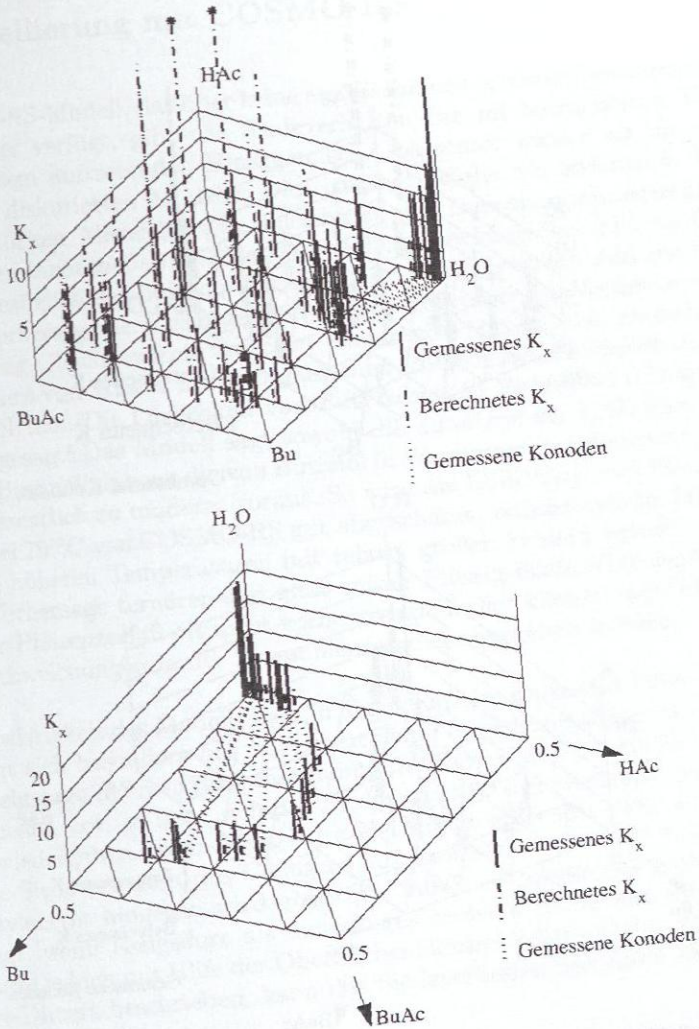


Abb. 6.12: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C: Experiment und Vorhersage mit PC-SAFT. Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol. Die mit * gekennzeichneten Werte von K_x nehmen größere Werte an als in diesem Diagramm dargestellt ist.

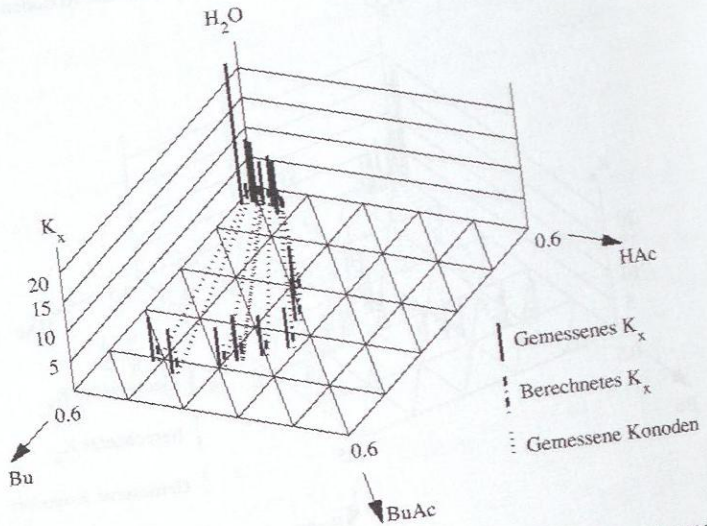
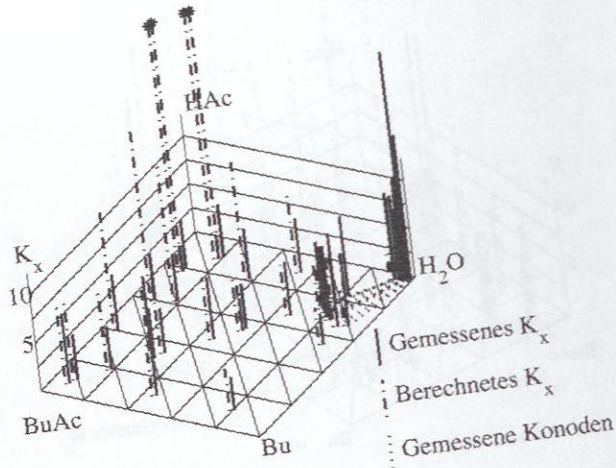


Abb. 6.13: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C: Experiment und Vorhersage mit PC-SAFT. Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol. Die mit * gekennzeichneten Werte von K_x nehmen größere Werte an als in diesem Diagramm dargestellt ist.

6.4 Modellierung mit COSMO-RS

Das COSMO-RS-Modell, das über keine an Mischungseigenschaften anpassbaren Parameter verfügt, gibt das Siedeverhalten der im betrachteten Veresterungssystem auftretenden Binärgemische schlechter wieder als die anderen zuvor diskutierten Modelle. Dies ist aus Tabelle 6.8 ersichtlich. Die durchschnittlichen Abweichungen hinsichtlich der Dampfzusammensetzung liegen bei den binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten bei 0.03 bis 0.09 mol/mol. Bezüglich der binären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte sind die Fehler in der Vorhersage der Zusammensetzung noch größer: Die Vorhersage des Flüssig-flüssig-Gleichgewichts zwischen Wasser und Butylacetat überschätzt die Löslichkeit von Wasser in der organischen Phase durchschnittlich um etwa 0.23 mol/mol. Die Löslichkeit von Butylacetat in Wasser wird hingegen gut vorhergesagt. Das Modell sagt sowohl die Zunahme der Löslichkeit von Wasser in Butanol als auch die von Butanol in Wasser mit zunehmender Temperatur wesentlich zu moderat voraus. So wird die Löslichkeit von Wasser in Butanol bei 70 °C von COSMO-RS gut abgeschätzt, wohingegen die Löslichkeiten bei höheren Temperaturen mit relativ großen Fehlern behaftet sind. Bei der Vorhersage ternärer und quaternärer Flüssig-flüssig-Gleichgewichte wurde der Phasenzerrfall oft nicht vorhergesagt. Daher können hier keine typischen Abweichungen in der Zusammensetzung angegeben werden.

Eine Schwierigkeit des Modells liegt in der Behandlung assoziierender Fluide. Dies zeigt sich besonders bei der Betrachtung essigsäurehaltiger Gemische: Liegt Essigsäure in einer Binärmischung mit Wasser, also einer sehr polaren Komponente, vor, so lässt sich das Siedeverhalten des Gemischs qualitativ richtig wiedergeben, wenn Essigsäure als Monomer beschrieben wird. Das zeotrope Siedeverhalten des Gemischs aus Essigsäure und dem kaum polaren Butylacetat hingegen wird qualitativ falsch als azeotropes System vorhergesagt, wenn Essigsäure als monomeres Molekül modelliert wird. Wird Essigsäure jedoch mit Hilfe der Oberflächenladungsdichteverteilung eines Essigsäure-Dimers beschrieben, kann das Siedeverhalten qualitativ richtig beschrieben werden.

Da in dem betrachteten Stoffsystem mit Wasser, Essigsäure und Butanol drei polare Stoffe vorhanden sind, mit Butylacetat jedoch nur ein verhältnismäßig unpolarer Stoff, wurden alle Moleküle mit Hilfe der Oberflächenladungsdichteverteilung der entsprechenden Monomere beschrieben. Dies trägt

Tab. 6.8: Abweichung bei der Berechnung von Phasengleichgewichten mit COSMO-RS.

Abweichung	V12	V13	V14	V23	V24	V34
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	8.21	4.64	4.77	8.83	9.98	1.46
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	4.56	1.70	1.71	2.74	3.98	0.65
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.153	0.114	0.231	0.138	0.146	0.133
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.083	0.032	0.092	0.050	0.053	0.048

Abweichung	V123	V124	V134	V234	V1234
$\Delta T^{\max} / \text{K}$	12.44	11.78	7.99	17.60	5.22
$\Delta T^{\text{av}} / \text{K}$	4.58	3.80	3.97	15.52	2.15
$\Delta y^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.324	0.332	0.154	0.054	0.116
$\Delta y^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.137	0.078	0.064	0.019	0.036

Abweichung	L12	L13
$\Delta x^{\text{I,max}} / (\text{mol/mol})$	0.264	0.241
$\Delta x^{\text{I,av}} / (\text{mol/mol})$	0.232	0.065
$\Delta x^{\text{II,max}} / (\text{mol/mol})$	0.014	0.078
$\Delta x^{\text{II,av}} / (\text{mol/mol})$	0.004	0.017

der Vorstellung Rechnung, dass alle assoziierenden Moleküle in dem Gemisch auch Assoziationspartner einer anderen Molekülsorte antreffen können.

COSMO-RS erlaubt die Berechnung von chemischen Potentialen von Reinstoffen. Aus diesen kann mit Hilfe der Gleichungen (4.7) und (4.8) ein Wert für die Reaktionsgleichgewichtskonstante K_a bei der herrschenden Temperatur berechnet werden. Im hier interessierenden Temperaturbereich werden die von COSMO-RS errechneten Werte von K_a gut durch folgende Funktion angenähert:

$$K_a(T) = 98.28 \cdot \exp\left(-\frac{535.1}{T/\text{K}}\right) \quad (6.10)$$

Wie die Abbildungen 6.14 bis 6.16 zeigen, wird die Zusammensetzungsabhängigkeit von K_x mit dem Anstieg der Werte ausgehend von Gemischen mit hohem zu niedrigem Butanolgehalt bei 80 °C und 100 °C qualitativ richtig beschrieben. Auch der Verlauf von K_x in der organischen Phase bei Flüssig-flüssig-Phasenzerrfall wird zwar nur schwach ausgeprägt, aber qualitativ wiedergegeben. Die vorhergesagten Werte von K_x in der entsprechenden wässrigen Phase liegen in der Größenordnung der experimentell gefundenen Werte. Auffällig ist, dass die Wiedergabe des Verlaufs von K_x bei 80 °C am

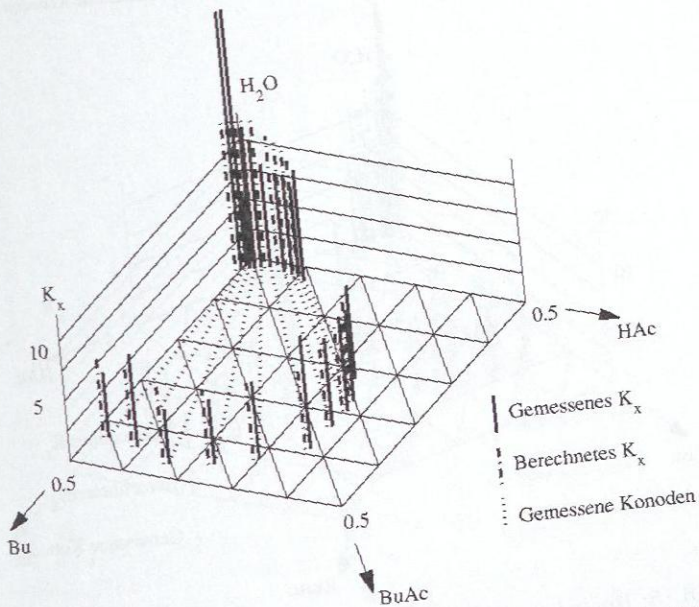
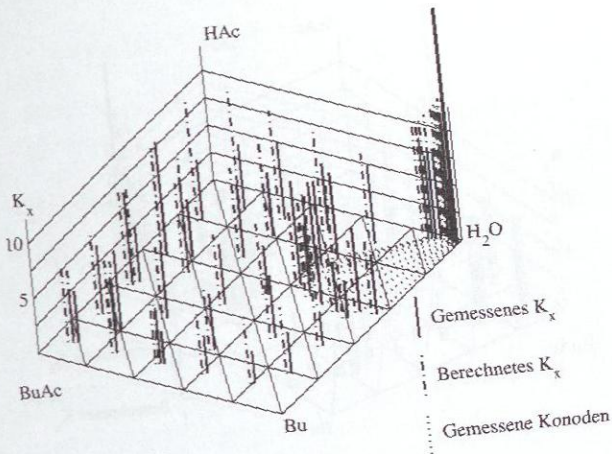


Abb. 6.14: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C: Experiment und Vorhersage mit COSMO-RS. Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

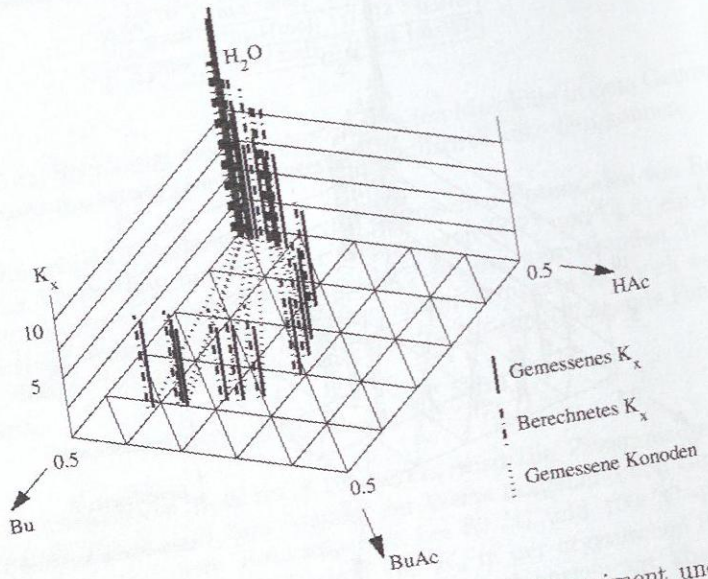
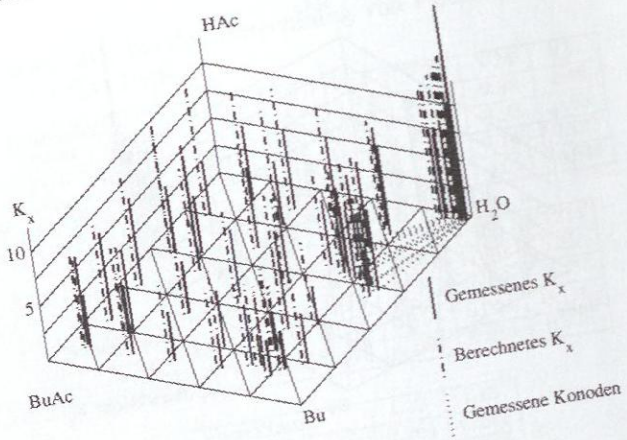


Abb. 6.15: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C: Experiment und Vorhersage mit COSMO-RS. Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

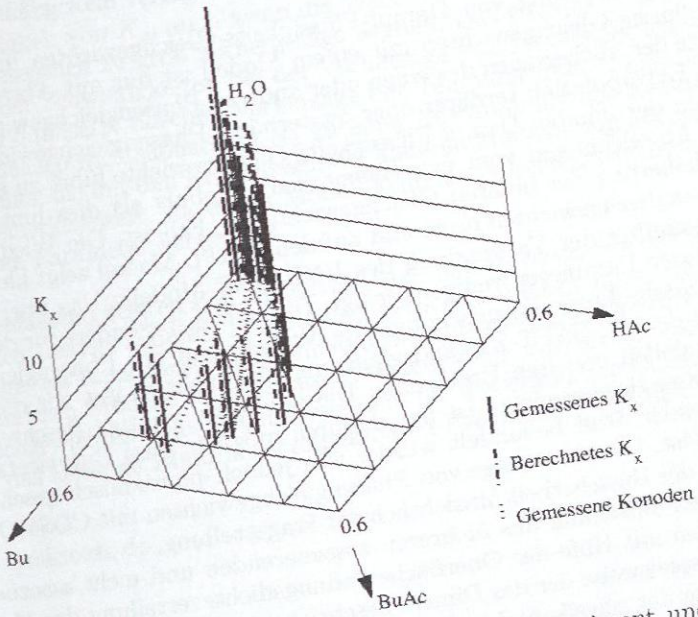
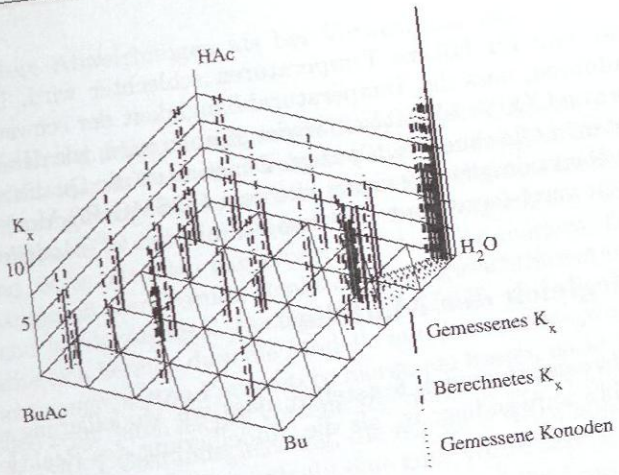


Abb. 6.16: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C: Experiment und Vorhersage mit COSMO-RS. Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

besten ist und für höhere Temperaturen schlechter wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Temperaturabhängigkeit der schwach exothermen Reaktion von COSMO-RS falsch wiedergegeben wird, wie das Vorzeichen des Exponenten in Gleichung (6.10) zeigt. Dennoch ist die Qualität der Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts mit dem COSMO-RS-Modell bemerkenswert. Sie ist vergleichbar mit Vorhersagen mit den G^E -Modellen.

6.5 Vergleich der Modelle

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Modellierung der Phasengleichgewichte aufwändiger ist als die Modellierung des Reaktionsgleichgewichts.

Die Beschreibung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten und von Flüssig-flüssig-Gleichgewichten mit einem Modell ist nur mit Abstrichen in der Güte der Vorhersagen des einen oder anderen Phasengleichgewichts möglich. Die Extrapolation ternärer oder quaternärer Phasengleichgewichte aus Modellen der binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte führt zu etwas größeren Abweichungen vom experimentellen Ergebnis als dies hinsichtlich der Modellierung der binären Gleichgewichte der Fall ist. Die Wiedergabe von Phasengleichgewichten basierend auf dem NRTL-Modell zeigt kleine Vorteile gegenüber der Verwendung des UNIQUAC-Modells, das über einen anpassbaren Parameter weniger verfügt. Dies gilt insbesondere für den Bereich der Flüssig-flüssig-Entmischung. Die Vorhersagen der Phasengleichgewichte mit der PC-SAFT-Zustandsgleichung sind nicht so gut wie die mit den G^E -Modellen erzielten Ergebnisse. Die qualitativ richtige Beschreibung aller Phasengleichgewichte ist nur dadurch möglich, dass Butylacetat als assoziierender Stoff behandelt wurde, was jedoch physikalisch gesehen nicht korrekt ist. Die Vorhersage von Phasengleichgewichten mit COSMO-RS unterliegt der Unsicherheit hinsichtlich der Fragestellung, ob assoziierende Stoffe in einer Mischung aus mehreren assoziierenden und nicht assoziierenden Molekülen mit Hilfe der Oberflächenladungsdichteverteilung des Monomers oder beispielsweise der des Dimers beschrieben werden sollen. Unter Berücksichtigung der physikalischen Charakteristik der jeweiligen Mischung war es hier jedoch möglich, mit COSMO-RS qualitativ richtige binäre Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte vorherzusagen. In quantitativer Hinsicht bestehen

hier aber größere Abweichungen als bei Verwendung der zuvor diskutierten Ansätze.

Angesichts der Unsicherheiten, mit denen die Messwerte von K_x insbesondere in Konzentrationsrandbereichen behaftet sind, und angesichts der Sensitivität der Phasengleichgewichtsmodelle gegenüber der Gemischzusammensetzung in Regionen, in denen eine oder mehrere Komponenten relativ stark verdünnt sind, ist es mit allen hier erprobten Modellen möglich, die Konzentrationsabhängigkeit der Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante K_x zufriedenstellend wiederzugeben. Bezüglich des NRTL- und des UNIQUAC-Modells stellte sich heraus, dass die Modelle mit den an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepassten Parametern hierzu am besten geeignet sind. Das NRTL-Modell zeigt dabei leichte Vorteile gegenüber dem UNIQUAC-Modell. Auch die PC-SAFT-Zustandsgleichung, die nur über einen anpassbaren Parameter je Binärsystem verfügt, erlaubt eine gute Vorhersage der Konzentrationsabhängigkeit von K_x , auch wenn die Werte für hohe Essigsäurekonzentrationen wesentlich zu groß vorhergesagt werden. Das COSMO-RS-Modell führt trotz der Schwierigkeiten bei der Vorhersage von Phasengleichgewichten und der qualitativ falschen Vorhersage der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgleichgewichtskonstante K_a zu einer Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts, die mit den Ergebnissen der anderen Modelle vergleichbar ist. Dies ist bemerkenswert, da dieses Modell keine an Mischungseigenschaften anpassbaren Parameter verwendet.

Zusammenfassend zeigten sich das UNIQUAC- und insbesondere das NRTL-Modell den beiden anderen Phasengleichgewichtsmodellen hinsichtlich der Vorhersage des Reaktionsgleichgewichts etwas überlegen. Dennoch sind die beiden anderen Modelle interessante Werkzeuge zur Vorhersage von Reaktionsgleichgewichten. Dies gilt insbesondere für das prädiktive COSMO-RS-Modell, das keine an Binärdaten anpassbaren Parameter verwendet.

Kapitel 7

Reaktionskinetik

7.1 Experimente

Die Reaktionskinetik der Veresterungsreaktion wurde wie das Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C, 100 °C und 120 °C untersucht. Hierbei wurde die Schwefelsäurekonzentration zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ mol/mol und 0.002 mol/mol variiert, wobei der Schwerpunkt der Untersuchungen auf Reaktionen mit einer Schwefelsäurekonzentration von etwa 0.001 mol/mol lag. Abbildung 7.1 verdeutlicht, dass die Anfangszusammensetzungen einen weiten Teil des Zusammensetzungsraums außerhalb des Bereichs der Mischungslücke abdecken. Tabelle H.1 fasst die der Abbildung 7.1 zugrunde liegenden Daten zusammen. Die entsprechenden experimentellen Reaktionskinetiken in Form der zeitlichen Verläufe des Molanteils von Wasser in den reagierenden Mischungen sind ebenfalls in Anhang H.1 angegeben.

7.2 Modellierung

Die Modellierung der Reaktionskinetik mit Hilfe des in Abschnitt 4.3 vorgestellten Stoßansatzes wurde basierend auf den schon zur Vorhersage des Reaktionsgleichgewichts erprobten Modellansätzen vorgenommen. Bezüglich der beiden G^E -Modelle wurden die an die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepassten Modellparameter zugrunde gelegt, da sich diese am besten zur Berechnung des Reaktionsgleichgewichts eignen.

Zur Beurteilung der Güte dieser reaktionskinetischen Ansätze ist ein Vergleich der zeitlichen Änderung von Molanteilen nicht geeignet, da die modellierten Gleichgewichtszusammensetzungen von vornherein etwas von den entsprechenden Messwerten abweichen. Daher wird der Vergleich zwischen

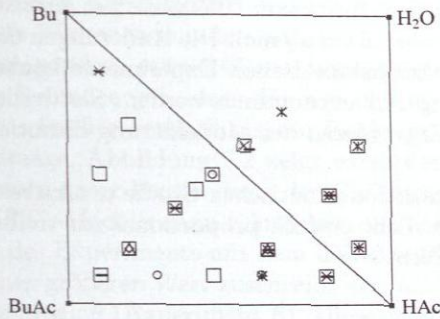


Abb. 7.1: Überblick über die Experimente zur Reaktionskinetik: Zusammensetzungen zu Beginn der Reaktion in mol/mol. Legende zu den Symbolen: Temperatur/ $^{\circ}\text{C}$, Katalysatorkonzentration/(mol/mol): \diamond (80, $5 \cdot 10^{-4}$); \square (80, 0.001); \triangle (80, 0.0015); \circ (80, 0.002); $-$ (100, 0.001); $+$ (100, 0.002); \times (120, 0.001); $*$ (120, 0.002).

Modellierung und Experiment hier mit Hilfe der zeitlichen Entwicklung des relativen Reaktionsfortschritts

$$\Delta\xi^{\text{rel}}(t) = \frac{x_{\text{BuAc}}(t) - x_{\text{BuAc}}^0}{x_{\text{BuAc}}^{\text{GG}} - x_{\text{BuAc}}^0} \quad (7.1)$$

durchgeführt. Dabei ist x_{BuAc}^0 der anfängliche Molanteil von Butylacetat, $x_{\text{BuAc}}(t)$ ist der Molanteil von Butylacetat zum betrachteten Zeitpunkt t , und $x_{\text{BuAc}}^{\text{GG}}$ ist der Molanteil von Butylacetat im Reaktionsgleichgewicht. Es sei angemerkt, dass der relative Reaktionsfortschritt bezüglich jeder reagierenden Komponente auf dieselbe Weise formuliert werden kann.

Hinsichtlich der Einordnung der Abweichungen, die zwischen experimentellem Ergebnis und Vorhersage bestehen, muss die gesamte Zusammensetzungsänderung im Verlauf der Reaktion berücksichtigt werden. Bei Experimenten, in denen ein Edukt mit verhältnismäßig geringem Molanteil vorgelegt wurde, ändern sich die Molanteile der an der Reaktion beteiligten Stoffe

oftmals um weniger als 0.1 mol/mol. Dann entspricht eine Abweichung im relativen Reaktionsfortschritt von 10% nur einer Abweichung in den Molanteilen von weniger als 0.01 mol/mol. Die Änderungen der Zusammensetzung im Verlauf der reaktionskinetischen Experimente können den Tabellen H.2 bis H.14 in Anhang H.1 entnommen werden. Sie werden im Folgenden zusammen mit den Ergebnissen der Modellierung diskutiert.

Ein Ergebnis der reaktionskinetischen Studie unterstreicht, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nicht einfach proportional zur treibenden Kraft der Reaktion, also zum Term

$$\left(a_{\text{HAc}} a_{\text{Bu}} - \frac{1}{K_a} a_{\text{BuAc}} a_{\text{H}_2\text{O}} \right) \quad \text{bzw.} \quad \left(f_{\text{HAc}} f_{\text{Bu}} - \frac{1}{K_f} f_{\text{BuAc}} f_{\text{H}_2\text{O}} \right)$$

aus den Gleichungen (4.25) bzw. (4.27), ist. Vielmehr hängt sie auch von der Aktivität a_P bzw. der Fugazität f_P der Protonen ab, die mangels geeigneter Messwerte empirisch modelliert werden muss.

Dieser Sachverhalt wird durch den Versuch verdeutlicht, einen reaktionskinetischen Ansatz zu verwenden, der die Aktivität bzw. die Fugazität entsprechend

$$a_P = \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{mol/mol}} + z_3 \cdot \frac{x_{\text{HAc}}}{\text{mol/mol}} \right)^{\left(z_4 \cdot \exp\left(\frac{z_5}{T/K}\right) \right)} \quad (7.2)$$

bzw.

$$f_P = \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{mol/mol}} + z_3 \cdot \frac{x_{\text{HAc}}}{\text{mol/mol}} \right)^{\left(z_4 \cdot \exp\left(\frac{z_5}{T/K}\right) \right)} \quad (7.3)$$

lediglich als Funktion der Konzentration der Schwefelsäure und der autokatalytischen Essigsäure beschreibt, wobei z_3 , z_4 und z_5 anpassbare Parameter sind. Für zwei Experimente, die bei derselben Temperatur und mit derselben Schwefelsäurekonzentration durchgeführt wurden, die eine identische anfängliche Essigsäurekonzentration aufweisen und die darüber hinaus durch denselben Gleichgewichtsumsatz gekennzeichnet sind, würde dann das Produkt aus Aktivität bzw. Fugazität der Protonen und dem kinetischen Faktor $z_1 \cdot \exp\left(\frac{z_2}{T}\right)$ bei identischem Reaktionsfortschritt denselben Wert annehmen. Somit würde der Unterschied zwischen beiden Reaktionskinetiken durch den oben genannten treibenden Term des reaktionskinetischen Ansatzes beschrieben werden. Die Experimente 8 und 15 stellen ein solches

Beispiel dar: Der einzige wesentliche Unterschied in den Reaktionsbedingungen besteht darin, dass in Experiment 8 in der Einwaage etwa 0.45 mol/mol Butylacetat und kein Wasser vorhanden war, dass in Experiment 15 hingegen kein Butylacetat, sondern etwa 0.45 mol/mol Wasser vorgelegt wurden. Der experimentelle Befund ergab, dass die von der wasserfreien Einwaage startende Reaktion schneller verläuft als die Reaktion ausgehend von der wasserhaltigen Einwaage. Abbildung 7.2 zeigt exemplarisch, dass ein reaktionskinetischer Ansatz unter Verwendung der Gleichungen (7.2) und (4.25) auf der Basis des NRTL-Modells dazu führt, dass die Vorhersage der Reaktionsgeschwindigkeit des Experiments mit dem höheren Molanteil von Wasser (Experiment 15) einen größeren Wert zuschreibt als dem Experiment mit der höheren Esterkonzentration (Experiment 8). Diese Vorhersage widerspricht jedoch dem experimentellen Befund. Die Verwendung der anderen hier diskutierten Modelle führte zu einem qualitativ identischen Ergebnis.

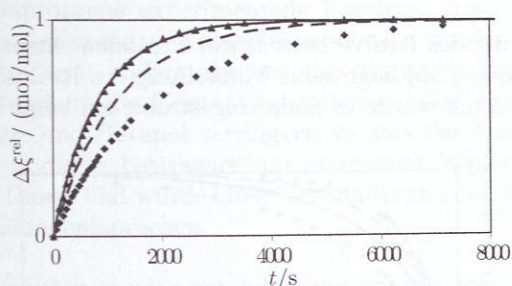


Abb. 7.2: Experimentelle Reaktionskinetik und auf dem NRTL-Modell basierende Vorhersage mit Modellierung der Aktivität von Protonen entsprechend Gleichung (7.2). \blacktriangle Experiment 8 (relativ hoher Butylacetatanteil), $- -$ Berechnung zu Experiment 8, \blacklozenge Experiment 15 (relativ hoher Wasseranteil), $-$ Berechnung zu Experiment 15.

Wird die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität der Protonen hingegen unter Einbeziehung der Molanteile einer oder mehrerer der anderen Komponenten modelliert, so kann der Unterschied zwischen den beiden Re-

aktionskinetiken zumindest qualitativ richtig beschrieben werden. Die diesbezüglichen Untersuchungen ergaben, dass beispielsweise die folgende Formulierung der Aktivität a_P bzw. Fugazität f_P der Protonen im reaktionskinetischen Ansatz entsprechend den Gleichungen (4.25) bzw. (4.27) zu besseren Ergebnissen führt:

$$a_P = \left(1 - \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol/mol}}\right) \cdot \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{mol/mol}} + z_3 \cdot \frac{x_{\text{HAc}}}{\text{mol/mol}}\right)^{\left(z_4 \cdot \exp\left(\frac{z_5}{T/K}\right)\right)} \quad (7.4)$$

$$f_P = \left(1 - \frac{x_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{mol/mol}}\right) \cdot \left(\frac{x_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{mol/mol}} + z_3 \cdot \frac{x_{\text{HAc}}}{\text{mol/mol}}\right)^{\left(z_4 \cdot \exp\left(\frac{z_5}{T/K}\right)\right)} \quad (7.5)$$

Abbildung 7.3 zeigt am Beispiel des NRTL-basierten Kinetikansatzes, dass die Experimente 8 und 15 mit diesem Modell qualitativ richtig beschrieben werden.

Der Formulierung des Realverhaltens der Protonen entsprechend den Gleichungen (7.4) bzw. (7.5) liegt keine Vorstellung des Reaktionsmechanismus zu Grunde. Auch wurde es nicht angestrebt, ein empirisches Modell für

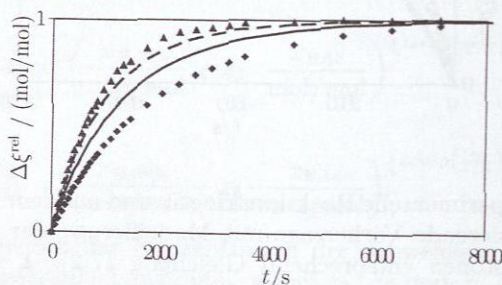


Abb. 7.3: Experimentelle Reaktionskinetik und auf dem NRTL-Modell basierende Vorhersage mit Modellierung der Aktivität von Protonen entsprechend Gleichung (7.4). ▲ Experiment 8 (relativ hoher Butylacetatanteil), — — Berechnung zu Experiment 8, ◆ Experiment 15 (relativ hoher Wasseranteil), — — Berechnung zu Experiment 15.

das Realverhalten der Protonen zu formulieren, das über eine noch größere Zahl anpassbarer Parameter verfügt, da die Anzahl der durchgeführten reaktionskinetischen Experimente als Datenbasis der entsprechenden Parameteranpassung nicht ausreichend ist. Vielmehr sollen die auf den Gleichungen (7.4) bzw. (7.5) beruhenden Modelle die Möglichkeit aufzeigen, durch eine geeignete Modellierung des Realverhaltens der Protonen eine bessere Beschreibung von Reaktionskinetiken zu erreichen. Die Parameter z_3 , z_4 und z_5 in den Gleichungen (7.4) bzw. (7.5) sind anpassbare Parameter, so dass der reaktionskinetische Ansatz zusammen mit den in Abschnitt 4.3 eingeführten Parametern z_1 und z_2 fünf anpassbare Parameter umfasst. Die für die verschiedenen Gleichgewichtsmodelle angepassten Parameter sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Es sei darauf hingewiesen, dass im weiteren Verlauf dieses Abschnitts die in Tabelle 7.1 eingeführten Abkürzungen für die Modelle verwendet werden.

Das oben angesprochene experimentelle Ergebnis, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Wasserkonzentration in der Einwaage etwas abnimmt, könnte damit erklärt werden, dass Wasser in der Solvathülle der protonierten Essigsäure die Kontaktwahrscheinlichkeit zwischen der protonierten Essigsäure und Butanol verringert, so dass die Anlagerung von Butanol an die protonierte Essigsäure mit steigender Wasserkonzentration erschwert wird. Dieser Fall würde einer Verminderung der Aktivität der protonierten Essigsäure entsprechen.

Die Reaktionskinetiken werden von allen hier vorgestellten Modellen mit ei-

Tab. 7.1: Reaktionskinetische Parameter für verschiedene Phasengleichgewichtsmodelle. NV: NRTL angepasst an VLE-Daten, UV: UNIQUAC angepasst an VLE-Daten, PCS: PC-SAFT, CRS: COSMO-RS, VCRS: vereinfachtes COSMO-RS.

Modell	z_1	z_2	z_3	z_4	z_5
NV	$3.993 \cdot 10^7$	-5007.0	$8.490 \cdot 10^{-4}$	1.016	116.6
UV	$3.989 \cdot 10^7$	-5012.0	$8.502 \cdot 10^{-3}$	0.986	126.6
PCS	$2.999 \cdot 10^{12}$	-7477.0	$3.000 \cdot 10^{-4}$	82.17	-1598.0
CRS	56.90	-597.7	$3.717 \cdot 10^{-3}$	0.1899	675.1
VCRS	$7.023 \cdot 10^4$	4082.0	$1.164 \cdot 10^{-3}$	0.2305	759.1

Tab. 7.2: Maximale und durchschnittliche Abweichungen des relativen Reaktionsfortschritts entsprechend Gleichung (7.1) für die betrachteten Modelle.

Modell	NV	UV	PCS	CRS	VCRS
$\Delta\xi^{\max} / (\text{mol/mol})$	0.329	0.333	0.377	0.347	0.439
$\Delta\xi^{\text{av}} / (\text{mol/mol})$	0.0360	0.0411	0.0411	0.0393	0.0405

ner durchschnittlichen absoluten Abweichung $\Delta\xi^{\text{av}}$ von etwa $\pm 4\%$ des relativen Reaktionsfortschritts wiedergegeben, wie Tabelle 7.2 zeigt. Wie die dort ebenfalls angeführte maximale Abweichung $\Delta\xi^{\max}$ zwischen experimentellem und berechnetem relativen Reaktionsfortschritt zeigt, gibt es jedoch auch experimentelle Reaktionskinetiken, die vom Modell besonders in der Anfangsphase der Reaktion schlecht wiedergegeben werden. Abbildung 7.4 zeigt ein Beispiel für eine von allen Modellen gut beschriebene Reaktionskinetik. Die Reaktionsgeschwindigkeit des in Abbildung 7.5 dargestellten Experiments hingegen wird von den meisten Modellen zu hoch eingeschätzt. Abbildung 7.6 stellt eine Reaktionskinetik dar, die von den Modellen größtenteils mit zu niedriger Reaktionsgeschwindigkeit vorhergesagt wird. Es sei darauf hingewiesen, dass das auf der PC-SAFT-Zustandsgleichung basierende reaktionskinetische Modell, das Experiment 2 in Abbildung 7.6 am besten beschreibt, im Vergleich zu den anderen Modellen die schlechteste Vorhersage der Kinetik 15 in Abbildung 7.5 hervorbringt. Umgekehrt sagt der reaktionskinetische Ansatz auf Basis des vereinfachten COSMO-RS-Modells Reaktionskinetik 15 gut vorher, beschreibt des Experiment 2 jedoch schlechter.

Die Abbildungen H.1 bis H.7 in Anhang H.2 fassen die weiteren reaktionskinetischen Experimente und die entsprechenden Modellvorhersagen zusammen. Wie daraus ersichtlich ist, werden die meisten Kinetiken von allen Modellen gut wiedergegeben. Dennoch gibt es einige Beispiele in der Art der Abbildungen 7.5 und 7.6. Es ist jedoch keine Systematik zwischen dem Konzentrationsbereich von Experimenten, deren Reaktionsgeschwindigkeit von den Modellen über- oder unterschätzt wird, und der qualitativen Abweichung offensichtlich. Daher wurde diesen Abweichungen wie oben diskutiert auch nicht durch eine empirische Modellvariation begegnet werden. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, dass der Versuch, die entsprechend der Untersuchung von Leyes und Othmer [51] auftretende Reaktion zwischen Schwefelsäure und Butanol zu der ebenfalls katalytisch wirkenden Butylsul-

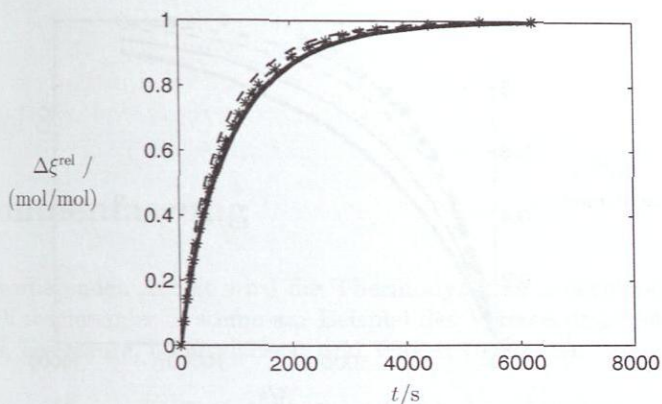


Abb. 7.4: Reaktionskinetisches Experiment 12 im Vergleich zur Modellierung. \star Experiment, — NV, - - UV, - · PCS, · · · CRS, - - - VCRS (Abkürzungen: siehe Tab. 7.1).

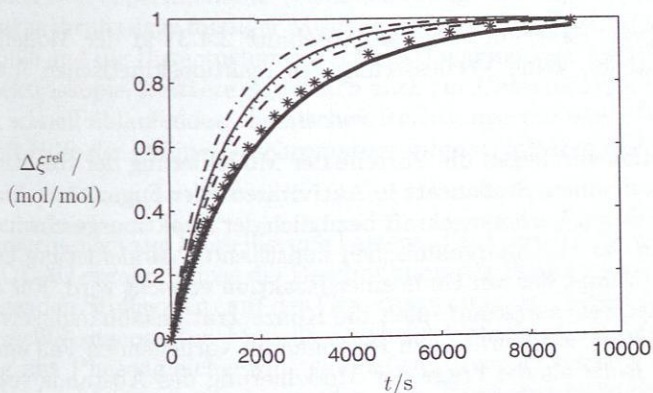


Abb. 7.5: Reaktionskinetisches Experiment 15 im Vergleich zur Modellierung. \star Experiment, — NV, - - UV, - · PCS, · · · CRS, - - - VCRS (Abkürzungen: siehe Tab. 7.1).

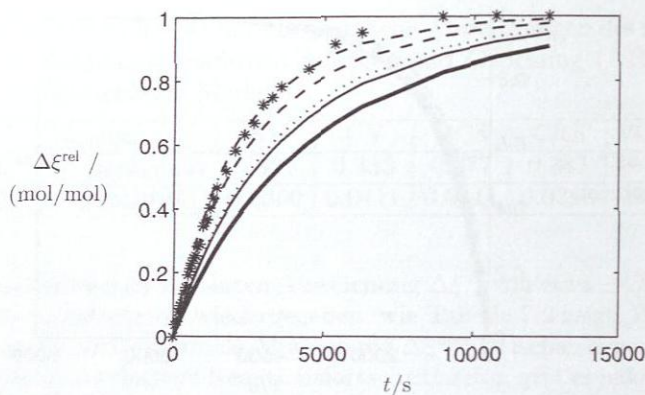


Abb. 7.6: Reaktionskinetisches Experiment 2 im Vergleich zur Modellierung. \star Experiment, $-$ NV, $--$ UV, $- \cdot$ PCS, \dots CRS, $-$ VCRS (Abkürzungen: siehe Tab. 7.1).

fonsäure (vgl. Reaktion (XV) in Abschnitt 2.4.3) in der Modellierung zu berücksichtigen, keine Verbesserung des reaktionskinetischen Ansatzes erbrachte.

Zusammenfassend liegen die Vorteile der Modellierung der Reaktionskinetik basierend auf einem Stoßansatz in Aktivitäten oder Fugazitäten hier weniger in einer größeren Vorhersagekraft bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit als vielmehr in der thermodynamischen konsistenten Modellierung des Gleichgewichtszustands, der am Ende einer Reaktion erreicht wird. Für den zeitlichen Konzentrationsverlauf spielt die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität der katalytisch wirksamen Protonen im vorliegenden Fall eine weitaus wichtigere Rolle als die Frage der Modellierung des Abstands vom Reaktionsgleichgewicht. Aus diesem Grund weist auch eine Modellierung der Reaktionskinetik basierend auf einem Ansatz in Kontaktwahrscheinlichkeiten mit Hilfe des COSMO-RS-Modells keine praktischen Vorteile gegenüber bekannten Ansätzen auf. Dieser Ansatz ist vor allem aus physikalisch-chemischen und thermodynamischen Überlegungen heraus interessant. Er könnte sich insbesondere als Grundlage für die Entwicklung physikalisch-chemisch sinnvoller Ansätze für die katalytische Aktivität der Protonen anbieten.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Thermodynamik mehrphasiger fluider, chemisch reagierender Systeme am Beispiel des Veresterungssystems aus *n*-Butanol, Essigsäure, *n*-Butylacetat und Wasser behandelt.

Um die experimentelle Datenbasis hinsichtlich der Modellierung der untersuchten mehrphasigen reagierenden Mischung zu verbessern, wurden in der vorliegenden Arbeit umfassende experimentelle Daten zu Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-flüssig-Gleichgewichten, zu Reaktionsgleichgewichten sowie zur Reaktionskinetik im betrachteten Stoffsystem erworben. Dabei kamen im wesentlichen zwei experimentelle Techniken erfolgreich zum Einsatz, die Untersuchung mehrphasiger flüssiger Mischungen mit Hilfe der Online-Gaschromatographie und die Untersuchung von Reaktionskinetiken mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie. Letztere eignet sich auch zur Untersuchung von verhältnismäßig schnell ablaufenden chemischen Reaktionen mit einer Genauigkeit, die der mit Hilfe der Online-Gaschromatographie erzielbaren Güte vergleichbar ist.

Die Untersuchungen zur Modellierung basierend auf den G^E -Modellen NRTL und UNIQUAC ergaben, dass die Beschreibung des Reaktionsgleichgewichts im vorliegenden Stoffsystem auf der Grundlage eines an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepassten Modells deutliche Vorteile gegenüber einer Modellierung mit Phasengleichgewichtsmodellen, deren Parameter an Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepasst wurden, hat. Die konsistente Beschreibung von Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-flüssig-Gleichgewicht durch ein thermodynamisches Modell hingegen ist nur mit Einschränkungen möglich. Hierfür ist das NRTL-Modell besser geeignet als das UNIQUAC-Modell, das über einen anpassbaren Parameter je Binärgemisch weniger verfügt als das NRTL-Modell.

Die PC-SAFT-Zustandsgleichung verfügt anders als die oben genannten G^E -

Modelle nur über einen an Phasengleichgewichtsdaten anpassbaren Parameter je Binärgemisch. Trotz der daraus resultierenden Nachteile in der Berechnung von Phasengleichgewichten ist die Vorhersage von Reaktionsgleichgewichten zufriedenstellend möglich. Damit bietet sich diese Zustandsgleichung insbesondere dann zur Modellierung mehrphasiger Phasengleichgewichte mit oder ohne überlagertem Reaktionsgleichgewicht an, wenn nur eingeschränkte Kenntnisse über das thermodynamische Verhalten des Gemischs bekannt sind.

Das auf einem quantenmechanischen Ansatz aufbauende COSMO-RS-Modell, das über keine an Mischungseigenschaften anpassbare Parameter verfügt, ist ebenfalls in der Lage, die Konzentrationsabhängigkeit des Reaktionsgleichgewichts gut vorherzusagen. Allerdings wird die Wärmetönung der betrachteten Reaktion qualitativ falsch beschrieben. Hinsichtlich der Vorhersage von Phasengleichgewichten ergab COSMO-RS Ergebnisse mit größeren Abweichungen vom experimentellen Befund als die anderen Modelle. Hinsichtlich der Modellierung von Gemischen aus in der Gasphase assoziierenden und nicht assoziierenden Stoffen ist auf die Auswahl des Modells zur Beschreibung des assoziierenden Komponente besonderes Augenmerk zu richten. Insgesamt stellt COSMO-RS dennoch ein vielversprechendes Modell dar, das bei fehlendem oder eingeschränktem Wissen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Mischungen zu einer guten Abschätzung dieser Eigenschaften führen kann.

Zusammenfassend zeigt die vorliegende Arbeit, dass die Modellierung des Reaktionsgleichgewichts basierend auf Kenntnissen über die Phasengleichgewichte mit guter Genauigkeit über einen weiten Konzentrationsraum erfolgen kann. Die Modellierung von Phasengleichgewichten zeigte sich im betrachteten reaktiven System anspruchsvoller als die Modellierung des Reaktionsgleichgewichts.

Hinsichtlich der Modellierung von Reaktionskinetiken konnte gezeigt werden, dass alle oben genannten Modelle eine qualitativ gute Beschreibung der Reaktionskinetik über einen weiten Zustandsbereich ermöglichen. Zur Modellierung der Konzentrationsabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit muss im vorliegenden Stoffsystem eine empirische, zusammensetzungsabhängige Beschreibung der Aktivität bzw. Fugazität der katalytisch wirkenden Protonen vorgenommen werden. Die Modellierung der Reaktionskinetik ba-

sierend auf einem treibenden Term in Aktivitäten oder Fugazitäten allein bietet keinen Vorteil hinsichtlich der Vorhersagekraft des Kinetikmodells. Vielmehr liegen die Vorteile der Modellierung der Reaktionskinetik basierend auf Aktivitäten oder Fugazitäten in der thermodynamischen Konsistenz bei Betrachtung mehrphasiger Systeme und in der besseren Modellierung des Gleichgewichtszustands, der den Endpunkt einer Reaktionskinetik darstellt.

Weiterhin wurde die Anwendung von COSMO-RS zur Modellierung von Reaktionskinetiken näher betrachtet. COSMO-RS erlaubt die Berechnung von Kontaktwahrscheinlichkeiten zwischen Oberflächensegmenten in der reagierenden Mischung. Ein thermodynamisch konsistenter reaktionskinetischer Ansatz 2. Ordnung auf der Basis von Aktivitäten, die mit COSMO-RS berechnet werden, kann als Stoßansatz zwischen reagierenden Segmenten in den betreffenden Molekülen interpretiert werden, der mit den Kontaktwahrscheinlichkeiten dieser Oberflächensegmente formuliert ist. Somit stellt COSMO-RS einen sehr interessanten Ansatz zur Modellierung chemischer Reaktionen dar.

The first part of the document is a letter from the Secretary of the Board of Directors to the members of the Board. It discusses the financial results of the company for the year ending December 31, 1924. The letter states that the company has achieved a net profit of \$1,200,000, which is a significant increase over the previous year. This is due to the successful completion of several large-scale projects and the efficient management of the company's resources. The letter also mentions that the company has paid a dividend of \$1.00 per share to the members of the Board.

The second part of the document is a report from the Board of Directors to the shareholders. It provides a detailed overview of the company's operations and financial performance. The report highlights the company's strong growth and the successful completion of its major projects. It also discusses the company's plans for the future, including the expansion of its operations and the development of new products. The report concludes with a statement of confidence in the company's future prospects.

The third part of the document is a report from the Board of Directors to the shareholders. It provides a detailed overview of the company's operations and financial performance. The report highlights the company's strong growth and the successful completion of its major projects. It also discusses the company's plans for the future, including the expansion of its operations and the development of new products. The report concludes with a statement of confidence in the company's future prospects.

The fourth part of the document is a report from the Board of Directors to the shareholders. It provides a detailed overview of the company's operations and financial performance. The report highlights the company's strong growth and the successful completion of its major projects. It also discusses the company's plans for the future, including the expansion of its operations and the development of new products. The report concludes with a statement of confidence in the company's future prospects.

The fifth part of the document is a report from the Board of Directors to the shareholders. It provides a detailed overview of the company's operations and financial performance. The report highlights the company's strong growth and the successful completion of its major projects. It also discusses the company's plans for the future, including the expansion of its operations and the development of new products. The report concludes with a statement of confidence in the company's future prospects.

Anhang A

Gaschromatographische Analyse

A.1 Analytische Methode

Tab. A.1: GC-Analytik.

Gaschromatograph	HP5890A
Trennsäule:	Chrompack CP52B, 30m, 0.45 mm O.D., 0.32 mm I.D., 0.25 μm Filmdicke
Injektor:	Splitinjektor bei 250°C
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor bei 250°C
Temperaturprogramm:	60 °C (12 min), 40 K/min : 160 °C (4 min), 40 K/min : 180 °C (1 min)
Trärgas:	Helium
Säulenvordruck:	35 kPa
Säulenfluss bei 60°C im Ofen:	0.83 ml/min
Make-up-Gasstrom:	6.9 ml/min
Referenzgasstrom:	23.7 ml/min
Septum Purge:	1.9 ml/min
Splitverhältnis:	200:1

A.2 Kalibrierung des Gaschromatographen

Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wurden binäre, ternäre und quaternäre Gemische mit der oben vorgestellten Analysenmethode untersucht. Daraus ergaben sich die in Tabelle A.2 angegebenen Response-Faktoren. Die relativen Abweichungen der mit Hilfe dieser Response-Faktoren aus den experimentell ermittelten Flächenanteilen berechneten Molanteile von den eingewogenen Molanteilen liegen typischerweise unter 5% und durchschnittlich bei etwa 2%. Bezüglich Komponenten mit einem Molanteil von wenigen Molprozent in einer Mischung können die relativen Fehler 5% deutlich übersteigen und bis zu 25% erreichen.

Tab. A.2: Response-Faktoren für die GC-Analytik.

Stoff	Response-Faktor
Wasser	2.896
<i>n</i> -Butylacetat	0.510
<i>n</i> -Butanol	0.756
Essigsäure	1.000

Anhang B

Modellierung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten assoziierender Stoffe

Zur Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in Gemischen, die in der Gasphase assoziierende Stoffe wie zum Beispiel Carbonsäuren enthalten, muss berücksichtigt werden, dass der assoziierende Stoff eine Mischung aus Monomeren und Dimeren darstellt. Damit ist die Zahl der im Gemisch vorhandenen, theoretisch unterscheidbaren Molekülsorten größer als die Anzahl der Komponenten. Die verwendete Phasengleichgewichtsbedingung müsste dann sowohl für die Monomere als auch für die Dimere in der Mischung formuliert werden. Bei Verwendung der Phasengleichgewichtsbeziehung (4.1) ist dies nicht ohne weiteres möglich, da nur der pauschale Dampfdruck der assoziierenden Komponente, nicht jedoch die Dampfdrücke der Monomere und der Dimere experimentell zugänglich sind. Gleiches gilt für die Molanteile. Daher bietet es sich an, die Phasengleichgewichtsbeziehung nach Gleichung (4.1) für die pauschalen Komponenten zu formulieren. Eine Modellierung der Assoziation in der Flüssigphase ist im betrachteten Stoffgemisch erfahrungsgemäß nicht notwendig, so dass sie hier nicht näher betrachtet wird. Entsprechend werden im Folgenden pauschale und wahre Molanteile in der Flüssigphase gleichbedeutend verwendet.

Gleichung (4.1) für pauschale Komponenten, die lediglich in der Gasphase dimerisieren, lautet

$$\tilde{p}_i^S(T) \tilde{\varphi}_i^S(T) \underbrace{x_i \gamma_i(T, p, \underline{x})}_{\equiv \tilde{x}_i \gamma_i(T, p, \underline{x})} = p \tilde{y}_i \tilde{\varphi}_i^{\text{gas}}(T, p, \underline{y}), \quad (\text{B.1})$$

wobei pauschale Größen im Gegensatz zu den wahren Größen in Gleichung (4.1) durch eine Tilde gekennzeichnet sind. Nach dem Theorem von Prigogine ist die Fugazität der pauschalen Komponente gleich der Fugazität des

entsprechenden Monomers M [21]. Dies gilt sowohl für dimerisierende als auch für nicht dimerisierende Stoffe:

$$\tilde{y}_i \tilde{\varphi}_i = y_{i,M} \varphi_{i,M} \quad (\text{B.2})$$

Daraus ergibt sich für den Siedezustand des Reinstoffs i wegen $\tilde{y}_i = 1$

$$\tilde{\varphi}_i^S = y_{i,M}^{\text{rein } i} \varphi_{i,M}^S \quad (\text{B.3})$$

Der Zusammenhang zwischen den Molanteilen der Monomere und der von diesen gebildeten Dimere wird mit Hilfe der Chemischen Theorie [21] beschrieben. Die Chemische Theorie betrachtet die Dimerisierung als chemische Gleichgewichtsreaktion zwischen zwei Monomeren. Die Gleichgewichtskonstante K_{ij} einer Reaktion zwischen den Monomeren zweier Stoffe i und j in der Gasphase zum entsprechenden Dimer kann folgendermaßen beschrieben werden:

$$K_{ij} = \frac{1}{p} \frac{y_{ij}}{y_{i,M} y_{j,M}} \frac{\varphi_{ij}}{\varphi_{i,M} \varphi_{j,M}} \quad (\text{B.4})$$

Dabei sind y_i und φ_i die Molanteile und Fugazitätskoeffizienten der Monomere i in der Gasphase, und y_{ij} bzw. φ_{ij} bezeichnen die Molanteile und Fugazitätskoeffizienten der aus den Monomeren i und j gebildeten Dimere in der Gasphase. Bei geringem Druck sind die Fugazitätskoeffizienten der wahren Komponenten nahezu gleich eins. Anderenfalls können sie zum Beispiel mit der Nothnagel-Zustandsgleichung [57] beschrieben werden.

Für niedrige Drücke vereinfachen sich demnach die Gleichungen (B.2) bis (B.4):

$$\tilde{y}_i \tilde{\varphi}_i = y_{i,M} \quad (\text{B.5})$$

$$\tilde{\varphi}_i^S = y_{i,M}^{\text{rein } i} \quad (\text{B.6})$$

$$K_{ij} = \frac{1}{p} \frac{y_{ij}}{y_{i,M} y_{j,M}} \quad (\text{B.7})$$

Die Reaktionsgleichgewichtskonstante der Dimerisierung zweier identischer Monomere i wird in dieser Arbeit mit Hilfe des temperaturabhängigen Zusammenhangs

$$\ln (K_{ii}/\text{bar}^{-1}) = A_i + \frac{B_i}{T/\text{K}} \quad (\text{B.8})$$

beschrieben. Zusammen mit den aus der Stöchiometrie der Dimerisierungsreaktionen resultierenden Komponentenmaterialbilanzen folgen aus den Gleichungen (B.5) bis (B.8) die in den Phasengleichgewichtsbedingungen (B.1)

benötigten pauschalen Fugazitätskoeffizienten für den Fall einer Mischung, die nur eine in der Gasphase dimerisierende Komponente enthält, wie dies im hier betrachteten Gemisch mit der Essigsäure der Fall ist.

Anhang C

Ergänzungen zu den thermodynamischen Modellen

C.1 NRTL-Modell

Aus der NRTL-Gleichung ergibt sich folgender Zusammenhang zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Stoffe i in einem Gemisch aus N Komponenten [70]:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji} \tau_{ji}}{\sum_{j=1}^N x_j G_{ji}} + \sum_{j=1}^N \left(\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj} \tau_{kj}}{\sum_{k=1}^N x_k G_{kj}} \right) \right) \quad (\text{C.1})$$

Die Temperaturabhängigkeit der in den Funktionen

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\text{C.2})$$

auf tretenden binären Modellparameter τ_{ij} und α_{ij} können in unterschiedlicher Weise modelliert werden [22]. In dieser Arbeit werden die Parameter α_{ij} temperaturunabhängig beschrieben, wohingegen die Parameter τ_{ij} wie folgt berechnet werden:

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T/K} + C_{ij} \ln(T/K) + D_{ij} \cdot T/K \quad (\text{C.3})$$

C.2 UNIQUAC-Modell

Die UNIQUAC-Gleichung unterscheidet einen kombinatorischen und einen residuellen Anteil der Aktivitätskoeffizienten [70]:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{\text{comb}} + \ln \gamma_i^{\text{res}} \quad (\text{C.4})$$

Diese beiden Anteile lassen sich mit Hilfe der folgenden Gleichungen ermitteln:

$$\ln \gamma_i^{\text{comb}} = \ln \frac{\psi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\vartheta_i}{\psi_i} + l_i - \frac{\psi_i}{x_i} \sum_{j=1}^N x_j l_j \quad (\text{C.5})$$

$$\ln \gamma_i^{\text{res}} = q_i \left(1 - \ln \left(\sum_{j=1}^N \vartheta_j \tau_{ji} \right) - \sum_{j=1}^N \frac{\vartheta_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^N \vartheta_k \tau_{kj}} \right) \quad (\text{C.6})$$

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (\text{C.7})$$

Die relative Oberfläche q_i und die Anzahl der Segmente r_i einer Komponente i sind Reinstoffparameter, die für viele Stoffe der Literatur entnommen werden können [22]. Mit Hilfe dieser Parameter lassen sich der Oberflächenanteil

$$\vartheta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{k=1}^N x_k q_k} \quad (\text{C.8})$$

und der Segmentanteil

$$\psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{k=1}^N x_k r_k} \quad (\text{C.9})$$

ermitteln. Die anpassbaren Binärparameter τ_{ij} können auf verschiedene Weisen temperaturabhängig modelliert werden. In dieser Arbeit wird folgender Zusammenhang verwendet:

$$\tau_{ij} = \exp \left(A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T/K} + C_{ij} \ln(T/K) + D_{ij} \cdot T/K \right) \quad (\text{C.10})$$

C.3 PC-SAFT-Zustandsgleichung

Grundlage der PC-SAFT-Zustandsgleichung ist die folgende Formulierung für den Realgasfaktor [27]:

$$Z = Z^{\text{id}} + Z^{\text{hc}} + Z^{\text{disp}} + Z^{\text{ass}} \quad (\text{C.11})$$

Als Referenzfluid dient hier ein Fluid aus von Hartkugeln gebildeten kettenförmigen Molekülen, die jeweils aus mehreren Segmenten bestehen. Z^{hc} berücksichtigt, dass dieses Referenzfluid kein ideales Gas ($Z = Z^{\text{id}} = 1$) ist. Zur Berechnung der dispersiven Kräfte und damit von Z^{disp} wird den

kugelförmigen Segmenten der Molekülketten ein attraktives Square-Well-Potentialmodell zugeordnet [26]. Assoziierende Moleküle werden entsprechend dem Vorschlag von Radosz et al. [10], [34] als Moleküle mit zwei assoziierenden Stellen modelliert. Aus den Wechselwirkungen dieser assoziierenden Stellen resultiert der Anteil Z^{ass} des Realgasfaktors.

Entsprechend kann der residuelle Anteil der reduzierten Helmholtz-Energie modelliert werden [26], [27]:

$$\tilde{a}^{\text{res}} = \frac{a^{\text{res}}}{RT} = \tilde{a}^{\text{hc}} + \tilde{a}^{\text{disp}} + \tilde{a}^{\text{ass}} \quad (\text{C.12})$$

Aus \tilde{a}^{res} und Z folgt der residuelle Anteil des chemischen Potentials einer Komponente i [26]:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_i^{\text{res}}(T, v)}{k_B T} &= \tilde{a}^{\text{res}} + (Z - 1) + \left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial x_i} \right)_{T, v, x_{j \neq i}} \\ &\quad - \sum_{j=1}^N \left(x_j \left(\frac{\partial \tilde{a}^{\text{res}}}{\partial x_j} \right)_{T, v, x_{k \neq j}} \right) \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Damit lässt sich der Fugazitätskoeffizient der Komponente i wie folgt berechnen [26]:

$$\ln \varphi_i = \frac{\mu_i^{\text{res}}(T, v)}{k_B T} - \ln Z \quad (\text{C.14})$$

Die so ermittelten Fugazitätskoeffizienten erlauben die Berechnung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten entsprechend Abschnitt 4.

Die PC-SAFT-Zustandsgleichung benötigt für jede Komponente i folgende fünf Modellparameter [26], [27]:

- Die Anzahl der Segmente der Hartkugellkette m_i ,
- der temperaturunabhängige Segmentdurchmesser σ_i ,
- die Potentialtiefe des Square-Well-Potentials ϵ_i ,
- die Assoziationsenergie zwischen den zwei assoziierenden Stellen A_i und B_i des Moleküls $\epsilon^{A_i B_i}$ und

- das effektive Assoziationsvolumen der zwei assoziierenden Stellen A_i und B_i des Moleküls $\kappa^{A_i B_i}$.

Als einzige Binärparameter gehen die Größen k_{ij} zur Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen mit Hilfe der Mischungsregeln nach Lorentz-Berthelot [26] in das Modell ein. Die Assoziationswechselwirkungen in Gemischen werden entsprechend eines Vorschlags von Wolbach und Sandler modelliert, wobei kein weiterer Parameter benötigt wird [27]. Die oben angegebenen Modellparameter sind auf dieselbe Weise benannt wie in den Veröffentlichungen von Groß und Sadowski.

Weiterführende Informationen sind in den Arbeiten von Groß und Sadowski [26], [27] sowie von Radosz et al. [10], [34] zu finden.

C.4 COSMO-RS-Modell

Das COSMO-RS-Modell unterscheidet einen kombinatorischen und einen residuellen Anteil der Wechselwirkungen zwischen Molekülen in einem Gemisch:

$$\mu_i = \tilde{\mu}_i + RT \ln x_i = \tilde{\mu}_i^{\text{comb}} + \tilde{\mu}_i^{\text{res}} + RT \ln x_i \quad (\text{C.15})$$

Die Größe $\tilde{\mu}_i$ wird hier als pseudo-chemisches Potential der Komponente i bezeichnet. Der residuelle Anteil der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen wird als Summe der Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei Oberflächensegmenten κ und ξ betrachtet. Beim Kontakt zweier Oberflächensegmente treten infolge der verschiedenen Oberflächenladungsdichten σ_κ und σ_ξ elektrostatische Wechselwirkungen zwischen diesen Oberflächensegmenten auf. Sie äußern sich in dem Beitrag

$$E_{\text{misfit}}(\sigma_\kappa, \sigma_\xi) = a_{\text{eff}} \frac{\alpha}{2} (\sigma_\kappa + \sigma_\xi)^2 \quad (\text{C.16})$$

zur flächenbezogenen Wechselwirkungsenergie [19]. a_{eff} ist dabei die effektive Kontaktfläche zwischen zwei Oberflächensegmente κ und ξ . Da Gleichung (C.16) auf der Vorstellung aufbaut, dass residuelle Wechselwirkungen als Folge paarweiser, nicht sterisch geprägter Wechselwirkungen zwischen geometrisch unabhängigen Oberflächensegmenten angesehen werden können, muss die effektive Kontaktfläche zwischen zwei Oberflächensegmenten so gewählt

werden, dass sie die Beschreibung der Gesamtheit aller Kontakte zwischen Oberflächensegmentpaaren erlaubt. Somit stellt die effektive Kontaktfläche einen universell anpassbaren Modellparameter des COSMO-RS-Modells dar [19]. Der Faktor α in Gleichung (C.16) ist ebenfalls ein universell anpassbarer Modellparameter.

Das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen wird durch die flächenbezogene Wechselwirkungsenergie

$$E_{\text{HB}} = a_{\text{eff}} c_{\text{HB}} \min(0; \min(0; \sigma_{\text{Donor}} + \sigma_{\text{HB}}) \cdot \max(0; \sigma_{\text{Akzeptor}} - \sigma_{\text{HB}})) \quad (\text{C.17})$$

beschrieben [19]. σ_{Donor} ist dabei die stark negative Oberflächenladungsdichte des als Protonendonor fungierenden Oberflächensegments, und σ_{Akzeptor} ist die stark positive Oberflächenladungsdichte des Protonenakzeptors. c_{HB} und σ_{HB} stellen zwei weitere anpassbare Parameter des COSMO-RS Modells dar.

Die im Gegensatz zu den beiden Beiträgen E_{misfit} und E_{HB} räumlich ungerichteten van-der-Waals-Wechselwirkungen werden in COSMO-RS mittels des Ausdrucks

$$E_{\text{vdW}} = a_{\text{eff}} \left(\tau_{\text{vdW}}^{\kappa} + \tau_{\text{vdW}}^{\xi} \right) \quad (\text{C.18})$$

modelliert. Die anpassbaren Parameter $\tau_{\text{vdW}}^{\kappa}$ der Oberflächensegmente κ sind elementspezifische Parameter, das heißt, es wird nicht ein Parameter je Oberflächensegment, sondern ein Parameter je chemischem Element verwendet, so dass alle Oberflächensegmente, die dem selben chemischen Element i zuzuordnen sind, mit demselben Parameter $\tau_{\text{vdW},i}$ beschrieben werden [19].

Da das COSMO-RS-Modell Wechselwirkungen zwischen Molekülen durch Wechselwirkungen von jeweils zwei miteinander in Kontakt stehenden Oberflächensegmenten modelliert, kann eine Mischung von Molekülen als Ensemble von Oberflächensegment-Paaren angesehen werden. Die statistische Mittelung der Wechselwirkungen in diesem Ensemble bedarf der Kenntnis der Oberflächenladungsdichteverteilung $p_{\text{S}}(\sigma)$ des betrachteten Systems. Diese folgt aus den jeweils mit dem Molanteil der N Komponenten gewichteten Oberflächenladungsdichteverteilungen der Komponenten im Gemisch:

$$p_{\text{S}}(\sigma) = \sum_{i=1}^N x_i p_i(\sigma) \quad (\text{C.19})$$

Damit kann der residuelle Anteil des pseudo-chemischen Potentials eines Oberflächensegments mit der Oberflächenladungsdichte σ^* im betrachteten Gemisch prinzipiell durch iteratives Lösen folgender impliziten Gleichungen ermittelt werden [19]:

$$\tilde{\mu}_S^{\text{res}}(\sigma^*) = -\frac{RT}{a_{\text{eff}}} \ln \left(\int_{\sigma} p_S(\sigma) \exp \left(\frac{a_{\text{eff}}}{RT} \Delta E(\sigma^*, \sigma) \right) d\sigma \right) \quad (\text{C.20})$$

Dabei ist

$$\Delta E(\sigma^*, \sigma) = \tilde{\mu}_S^{\text{res}}(\sigma) - E_{\text{misfit}}(\sigma^*, \sigma) - E_{\text{HB}}(\sigma^*, \sigma). \quad (\text{C.21})$$

Es sei darauf hingewiesen, dass es nur möglich ist, die residuellen pseudo-chemischen Potentiale aller Oberflächensegmente gleichzeitig durch Lösen der für die Oberflächenladungsdichten aller Oberflächensegmente formulierten Gleichungen (C.20) zu ermitteln. Da die van-der-Waals-Wechselwirkungen nicht von der Verteilung der Oberflächensegmente abhängig sind, gehen sie nicht in Gleichung (C.20) ein. Stattdessen stellt E_{vdW} einen Teil der Referenzenergie des betrachteten Gemischs dar [19].

Der residuelle Anteil des pseudo-chemischen Potentials einer Komponente i im Gemisch folgt mit Hilfe der pseudo-chemischen Potentiale der Oberflächensegmente zu

$$\tilde{\mu}_i^{\text{res}} = \int_{\sigma} p_i(\sigma) \tilde{\mu}_S^{\text{res}}(\sigma) d\sigma \quad (\text{C.22})$$

Der kombinatorische Anteil des pseudo-chemischen Potentials wird mit Hilfe des Ausdrucks

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_i^{\text{comb}} = & \lambda_0 \ln r_i + \lambda_1 \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{j=1}^N r_j} - \ln \left(\sum_{j=1}^N r_j \right) \right) \\ & + \lambda_2 \left(1 - \frac{q_i}{\sum_{j=1}^N q_j} - \ln \left(\sum_{j=1}^N q_j \right) \right) \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

beschrieben [17]. Dabei sind λ_0 , λ_1 und λ_2 universell anpassbare Parameter, r_i ist in Anlehnung an die Vorstellung des UNIQUAC-Modells das molekulare Volumen, und q_i ist die molekulare Oberfläche der Komponente i .

Aus den Gleichungen (C.22) und (C.23) können der residuelle und der kombinatorische Anteil des chemischen Potentials berechnet werden. Damit folgt

das chemische Potential einer Komponente i im betrachteten flüssigen Gemisch aus Gleichung (C.15):

$$\mu_i^{\text{liq}} = \tilde{\mu}_i^{\text{comb}} + \tilde{\mu}_i^{\text{res}} + RT \ln x_i = \mu_i^0 + RT \ln (x_i \gamma_i^{\text{comb}} \gamma_i^{\text{res}}) \quad (\text{C.24})$$

Dabei ist μ_i^0 das chemische Potential des reinen Moleküls i im verwendeten Referenzzustand. Die Berechnung des chemischen Potentials einer Komponente i in der Gasphase erfolgt mit Hilfe der folgenden empirischen Gleichung [17]:

$$\mu_i^{\text{gas}} = E_i^{\text{gas}} - E_i^{\text{Leiter}} - E_{i,\text{vdW}} + \omega^{\text{Ring}} n_i^{\text{Ring}} + RT \eta^{\text{gas}} + RT \ln y_i \quad (\text{C.25})$$

Dabei sind E_i^{gas} und E_i^{Leiter} die quantenmechanisch berechneten Gesamtenergien eines Moleküls i in der Gasphase beziehungsweise im Leiter, $E_{i,\text{vdW}}$ ist die Energie des Moleküls aufgrund der van-der-Waals-Wechselwirkungen, $\omega^{\text{Ring}} n_i^{\text{Ring}}$ ist eine Korrektur für das Auftreten von Ringbildung, an der n_i^{Ring} Atome beteiligt sind, und η^{gas} verknüpft die Gibbsschen Enthalpien der Referenzzustände der Gasphase und der Flüssigphase. y_i ist der Molanteil der Komponente i in der Gasphase. Damit lassen sich alle thermodynamischen Eigenschaften der betrachteten Mischung ermitteln, so dass auch die Berechnung thermodynamischer Gleichgewichtszustände möglich ist.

Mit a_{eff} , α , c_{HB} , σ_{HB} , λ_0 , λ_1 , λ_2 , ω^{Ring} und η^{Gas} verwendet das COSMO-RS Modell neun universell angepasste Parameter. Hinzu kommen die elementspezifischen van-der-Waals-Parameter $\tau_{\text{vdW},i}$ sowie die molekularen Volumina r_i und die molekularen Oberflächen q_i der beteiligten Stoffe. Für das quantenmechanische Modell, das im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, sind in einer Arbeit von Eckert und Klamt [19] die entsprechenden Parameter mit Ausnahme der Parameter für den kombinatorischen Beitrag zum Realverhalten angegeben. Das Modell enthält im Gegensatz zu den G^E -Modellen und der PC-SAFT-Zustandsgleichung keine an Mischungseigenschaften anpassbaren Parameter. Somit zeichnet sich COSMO-RS durch einen hohen prädiktiven Charakter aus.

Anhang D

Experimentelle Ergebnisse

D.1 Reaktionsgleichgewicht

Hier werden die im Rahmen dieser Arbeit experimentell ermittelten Zusammensetzungen im Reaktionsgleichgewicht angegeben.¹ Die ebenfalls angegebenen Werte von K_x wurden mit den nicht gerundeten Molanteilen im Reaktionsgleichgewicht berechnet. Diese unterscheiden sich teilweise von den Werten, die aus den hier angegebenen gerundeten Molanteilen resultieren. Da nicht in jedem Reaktionsgleichgewicht mit überlagertem Flüssig-flüssig-Gleichgewicht alle Komponenten nachgewiesen werden konnten, konnte teilweise keine sinnvolle Berechnung von K_x erfolgen. Dies wird durch den Kommentar *n.b.* gekennzeichnet.

Tab. D.1: Experimentelles Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C, einphasig.

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_x^{exp}
1	0.292	0.402	0.159	0.147	5.0
2	0.102	0.180	0.708	0.010	2.7
3	0.085	0.358	0.539	0.018	3.1
4	0.074	0.538	0.364	0.024	4.5
5	0.062	0.705	0.198	0.035	6.2
6	0.021	0.845	0.056	0.078	4.1
7	0.053	0.711	0.033	0.203	5.7
8	0.071	0.556	0.015	0.358	7.5
9	0.086	0.386	0.007	0.521	9.2
10	0.178	0.557	0.132	0.133	5.6

¹An dieser Stelle sei den Herren Dingelstadt [16], Gräber [25] und Matt [56] sowie Frau Dr. Kapanadze für ihre Mitarbeit bei den experimentellen Untersuchungen zum Reaktionsgleichgewicht gedankt.

Fortsetzung von Tab. D.1

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_z^{exp}
11	0.100	0.696	0.106	0.098	6.7
12	0.181	0.393	0.386	0.040	4.6
13	0.196	0.424	0.031	0.349	7.8
14	0.381	0.288	0.177	0.154	4.0
15	0.190	0.097	0.705	0.008	3.4
16	0.342	0.078	0.563	0.017	2.9
17	0.352	0.092	0.009	0.547	6.4
18	0.518	0.083	0.020	0.379	5.5
19	0.691	0.073	0.040	0.196	6.5
20	0.485	0.078	0.407	0.030	3.1
21	0.316	0.282	0.041	0.361	6.0
22	0.308	0.240	0.418	0.034	5.2
23	0.095	0.195	0.005	0.705	5.0
24	0.066	0.516	0.384	0.034	2.7
25	0.027	0.827	0.073	0.073	4.2
26	0.076	0.526	0.024	0.374	4.5
27	0.077	0.697	0.113	0.113	4.2
28	0.163	0.353	0.027	0.457	4.8
29	0.195	0.095	0.005	0.705	5.3
30	0.355	0.165	0.025	0.455	5.2
31	0.085	0.385	0.015	0.515	4.4

Tab. D.2: Experimentelles Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C, einphasig.

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_z^{exp}
1	0.303	0.400	0.152	0.145	5.5
2	0.101	0.183	0.707	0.009	2.9
3	0.083	0.358	0.536	0.023	2.4
4	0.075	0.538	0.359	0.028	4.0
5	0.063	0.692	0.209	0.036	5.7
6	0.033	0.840	0.052	0.075	7.2
7	0.058	0.728	0.032	0.182	7.2
8	0.068	0.560	0.015	0.357	7.2
9	0.077	0.376	0.010	0.537	5.2
10	0.179	0.514	0.155	0.152	3.9

Fortsetzung von Tab. D.2

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_x^{exp}
11	0.100	0.697	0.104	0.099	6.8
12	0.169	0.403	0.390	0.038	4.6
13	0.208	0.432	0.029	0.331	9.4
14	0.424	0.294	0.157	0.125	6.3
15	0.191	0.100	0.702	0.007	4.0
16	0.362	0.098	0.010	0.530	6.5
17	0.520	0.087	0.019	0.374	6.5
18	0.701	0.076	0.035	0.188	8.0
19	0.328	0.275	0.038	0.359	6.6
20	0.307	0.247	0.413	0.033	5.6
21	0.140	0.156	0.694	0.010	3.1
22	0.203	0.229	0.541	0.027	3.2
23	0.148	0.157	0.684	0.011	3.0
24	0.206	0.223	0.543	0.028	3.0
25	0.133	0.275	0.579	0.013	4.9
26	0.125	0.199	0.653	0.023	1.7
27	0.131	0.237	0.612	0.020	2.5
28	0.094	0.194	0.006	0.706	4.4
29	0.027	0.827	0.073	0.073	4.3
30	0.184	0.516	0.150	0.150	4.2
31	0.076	0.696	0.114	0.114	4.1
32	0.163	0.353	0.027	0.457	4.7
33	0.387	0.287	0.163	0.163	4.2
34	0.355	0.165	0.025	0.455	5.2
35	0.196	0.096	0.004	0.704	6.1
36	0.086	0.386	0.014	0.514	4.5
37	0.528	0.194	0.139	0.139	5.3
38	0.344	0.154	0.466	0.036	3.2
39	0.523	0.073	0.377	0.027	3.8

Tab. D.3: Experimentelles Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C, einphasig.

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}}$ / (mol/mol)	x_{BuAc} / (mol/mol)	x_{Bu} / (mol/mol)	x_{HAc} / (mol/mol)	K_x^{exp}
1	0.317	0.391	0.149	0.143	5.8
2	0.106	0.186	0.699	0.009	3.1
3	0.163	0.556	0.147	0.134	4.6
4	0.358	0.277	0.186	0.179	3.0
5	0.022	0.869	0.061	0.048	6.6
6	0.055	0.581	0.018	0.346	5.2
7	0.087	0.209	0.011	0.693	2.4
8	0.176	0.103	0.011	0.710	2.3
9	0.093	0.530	0.365	0.012	11.2
10	0.094	0.194	0.006	0.706	4.4
11	0.027	0.827	0.073	0.073	4.2
12	0.184	0.516	0.150	0.150	4.2
13	0.076	0.696	0.114	0.114	4.0
14	0.162	0.352	0.028	0.458	4.4
15	0.387	0.287	0.163	0.163	4.2
16	0.353	0.163	0.027	0.457	4.8
17	0.195	0.095	0.005	0.705	4.9
18	0.085	0.385	0.015	0.515	4.4
19	0.528	0.078	0.022	0.372	5.0
20	0.525	0.191	0.142	0.142	5.0
21	0.518	0.068	0.382	0.032	2.9

Tab. D.4: Experimentelles Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C, zweiphasig.

Organische Phase

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_x^{exp}
1	0.561	0.023	0.410	0.006	4.9
2	0.559	0.034	0.403	0.004	12.1
3	0.552	0.036	0.405	0.007	7.4
4	0.542	0.073	0.370	0.015	7.0
5	0.491	0.121	0.346	0.042	4.1
6	0.485	0.174	0.279	0.062	4.9
7	0.489	0.215	0.212	0.084	5.9
8	0.501	0.255	0.131	0.113	8.6
9	0.518	0.219	0.112	0.151	6.7
10	0.538	0.203	0.090	0.169	7.1
11	0.550	0.188	0.082	0.180	7.0
12	0.593	0.153	0.069	0.185	7.1

Wässrige Phase

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_x^{exp}
1	0.9707	0.0002	0.0287	0.0004	19.5
2	0.9831	0.0003	0.0166	0.0000	n.b.
3	0.9838	0.0002	0.0160	0.0000	n.b.
4	0.9782	0.0009	0.0182	0.0026	19.4
5	0.9687	0.0011	0.0197	0.0105	5.2
6	0.9632	0.0031	0.0169	0.0168	10.7
7	0.9587	0.0032	0.0126	0.0255	9.7
8	0.9465	0.0032	0.0096	0.0407	7.8
9	0.9178	0.0057	0.0107	0.0658	7.4
10	0.8990	0.0081	0.0120	0.0809	7.5
11	0.8845	0.0092	0.0128	0.0935	6.8
12	0.8712	0.0134	0.0138	0.1016	8.3

Tab. D.5: Experimentelles Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C, zwei-phasig.

Organische Phase

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_x^{exp}
1	0.575	0.104	0.289	0.032	6.4
2	0.714	0.087	0.062	0.137	7.3
3	0.570	0.074	0.337	0.019	6.6
4	0.643	0.022	0.331	0.004	10.7
5	0.575	0.169	0.133	0.123	5.9
6	0.564	0.111	0.288	0.037	5.9
7	0.556	0.159	0.212	0.073	5.7
8	0.561	0.144	0.233	0.062	5.6
9	0.550	0.169	0.189	0.092	5.3
10	0.612	0.148	0.109	0.131	6.3
11	0.648	0.129	0.092	0.131	6.9

Wässrige Phase

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_x^{exp}
1	0.9731	0.0018	0.0167	0.0084	12.7
2	0.8839	0.0128	0.0186	0.0847	7.2
3	0.9765	0.0012	0.0185	0.0038	16.7
4	0.9821	0.0003	0.0176	0.0000	n.b.
5	0.9268	0.0067	0.0153	0.0512	7.9
6	0.9757	0.0016	0.0159	0.0068	17.4
7	0.9565	0.0041	0.0158	0.0236	10.0
8	0.9617	0.0028	0.0165	0.0190	9.5
9	0.9472	0.0042	0.0159	0.0327	7.2
10	0.9028	0.0109	0.0195	0.0668	7.4
11	0.8970	0.0115	0.0199	0.0716	6.9

Tab. D.6: Experimentelles Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C, zwei-phasig.

Organische Phase

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_x^{exp}
1	0.630	0.084	0.256	0.030	6.8
2	0.637	0.118	0.182	0.063	6.6
3	0.634	0.132	0.133	0.101	6.2
4	0.656	0.055	0.269	0.020	6.7
5	0.687	0.028	0.285	0.000	n.b.
6	0.732	0.085	0.087	0.096	7.4
7	0.641	0.116	0.180	0.063	6.6
8	0.629	0.110	0.205	0.056	6.0
9	0.633	0.126	0.159	0.082	6.1
10	0.680	0.107	0.109	0.104	6.4

Wässrige Phase

Versuch	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{HAc}} /$ (mol/mol)	K_x^{exp}
1	0.9601	0.0049	0.0268	0.0082	21.3
2	0.9544	0.0037	0.0185	0.0234	8.2
3	0.9259	0.0075	0.0189	0.0477	7.7
4	0.9740	0.0013	0.0200	0.0047	13.5
5	0.9775	0.0004	0.0221	0.0000	n.b.
6	0.9046	0.0129	0.0253	0.0572	8.1
7	0.9455	0.0055	0.0215	0.0275	9.5
8	0.9562	0.0036	0.0200	0.0202	9.6
9	0.9380	0.0052	0.0204	0.0364	6.5
10	0.9100	0.0111	0.0243	0.0546	7.6

D.2 Flüssig-flüssig-Gleichgewicht

Die hier aufgeführten Flüssig-flüssig-Gleichgewichte wurden in der in Abschnitt 3.2 vorgestellten Apparatur gemessen. Die Messungen in den essigsäurehaltigen Mischungen stellen genau genommen keine ternären Flüssig-flüssig-Gleichgewichte dar: Aufgrund der autokatalytischen Wirkung der Essigsäure auf die Veresterung und die Hydrolyse entstand in allen essigsäurehaltigen Ternärgemischen die vierte Komponente des Veresterungssystems. Da die Zeit zur Einstellung des Reaktionsgleichgewichts im Vergleich zur Einstellung des Phasengleichgewichts groß ist, handelt es sich dennoch um quaternäre Phasengleichgewichtsmessungen. Die gemessenen Molanteile der in den Tabellen D.9 und D.10 nicht aufgeführten Komponente Essigsäure folgt aus der Schließbedingung. Der hochgestellte Index I bezeichnet die organische, der Index II die wässrige Phase.

Tab. D.7: Experimentelles Flüssig-flüssig-Gleichgewicht im Binärsystem Wasser - Butylacetat.

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)
75	0.092	0.995
80	0.118	0.997
85	0.102	0.990
90	0.129	0.994
95	0.125	0.992
100	0.150	0.993
105	0.146	0.994
110	0.166	0.991
115	0.200	0.985
120	0.210	0.990
125	0.213	0.994

Tab. D.8: Experimentelles Flüssig-flüssig-Gleichgewicht im Ternärsystem Wasser - Butylacetat - Butanol bei 80 °C, 100 °C und 120 °C.

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{II} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{II} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{II} /$ (mol/mol)
80	0.125	0.792	0.083	0.994	0.003	0.003
80	0.196	0.602	0.202	0.992	0.002	0.006
80	0.288	0.409	0.303	0.988	0.003	0.009
80	0.386	0.233	0.381	0.985	0.002	0.013
80	0.503	0.080	0.417	0.982	0.001	0.017

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{II} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{II} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{II} /$ (mol/mol)
100	0.169	0.762	0.069	0.989	0.008	0.003
100	0.220	0.587	0.193	0.988	0.005	0.007
100	0.319	0.387	0.294	0.981	0.006	0.012
100	0.432	0.209	0.359	0.982	0.003	0.015
100	0.570	0.064	0.366	0.977	0.002	0.021

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{II} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{II} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{II} /$ (mol/mol)
120	0.267	0.578	0.155	0.990	0.005	0.005
120	0.346	0.401	0.253	0.982	0.006	0.012
120	0.591	0.095	0.314	0.971	0.003	0.026
120	0.473	0.191	0.336	0.979	0.003	0.018
120	0.241	0.626	0.133	0.985	0.009	0.006

Tab. D.9: Experimentelles Flüssig-flüssig-Gleichgewicht ausgehend von einer Einwaage des Ternärsystems Wasser - Butylacetat - Essigsäure bei 80 °C, 100 °C und 120 °C.

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^I /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{II} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{II} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{II} /$ (mol/mol)
80	0.121	0.858	0.004	0.990	0.002	0.000
80	0.169	0.743	0.015	0.971	0.004	0.001
80	0.245	0.622	0.003	0.935	0.005	0.000
80	0.340	0.462	0.012	0.897	0.008	0.002
80	0.517	0.241	0.019	0.817	0.026	0.008

Fortsetzung von Tab. D.9

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)
100	0.179	0.786	0.005	0.980	0.006	0.000
100	0.261	0.659	0.003	0.945	0.016	0.001
100	0.375	0.457	0.007	0.901	0.013	0.002
100	0.433	0.362	0.007	0.873	0.014	0.003
100	0.498	0.281	0.009	0.841	0.021	0.005

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)
120	0.256	0.706	0.011	0.966	0.019	0.001
120	0.337	0.564	0.015	0.947	0.008	0.002
120	0.427	0.416	0.015	0.908	0.008	0.004
120	0.556	0.241	0.017	0.843	0.022	0.010
120	0.572	0.228	0.014	0.837	0.030	0.009

Tab. D.10: Experimentelles Flüssig-flüssig-Gleichgewicht ausgehend von einer Einwaage des Ternärsystems Wasser - Butanol - Essigsäure bei 80 °C und 100 °C.

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)
80	0.646	0.002	0.336	0.973	0.000	0.024
80	0.718	0.002	0.252	0.960	0.000	0.030
80	0.746	0.001	0.222	0.952	0.000	0.035
80	0.785	0.002	0.180	0.906	0.001	0.074

$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{\text{I}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^{\text{II}} /$ (mol/mol)
100	0.716	0.001	0.275	0.971	0.000	0.027
100	0.747	0.001	0.240	0.964	0.000	0.034
100	0.765	0.001	0.223	0.966	0.000	0.030
100	0.785	0.002	0.199	0.960	0.000	0.034

D.3 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht

Die im folgenden präsentierten Messwerte von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten im quaternären reaktiven Stoffsystem wurden in einer Umlaufapparatur gemessen (vgl. Abschnitt 3.4). Aufgrund der Zirkulation des untersuchten Gemischs kam es im Verlauf der Messungen zu einer kontinuierlichen Reaktion in der Flüssigphase. Angesichts der im Vergleich zur Einstellung des Phasengleichgewichts langsamen Reaktion handelt es sich bei den folgenden Messwerten dennoch um Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte.

Im Folgenden werden jeweils die gemessenen Molanteile von Wasser, Butylacetat und Butanol angegeben. Der Molanteil von Essigsäure folgt aus der Schließbedingung. x_i bezeichnet den Molanteil der Komponente i in der Flüssigphase, wohingegen y_i für den Molanteil der Komponente i in der Dampfphase steht.

Wie in Abschnitt 5.3 dargelegt wurde, würde die graphische Darstellung der gemessenen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte keinen merklichen Erkenntnisgewinn nach sich ziehen. Um die Qualität der Messergebnisse besser beurteilen zu können, werden die experimentellen Ergebnisse, die ausgehend von binären Einwaagen der Stoffe Butanol und Essigsäure gewonnen wurden, den Ergebnissen einer Vorhersage gegenübergestellt.

Tab. D.11: Experimentelles Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht ausgehend von einer Einwaage des Binärsystems Butanol – Essigsäure bei 30 kPa, 50 kPa, 70 kPa und 90 kPa und Vergleich zu einer auf dem NRTL-Modell basierenden Vorhersage.

Experiment bei $p = 30$ kPa							
V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	82.82	0.0055	0.0003	0.0427	0.0124	0.0002	0.0229
2	85.79	0.0031	0.0013	0.1898	0.0076	0.0014	0.1196
3	88.56	0.0037	0.0013	0.3616	0.0096	0.0017	0.2846
4	90.34	0.0018	0.0010	0.6352	0.0065	0.0017	0.6376

Fortsetzung von Tab. D.11

Experiment bei $p = 30$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
5	90.09	0.0013	0.0003	0.7230	0.0047	0.0006	0.7585
6	89.61	0.0012	0.0002	0.7930	0.0045	0.0004	0.8431
7	88.09	0.0000	0.0002	0.9257	0.0031	0.0004	0.9601

Berechnung mit NRTL für die Messdaten bei $p = 30$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$p /$ kPa	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	82.98	0.300	0.0055	0.0003	0.0427	0.0152	0.0002	0.0218
2	86.05	0.300	0.0031	0.0013	0.1895	0.0109	0.0013	0.1220
3	88.39	0.300	0.0037	0.0013	0.3604	0.0172	0.0017	0.2905
4	89.70	0.301	0.0017	0.0010	0.6342	0.0117	0.0017	0.6448
5	89.42	0.301	0.0013	0.0003	0.7225	0.0098	0.0006	0.7568
6	88.95	0.301	0.0012	0.0002	0.7928	0.0095	0.0003	0.8353
7	87.74	0.300	0.0000	0.0002	0.9259	0.0031	0.0004	0.9542

Experiment bei $p = 50$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	97.07	0.0049	0.0006	0.0463	0.0088	0.0005	0.0301
2	99.85	0.0038	0.0029	0.1961	0.0080	0.0030	0.1430
3	101.74	0.0042	0.0027	0.3600	0.0135	0.0034	0.2951
4	102.96	0.0032	0.0024	0.4972	0.0077	0.0031	0.4725
5	103.02	0.0027	0.0018	0.6310	0.0082	0.0026	0.6459
6	102.78	0.0019	0.0010	0.7186	0.0041	0.0014	0.7491
7	102.09	0.0012	0.0004	0.7855	0.0043	0.0007	0.8418
8	101.15	0.0019	0.0005	0.8669	0.0055	0.0008	0.9126
9	100.64	0.0000	0.0003	0.9203	0.0020	0.0004	0.9519

Fortsetzung von Tab. D.11

Berechnung mit NRTL für die Messdaten bei $p = 50$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	p / kPa	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	97.08	0.500	0.0049	0.0006	0.0463	0.0122	0.0005	0.0273
2	99.74	0.501	0.0038	0.0029	0.1959	0.0124	0.0031	0.1412
3	101.50	0.501	0.0042	0.0027	0.3593	0.0173	0.0035	0.3101
4	101.76	0.502	0.0032	0.0413	0.4763	0.0170	0.0574	0.4592
5	102.12	0.502	0.0027	0.0018	0.6299	0.0159	0.0027	0.6500
6	101.77	0.503	0.0019	0.0010	0.7176	0.0121	0.0016	0.7563
7	101.29	0.502	0.0012	0.0004	0.7854	0.0082	0.0006	0.8313
8	100.36	0.502	0.0019	0.0005	0.8669	0.0133	0.0008	0.9008
9	99.98	0.501	0.0000	0.0003	0.9203	0.0020	0.0004	0.9503

Experiment bei $p = 70$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	106.83	0.0050	0.0012	0.0446	0.0111	0.0011	0.0284
2	109.41	0.0047	0.0054	0.1993	0.0118	0.0056	0.1477
3	110.94	0.0056	0.0049	0.3557	0.0192	0.0058	0.3010
4	112.10	0.0028	0.0027	0.6233	0.0070	0.0035	0.6424
5	110.94	0.0014	0.0008	0.7822	0.0046	0.0011	0.8405
6	109.64	0.0016	0.0003	0.8705	0.0073	0.0004	0.9210
7	109.30	0.0000	0.0004	0.9165	0.0020	0.0005	0.9488

Berechnung mit NRTL für die Messdaten bei $p = 70$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	p / kPa	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	106.93	0.700	0.0050	0.0012	0.0446	0.0117	0.0011	0.0280
2	109.42	0.700	0.0047	0.0054	0.1991	0.0144	0.0059	0.1519
3	110.81	0.700	0.0055	0.0049	0.3552	0.0214	0.0061	0.3173
4	111.17	0.703	0.0027	0.0027	0.6220	0.0149	0.0038	0.6502
5	110.07	0.703	0.0014	0.0008	0.7820	0.0086	0.0011	0.8306
6	109.01	0.702	0.0016	0.0003	0.8707	0.0109	0.0004	0.9066
7	108.66	0.701	0.0000	0.0004	0.9165	0.0020	0.0005	0.9474

Fortsetzung von Tab. D.11

Experiment bei $p = 90$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	114.53	0.0060	0.0021	0.0420	0.0134	0.0019	0.0280
2	116.73	0.0062	0.0084	0.1928	0.0174	0.0086	0.1458
3	118.40	0.0070	0.0074	0.3552	0.0193	0.0085	0.3148
4	119.15	0.0053	0.0060	0.4897	0.0146	0.0073	0.4763
5	119.13	0.0031	0.0038	0.6209	0.0092	0.0049	0.6439
6	118.63	0.0020	0.0030	0.7001	0.0072	0.0041	0.7465
7	117.82	0.0020	0.0013	0.7822	0.0059	0.0017	0.8413
8	116.78	0.0019	0.0005	0.8639	0.0053	0.0006	0.9127
9	116.08	0.0000	0.0005	0.9131	0.0023	0.0006	0.9495

Berechnung mit NRTL für die Messdaten bei $p = 90$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	p / kPa	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	114.65	0.900	0.0060	0.0021	0.0420	0.0132	0.0019	0.0271
2	116.95	0.899	0.0062	0.0084	0.1927	0.0178	0.0092	0.1507
3	118.24	0.901	0.0070	0.0074	0.3545	0.0257	0.0092	0.3246
4	118.63	0.902	0.0053	0.0031	0.4902	0.0232	0.0041	0.4922
5	118.28	0.903	0.0031	0.0038	0.6198	0.0159	0.0051	0.6545
6	117.76	0.903	0.0020	0.0030	0.6996	0.0113	0.0041	0.7475
7	116.93	0.904	0.0020	0.0013	0.7820	0.0118	0.0017	0.8310
8	115.97	0.904	0.0018	0.0005	0.8639	0.0116	0.0006	0.9016
9	115.51	0.902	0.0000	0.0005	0.9131	0.0023	0.0006	0.9450

Tab. D.12: Experimentelles Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht ausgehend von einer Einwaage des Ternärsystems Wasser – Butanol – Essigsäure bei 40 kPa und 70 kPa.

Experiment bei $p = 40$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	82.96	0.2421	0.0005	0.3981	0.5339	0.0005	0.2523
2	90.15	0.0804	0.0003	0.7834	0.3014	0.0003	0.6370
3	88.22	0.1034	0.0006	0.1471	0.2043	0.0007	0.0919
4	73.07	0.7912	0.0001	0.0871	0.9369	0.0001	0.0371

Fortsetzung von Tab. D.12

Experiment bei $p = 40$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
5	78.94	0.4311	0.0004	0.1929	0.6524	0.0005	0.1294
6	79.45	0.3485	0.0003	0.4188	0.6314	0.0003	0.2600
7	86.63	0.1795	0.0005	0.4068	0.4041	0.0006	0.2878

Experiment bei $p = 70$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	103.79	0.0761	0.0004	0.7848	0.2676	0.0005	0.6666
2	103.88	0.0926	0.0014	0.1501	0.1986	0.0015	0.1010
3	86.89	0.7877	0.0001	0.0826	0.8431	0.0004	0.1163
4	92.82	0.4162	0.0008	0.1944	0.6559	0.0010	0.1371
5	93.10	0.3397	0.0005	0.4213	0.6241	0.0005	0.2701
6	100.92	0.1647	0.0011	0.4090	0.4106	0.0013	0.2930

Tab. D.13: Experimentelles Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht ausgehend von einer Einwaage des Ternärsystems Butylacetat – Butanol – Essigsäure bei 40 kPa und 70 kPa.

Experiment bei $p = 40$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	95.06	0.0012	0.2798	0.3938	0.0049	0.3171	0.3866
2	94.43	0.0000	0.1004	0.7692	0.0055	0.1389	0.7824
3	93.35	0.0026	0.0992	0.1539	0.0067	0.0925	0.1056
4	95.19	0.0000	0.7201	0.1009	0.0055	0.6902	0.1245
5	94.71	0.0020	0.3927	0.2068	0.0068	0.3922	0.1953
6	94.40	0.0000	0.3779	0.3926	0.0041	0.4098	0.4057
7	95.59	0.0000	0.1909	0.4133	0.0043	0.2251	0.3904

Fortsetzung von Tab. D.13

Experiment bei $p = 70$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	110.53	0.0017	0.2836	0.3889	0.0056	0.3037	0.3979
2	109.19	0.0000	0.1008	0.7592	0.0045	0.1244	0.7899
3	109.27	0.0027	0.1001	0.1537	0.0073	0.0941	0.1162
4	111.67	0.0000	0.7293	0.0951	0.0043	0.6909	0.1203
5	110.67	0.0016	0.3975	0.2032	0.0051	0.3868	0.2035
6	110.08	0.0000	0.3821	0.3808	0.0032	0.3925	0.4090
7	110.95	0.0016	0.1937	0.4069	0.0048	0.2151	0.4014

Tab. D.14: Experimentelles Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht ausgehend von einer Einwaage des Quaternärsystems Wasser – Butylacetat – Butanol – Essigsäure bei 40 kPa und 70 kPa.

Experiment bei $p = 40$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	86.18	0.1558	0.2732	0.2845	0.3392	0.2448	0.2149
2	86.68	0.0704	0.2927	0.3149	0.3190	0.2558	0.2207

Experiment bei $p = 70$ kPa

V.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{BuAc}} /$ (mol/mol)	$y_{\text{Bu}} /$ (mol/mol)
1	99.45	0.1053	0.2880	0.2973	0.3743	0.2326	0.2085
2	103.90	0.0549	0.2971	0.3174	0.2393	0.2648	0.2572

D.4 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Butylacetat – Essigsäure [47]

Die folgenden, bislang unveröffentlichten Daten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im nicht reaktiven System Butylacetat – Essigsäure wurden von Kuranov [47] experimentell ermittelt. Die Messungen wurden in einer Umlaufapparatur durchgeführt, und die Zusammensetzung der Dampf- bzw. der Flüssigphase erfolgte durch Gaschromatographie.

Tab. D.15: Experimentelles Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Butylacetat – Essigsäure bei 20 kPa, 50 kPa und 90 kPa [47].

Experiment bei $p = 20$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{BuAc}} / (\text{mol/mol})$	$y_{\text{BuAc}} / (\text{mol/mol})$
1	72.04	0.000	0.000
2	72.22	0.027	0.020
3	72.51	0.058	0.036
4	73.12	0.124	0.082
5	74.18	0.239	0.170
6	75.11	0.333	0.245
7	75.68	0.415	0.325
8	76.26	0.492	0.405
9	76.93	0.576	0.510
10	77.47	0.688	0.632
11	77.93	0.781	0.743
12	78.36	0.950	0.942
13	78.41	1.000	1.000

Experiment bei $p = 50$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{BuAc}} / (\text{mol/mol})$	$y_{\text{BuAc}} / (\text{mol/mol})$
1	96.09	0.000	0.000
2	96.30	0.027	0.023
3	96.58	0.049	0.039
4	97.41	0.144	0.111
5	98.21	0.237	0.172
6	99.08	0.328	0.255
7	100.00	0.421	0.344

Fortsetzung von Tab. D.15

Experiment bei $p = 50$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{BuAc}} / (\text{mol/mol})$	$y_{\text{BuAc}} / (\text{mol/mol})$
8	100.50	0.486	0.411
9	101.08	0.553	0.494
10	101.64	0.657	0.612
11	102.33	0.770	0.741
12	103.00	0.942	0.939
13	103.22	1.000	1.000

Experiment bei $p = 90$ kPa

V.	$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$x_{\text{BuAc}} / (\text{mol/mol})$	$y_{\text{BuAc}} / (\text{mol/mol})$
1	113.86	0.000	0.000
2	4.08	0.025	0.024
3	114.60	0.075	0.051
4	115.22	0.144	0.101
5	116.12	0.227	0.172
6	117.10	0.304	0.241
7	118.00	0.400	0.320
8	118.18	0.422	0.348
9	119.42	0.560	0.501
10	120.16	0.672	0.617
11	120.87	0.770	0.724
12	121.90	0.939	0.936
13	122.24	1.000	1.000

Anhang E

**Ausgewählte Daten zu
Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten aus der
Literatur**

Tab. E.1: Verwendete Datenbasis zu Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten aus der Dortmunder Datenbank [22].

Stoffsystem	Nummern der Datensätze
H ₂ O + BuAc	1210, 1211, 10594
H ₂ O + Bu	1133, 1134, 1135, 1137, 3262, 9575, 9576, 9577, 9578, 9579, 9580, 11968
H ₂ O + HAc	1001, 1002, 1003, 1004, 1011, 1012, 1013, 5659, 5660, 5661, 12923, 12924, 12933, 12934, 12935, 12936, 12937
BuAc + Bu	12623, 12624, 12625, 12626, 12627, 12628, 12629, 12630, 12631
BuAc + HAc	2013, 5253
Bu + HAc	3587, 7745
H ₂ O + BuAc + Bu	8906
H ₂ O + BuAc + HAc	2025

Anhang F

Modellparameter

F.1 Parameter der Dampfdruckkurven

Tab. F.1: Parameter der erweiterten Antoine-Gleichung (Gleichung (4.3)).

Parameter	H ₂ O	BuAc	Bu	HAc
A_i	62.136	59.827	95.577	41.757
B_i	-7258.2	-7285.8	-9914.7	-6304.5
C_i	-7.304	-6.946	-11.768	-4.299
D_i	$4.165 \cdot 10^{-6}$	$9.990 \cdot 10^{-18}$	$1.093 \cdot 10^{-17}$	$8.887 \cdot 10^{-18}$
E_i	2.0	6.0	6.0	6.0

F.2 Parameter zur Berechnung der Dimerisierungsgleichgewichte in der Gasphase mit der Chemischen Theorie

Die Parameter des Dimerisierungsgleichgewichts von Essigsäure wurden aus der Literatur entnommen (siehe [21]). Die drei anderen Komponenten dimerisieren in der Modellierung aufgrund der gewählten Parametrisierung quasi nicht.

Tab. F.2: Parameter der Dimerisierungsgleichgewichte (Gleichung (B.8)).

Parameter	H ₂ O	BuAc	Bu	HAc
A_i	-20.0	-20.0	-20.0	-17.374
B_i	0	0	0	7290.0

F.3 Modellparameter der Phasengleichgewichtsmodelle

Im Folgenden werden die Modellparameter der im Rahmen dieser Arbeit angepassten G^E -Modelle in tabellarischer Form angegeben. Die zugehörigen Modellgleichungen sind die Gleichungen (C.2) und (C.3) im Fall des NRTL-Modells bzw. Gleichung (C.10) im Fall des UNIQUAC-Modells. Weiterhin werden die verwendeten Reinstoffparameter und Binärparameter der PC-SAFT-Zustandsgleichung angegeben.

Tab. F.3: NRTL-Parameter (Anpassung an VLE-Daten).

Komp. i	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	BuAc	BuAc	Bu
Komp. j	BuAc	Bu	HAc	Bu	HAc	HAc
A_{ij}	5.563	1.807	-1.667	-1.637	-5.226	-7.338
A_{ji}	-1.677	-1.170	-3.895	-0.167	4.927	5.735
B_{ij}	157.21	628.99	813.48	661.50	2044.38	2797.74
B_{ji}	903.22	682.68	1601.61	222.88	-1801.49	-2268.36
C_{ij}	0	0	0	0	0	0
C_{ji}	0	0	0	0	0	0
D_{ij}	0	0	0	0	0	0
D_{ji}	0	0	0	0	0	0
α_{ij}	0.25	0.45	1.7	0.45	0.3	0.3

Tab. F.4: NRTL-Parameter (Anpassung an LLE-Daten).

Komp. i	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	BuAc	BuAc	Bu
Komp. j	BuAc	Bu	HAc	Bu	HAc	HAc
A_{ij}	3554.89	35.867	0.612	77.211	-10.597	27.031
A_{ji}	776.64	-0.1115	-1.849	-9.265	3.337	9.098
B_{ij}	-98998.5	-3875.12	-191.11	-27660.1	3121.12	-9003.34
B_{ji}	-23696.4	-5192.21	424.46	3334.4	-1174.87	-3920.59
C_{ij}	-613.04	-1.838	0	0	0	0
C_{ji}	-130.77	7.599	0	0	0	0
D_{ij}	0.9254	-0.0297	0	0	0	0
D_{ji}	0.1666	-0.0825	0	0	0	0
α_{ij}	0.25	0.45	1.7	0.45	0.3	0.3

Tab. F.5: NRTL-Parameter (Kompromiss aus Anpassung an VLE- und LLE-Daten).

Komp. i	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	BuAc	BuAc	Bu
Komp. j	BuAc	Bu	HAc	Bu	HAc	HAc
A_{ij}	5.570	3.401	-1.292	-1.674	-13.170	-11.570
A_{ji}	-1.697	-0.705	-1.766	-0.134	11.150	11.179
B_{ij}	155.77	37.89	682.31	674.47	5011.5	4324.3
B_{ji}	902.33	535.11	767.11	211.53	-4126.1	-4251.4
C_{ij}	1.897	0.306	0	0	0	0
C_{ji}	0.500	-0.139	0	0	0	0
D_{ij}	-0.03380	-0.00651	0	0	0	0
D_{ji}	-0.00835	0.00186	0	0	0	0
α_{ij}	0.25	0.45	1.7	0.45	0.3	0.3

Tab. F.6: UNIQUAC-Parameter (Anpassung an VLE-Daten).

Komp. i	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	BuAc	BuAc	Bu
Komp. j	BuAc	Bu	HAc	Bu	HAc	HAc
A_{ij}	-0.687	-0.107	0.770	0.608	1.967	-0.651
A_{ji}	0.651	-0.116	1.316	-0.073	-1.278	0.639
B_{ij}	22.09	-230.01	33.82	-327.08	-950.36	-31.89
B_{ji}	-588.35	-5.99	-1074.6	60.29	581.68	-18.15
C_{ij}	0	0	0	0	0	0
C_{ji}	0	0	0	0	0	0
D_{ij}	0	0	0	0	0	0
D_{ji}	0	0	0	0	0	0

Tab. F.7: UNIQUAC-Parameter (Anpassung an LLE-Daten).

Komp. i	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	BuAc	BuAc	Bu
Komp. j	BuAc	Bu	HAc	Bu	HAc	HAc
A_{ij}	0.252	-5.284	0.770	0.608	1.967	-0.651
A_{ji}	1.093	-2.690	1.316	-0.073	-1.278	0.639
B_{ij}	-198.78	1016.79	33.816	-327.08	-950.36	-31.89
B_{ji}	-872.21	168.67	-1074.60	60.29	581.68	-18.15
C_{ij}	0	0	0	0	0	0
C_{ji}	0	0	0	0	0	0
D_{ij}	0	0.00356	0	0	0	0
D_{ji}	0	0.00709	0	0	0	0

Tab. F.8: UNIQUAC-Parameter (Kompromiss aus Anpassung an VLE- und LLE-Daten).

Komp. i	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	BuAc	BuAc	Bu
Komp. j	BuAc	Bu	HAc	Bu	HAc	HAc
A_{ij}	0.252	0.960	0.770	0.608	1.967	-0.651
A_{ji}	1.093	-1.273	1.316	-0.073	-1.278	0.639
B_{ij}	-198.78	620.73	33.816	-327.08	-950.36	-31.89
B_{ji}	-872.21	999.80	-1074.60	60.29	581.68	-18.15
C_{ij}	0	-1.073	0	0	0	0
C_{ji}	0	-1.150	0	0	0	0
D_{ij}	0	0.00731	0	0	0	0
D_{ji}	0	0.01504	0	0	0	0

Tab. F.9: Reinstoffparameter der PC-SAFT-Zustandsgleichung und mittlere Abweichungen (AAD) der Dampfdrücke und Flüssigkeitsdichten.

Komp. i	H ₂ O	BuAc	Bu	HAc
m_i	1.0656	2.865	2.7515	1.3403
$\sigma_i/10^{-10}m$	3.0007	3.922	3.6139	3.8582
$\frac{\epsilon_i}{k_B} / K$	366.51	192.33	259.59	211.59
$\kappa^{A_i B_i}$	0.034868	0.2	0.006692	0.07555
$\frac{\epsilon^{A_i B_i}}{k_B} / K$	2500.7	2261.5	2544.6	3044.4
AAD(p_i^S)	1.88%	2.24%	1.78%	2.12%
AAD(ρ_i)	6.83%	0.27%	1.63%	1.36%
T / K	273 - 647	323 - 423	184 - 563	302 - 592

Tab. F.10: Binärparameter der PC-SAFT-Zustandsgleichung.

Komp. i	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O	BuAc	BuAc	Bu
Komp. j	BuAc	Bu	HAc	Bu	HAc	HAc
k_{ij}	0.11	0.03	-0.13	0.008	-0.0146	-0.075

Anhang G

Ergänzungen zur Gleichgewichtsmodellierung

G.1 Vergleich der experimentellen und berechneten Reaktionsgleichgewichte

In den folgenden Tabellen werden die experimentellen Werte der Pseudo-Reaktionsgleichgewichtskonstante K_x den mit Hilfe der verschiedenen Modellen vorhergesagten Werten gegenübergestellt. Die Namen der verwendeten Modelle werden dabei abgekürzt: *NV* steht für das an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepasste NRTL-Modell, *NL* steht für das an Flüssig-flüssig-Gleichgewichtsdaten angepasste NRTL-Modell und *NK* für das NRTL-Modell, das sowohl an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte als auch an Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepasst wurde. Entsprechend steht *UV* für das an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte angepasste UNIQUAC-Modell, *UL* für das an Flüssig-flüssig-Gleichgewichtsdaten angepasste UNIQUAC-Modell und *UK* für das UNIQUAC-Modell, das sowohl an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte als auch an Flüssig-flüssig-Gleichgewichte angepasst wurde. Weiterhin stehen *PCS* für die PC-SAFT-Zustandsgleichung und *CRS* für das COSMO-RS-Modell. Außerdem bezeichnet *V.* den jeweiligen Versuch, und *Exp.* steht für das experimentelle Ergebnis.

Tab. G.1: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C, einphasig.

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	5.0	6.6	6.5	6.2	5.1	6.8	6.8	6.3	5.8
2	2.7	3.2	3.6	8.6	3.9	4.1	4.1	3.9	5.4
3	3.1	4.0	3.8	6.2	4.9	9.3	11.0	4.6	5.3
4	4.5	4.8	4.2	4.4	6.1	10.4	12.7	5.6	5.2
5	6.2	6.1	5.3	3.7	7.4	11.5	12.9	6.8	5.4
6	4.1	7.9	7.5	3.5	9.2	12.1	12.8	8.7	6.0
7	5.7	7.8	7.6	7.3	9.3	11.3	12.0	10.3	6.8

Fortsetzung von Tab. G.1

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
8	7.5	7.9	8.6	18.6	9.5	10.6	10.6	13.6	7.7
9	9.2	8.0	10.1	75.5	9.0	9.9	9.9	20.8	8.7
10	5.6	7.1	6.5	5.5	6.5	9.1	9.1	7.3	5.9
11	6.7	7.2	6.3	4.8	7.7	10.8	10.8	7.8	5.8
12	4.6	4.6	4.1	5.0	4.7	8.0	8.0	5.0	5.3
13	7.8	8.8	9.8	17.5	7.3	8.2	8.2	11.6	7.4
14	4.0	6.0	6.0	6.0	4.2	6.0	6.0	5.6	5.9
15	3.4	3.1	3.4	9.0	2.9	4.3	4.3	3.6	5.5
16	2.9	3.0	2.5	5.7	2.2	3.8	4.1	3.5	5.7
17	6.4	9.8	9.4	66.1	5.6	5.2	4.2	19.2	9.0
18	5.5	9.3	11.6	47.8	4.4	4.5	3.4	8.9	8.1
19	6.5	6.0	5.9	11.5	3.7	4.4	3.5	4.8	7.5
20	3.1	2.7	2.2	4.3	2.1	3.2	3.4	3.5	5.8
21	6.0	8.8	10.3	24.7	5.8	6.5	5.8	10.4	7.4
22	5.2	3.9	3.4	5.9	3.2	5.4	6.1	4.2	5.4
23	5.3	8.5	7.9	28.1	6.7	4.3	4.3	47.1	9.8
24	2.6	4.9	4.8	4.5	6.0	9.9	12.1	5.5	5.2
25	4.2	7.7	7.3	3.4	9.0	11.8	12.6	8.4	5.9
26	4.5	8.3	10.0	20.2	9.1	10.9	10.9	13.7	7.7
27	4.2	7.4	7.0	4.6	8.0	11.1	11.1	8.0	5.9
28	4.7	8.3	8.6	42.5	7.6	8.2	7.2	15.3	8.1
29	5.3	9.7	9.1	28.1	1.9	4.3	4.3	47.1	9.9
30	5.1	9.1	8.7	42.5	5.5	5.8	4.8	13.1	8.1
31	4.2	7.8	8.3	38.8	10.7	10.3	10.3	19.9	8.6

Tab. G.2: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C, einphasig.

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	5.5	6.1	7.6	5.7	5.0	6.8	7.4	6.1	7.0
2	2.9	3.5	4.0	8.7	4.3	4.1	4.1	3.8	6.7
3	2.4	4.3	5.8	5.7	4.9	8.2	11.3	4.5	6.6
4	4.0	5.0	5.9	4.3	6.0	9.8	13.1	5.4	6.6
5	5.7	5.9	6.2	3.5	7.0	10.7	13.7	6.4	6.7
6	7.2	7.1	7.2	3.4	8.3	11.0	13.7	8.1	7.3
7	7.2	7.2	7.8	6.1	8.4	10.8	12.1	9.2	7.9
8	7.2	7.7	10.0	16.4	8.8	9.8	11.8	12.4	8.9
9	5.2	7.6	8.4	72.4	9.0	9.5	11.2	18.9	9.8
10	3.9	6.6	8.1	5.5	6.1	8.0	9.3	6.7	7.1

Fortsetzung von Tab. G.2

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
11	6.8	6.7	7.0	4.3	7.3	9.7	11.9	7.4	7.1
12	4.6	4.8	5.9	4.7	4.8	7.3	9.0	4.9	6.6
13	9.4	7.8	10.0	15.8	6.8	7.8	7.8	10.2	8.4
14	6.3	5.3	6.6	5.8	4.0	5.3	5.8	5.3	7.0
15	4.0	3.4	4.1	9.0	3.1	4.3	4.3	3.6	6.9
16	6.5	8.6	9.6	70.5	5.0	4.9	4.1	15.7	9.9
17	6.5	8.0	11.3	48.5	4.0	4.3	3.6	8.3	9.2
18	8.0	5.3	6.6	10.4	3.3	4.1	3.6	4.7	8.6
19	6.6	8.0	10.7	19.8	5.4	6.0	5.4	9.4	8.5
20	5.6	4.1	5.0	4.9	3.4	4.9	6.1	4.2	6.7
21	3.1	3.5	3.4	7.6	8.6	3.5	3.5	3.8	6.8
22	3.2	3.8	4.6	5.6	3.6	6.0	7.2	4.1	6.7
23	3.1	3.5	3.4	7.8	7.6	3.6	3.6	3.8	6.8
24	3.0	3.8	4.4	5.9	3.6	5.9	7.0	4.1	6.7
25	4.9	4.1	5.3	6.4	4.2	6.4	7.6	4.2	6.6
26	1.7	3.6	3.4	8.2	7.2	5.2	5.2	3.9	6.7
27	2.5	3.8	4.5	6.5	4.0	6.5	6.5	4.1	6.7
28	4.3	8.2	8.2	28.1	2.8	4.3	4.3	40.3	10.8
29	4.2	7.0	7.7	3.2	8.2	11.2	13.1	7.9	7.2
30	4.2	6.5	8.0	5.6	6.1	8.1	8.7	6.8	7.1
31	4.1	6.8	7.9	4.3	7.5	9.7	11.8	7.5	7.1
32	4.7	7.8	8.5	27.8	7.1	7.2	8.2	13.9	9.2
33	4.2	5.7	7.5	6.0	4.2	5.5	6.0	5.5	7.1
34	5.1	8.1	8.8	42.5	5.1	5.2	4.8	11.8	9.7
35	6.7	8.7	8.8	28.1	0.2	4.3	4.3	40.3	9.2
36	4.6	7.6	8.5	38.8	8.6	8.9	10.3	17.5	10.9
37	5.3	4.8	6.1	6.0	3.4	4.5	4.5	4.8	7.3
38	3.2	3.7	4.9	4.8	2.8	4.3	5.2	3.8	6.8
39	3.8	2.8	3.5	3.8	2.1	3.0	3.4	3.4	7.1

Tab. G.3: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C, einphasig.

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	5.8	5.3	7.5	5.9	4.8	5.9	7.0	5.8	8.1
2	3.1	3.6	4.1	8.9	4.3	4.2	4.2	3.9	7.9
3	4.6	5.7	7.2	5.0	6.0	8.0	10.0	6.6	8.1
4	3.0	5.0	7.8	5.9	4.2	5.4	6.5	5.4	7.8
5	6.6	6.2	6.0	2.7	7.5	10.6	14.7	7.5	8.2
6	5.2	7.2	10.1	14.3	8.2	9.8	12.9	11.1	9.7
7	2.4	8.0	8.5	31.7	0.0	4.9	4.9	31.7	11.4
8	2.3	8.2	8.8	26.3	1.5	4.0	4.0	34.9	11.5
9	11.2	4.5	4.6	4.1	5.6	8.8	13.2	5.2	7.8
10	4.3	7.9	8.5	28.1	2.2	4.3	4.3	35.2	11.4
11	4.2	6.2	6.5	3.0	7.4	10.5	14.2	7.5	8.3
12	4.2	5.7	7.6	5.2	5.9	7.5	9.5	6.5	8.1
13	4.1	6.0	7.0	4.1	6.9	9.1	11.8	7.2	8.2
14	4.4	7.2	8.4	27.8	6.7	7.2	8.2	12.6	10.0
15	4.2	5.0	8.0	6.0	4.2	5.0	6.0	5.4	8.1
16	4.7	7.1	8.6	42.5	4.8	4.8	4.8	11.0	10.1
17	5.3	8.2	9.1	28.1	0.4	4.3	4.3	35.2	11.5
18	4.2	7.3	8.2	38.8	8.0	8.9	10.3	15.9	10.5
19	5.0	6.9	12.8	37.0	3.6	4.0	3.8	7.7	10.1
20	5.0	4.3	7.2	6.0	3.3	4.2	4.8	4.7	8.2
21	2.9	2.8	5.0	3.6	2.1	2.7	3.6	3.5	8.1

Tab. G.4: Reaktionsgleichgewicht bei 80 °C, zweiphasig.

Organische Phase

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	4.9	2.1	1.8	3.2	1.8	2.6	2.6	3.1	6.1
4	7.0	2.5	2.2	3.8	2.1	3.1	3.1	3.3	5.9
5	4.1	3.1	2.7	4.5	2.3	3.8	3.8	3.7	5.8
6	4.9	3.7	3.2	5.0	2.8	4.4	4.4	4.1	5.7
7	5.9	4.4	3.9	5.2	3.2	4.8	4.5	4.5	5.8
8	8.6	5.3	4.6	6.1	3.7	5.3	4.9	5.1	6.0
9	6.7	5.7	5.3	7.1	3.7	5.0	4.7	5.3	6.2
10	7.1	6.0	5.6	8.1	3.8	5.0	4.4	5.4	6.4
11	7.0	6.1	5.8	8.8	3.8	4.9	4.3	5.5	6.5
12	7.1	6.0	5.8	9.3	3.7	4.7	4.0	5.3	6.7

Wässrige Phase

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	19.5	2.9	3.8	5.0	3.6	10.1	8.4	2.6	11.4
4	19.4	3.5	4.9	6.5	4.1	11.6	10.0	2.6	12.0
5	5.2	3.5	4.4	5.5	4.0	10.5	9.0	2.6	11.5
6	10.7	3.7	4.7	5.9	4.7	10.9	8.3	2.7	11.4
7	9.7	4.1	5.1	5.9	4.7	10.7	8.7	2.7	11.4
8	7.8	4.5	5.4	6.5	4.5	10.1	8.7	2.8	11.2
9	7.4	4.8	5.6	6.8	4.3	8.2	6.2	3.0	10.3
10	7.5	4.9	5.6	7.1	4.2	7.4	5.6	3.2	10.0
11	6.8	5.0	5.8	7.5	4.1	6.9	5.0	3.3	9.7
12	8.3	5.1	5.7	7.9	4.2	6.4	4.6	3.4	9.4

Tab. G.5: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C, zweiphasig.

Organische Phase

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	6.4	3.0	3.5	4.0	2.4	3.2	3.6	3.6	7.1
2	7.3	4.5	5.8	7.2	3.3	4.0	3.8	4.2	8.2
3	6.6	2.7	3.1	3.6	2.2	2.8	3.3	3.4	7.1
5	5.9	4.5	5.5	6.0	3.2	4.3	4.3	4.5	7.3
6	5.9	3.1	3.6	4.2	2.4	3.2	3.8	3.6	7.1
7	5.7	3.8	4.5	4.9	2.9	3.9	4.1	4.0	7.1
8	5.6	3.5	4.2	4.5	2.7	3.8	4.0	3.9	7.1
9	5.3	4.0	4.9	5.1	3.0	4.0	4.3	4.3	7.1
10	6.3	4.5	5.6	6.5	3.2	4.2	4.2	4.5	7.5
11	6.9	4.5	5.6	6.4	3.2	4.0	4.0	4.4	7.7

Wässrige Phase

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	12.7	3.1	7.0	5.5	4.3	10.1	10.1	2.7	13.3
2	7.2	4.1	6.9	6.3	3.7	6.3	5.2	3.3	10.7
3	16.7	3.0	7.0	5.6	3.7	10.6	9.8	2.7	13.4
5	7.9	3.7	7.0	5.6	4.0	7.7	7.0	3.0	11.7
6	17.4	3.1	7.2	5.6	4.3	10.3	10.3	2.7	13.4
7	10.0	3.3	6.9	5.1	4.4	9.3	8.6	2.8	12.6
8	9.5	3.3	6.9	5.3	4.3	9.7	8.9	2.8	12.8
9	7.2	3.5	7.0	5.3	4.0	8.7	8.2	2.9	12.3
10	7.4	3.8	6.7	5.6	3.7	6.5	5.6	3.1	11.0
11	6.9	3.9	6.8	5.8	3.7	6.7	5.5	3.2	10.9

Tab. G.6: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C, zweiphasig.

Organische Phase

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	6.8	2.7	4.4	3.6	2.5	2.8	3.4	3.5	8.2
2	6.6	3.2	5.2	4.4	2.8	3.2	3.8	3.8	8.3
3	6.2	3.6	6.2	5.3	3.0	3.7	4.2	4.1	8.4
4	6.7	2.4	4.1	3.0	2.3	2.5	3.3	3.3	8.5
6	7.4	3.4	6.6	5.4	3.0	3.6	3.8	3.8	8.9
7	6.6	3.1	5.2	4.3	2.8	3.3	3.9	3.8	8.3
8	6.0	3.0	5.1	4.1	2.6	3.2	3.7	3.7	8.2
9	6.1	3.4	5.7	4.7	2.9	3.6	4.0	4.0	8.3
10	6.4	3.5	6.4	5.4	3.0	3.5	4.0	4.0	8.6

Wässrige Phase

V.	Exp.	NV	NK	NL	UV	UK	UL	PCS	CRS
1	21.3	2.3	9.8	3.9	5.1	8.2	8.2	2.8	13.3
2	8.2	2.6	10.6	4.8	3.9	8.4	8.4	2.8	13.6
3	7.7	2.9	10.4	4.9	3.7	7.1	7.1	3.0	12.6
4	13.5	2.4	10.4	5.2	3.6	9.8	9.8	2.8	14.4
6	8.1	3.0	9.6	4.7	3.6	6.2	5.9	3.1	11.8
7	9.5	2.6	10.0	4.3	4.0	7.4	8.0	2.9	13.0
8	9.6	2.5	10.3	4.3	4.0	8.3	8.3	2.9	13.5
9	6.5	2.8	10.7	4.8	3.6	7.5	7.5	3.0	13.0
10	7.6	3.0	9.8	4.7	3.5	6.3	6.3	3.1	12.0

G.2 Ergänzungen zur Bewertung der verwendeten Modelle

Im Folgenden werden Abbildungen zur Verfügung gestellt, die die Beurteilung der verschiedenen Modelle zur Beschreibung von Phasen- und Reaktionsgleichgewichten in Abschnitt 6 unterstützen.

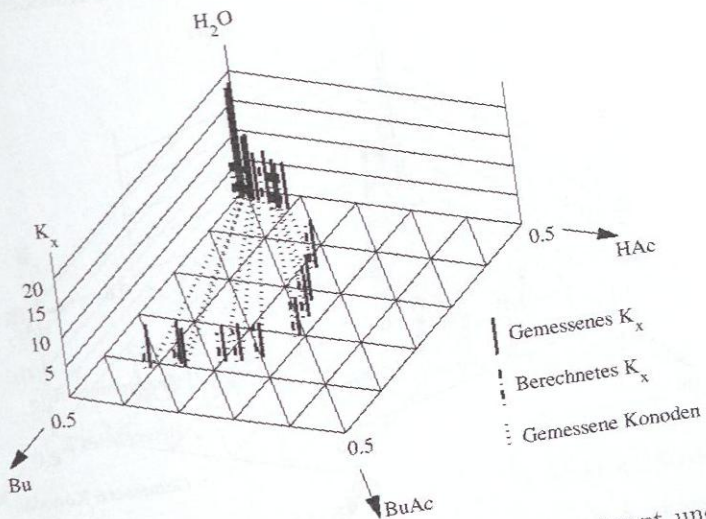
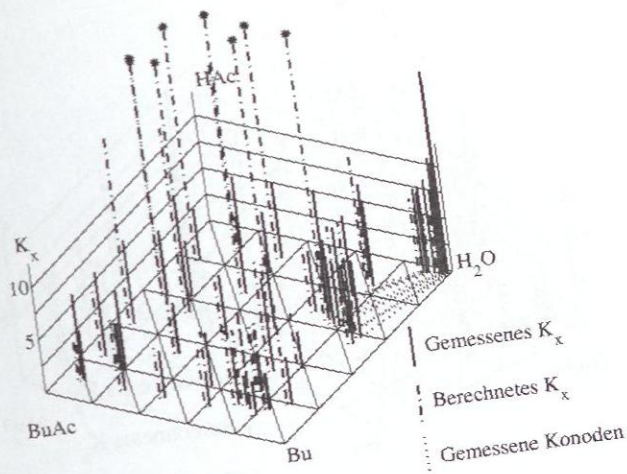


Abb. G.1: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol. Die mit * gekennzeichneten Werte von K_x nehmen größere Werte an als in diesem Diagramm dargestellt ist.

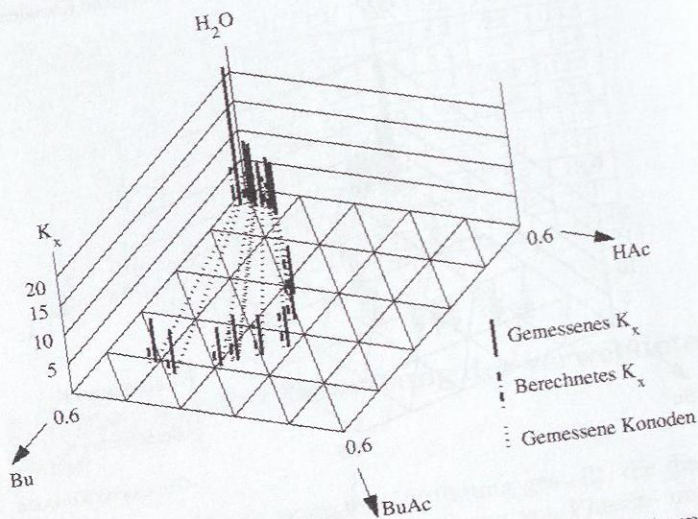
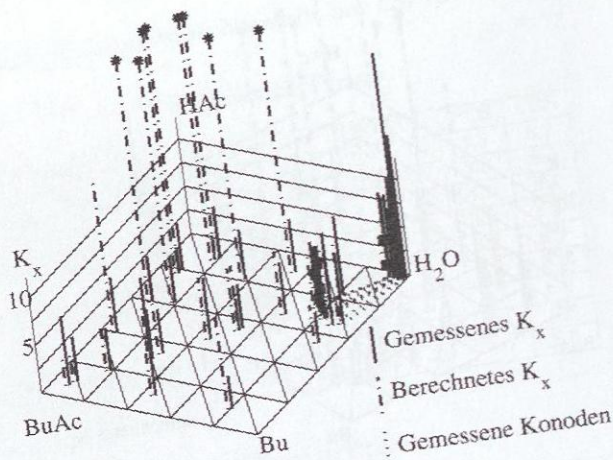


Abb. G.2: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol. Die mit * gekennzeichneten Werte von K_x nehmen größere Werte an als in diesem Diagramm dargestellt ist.

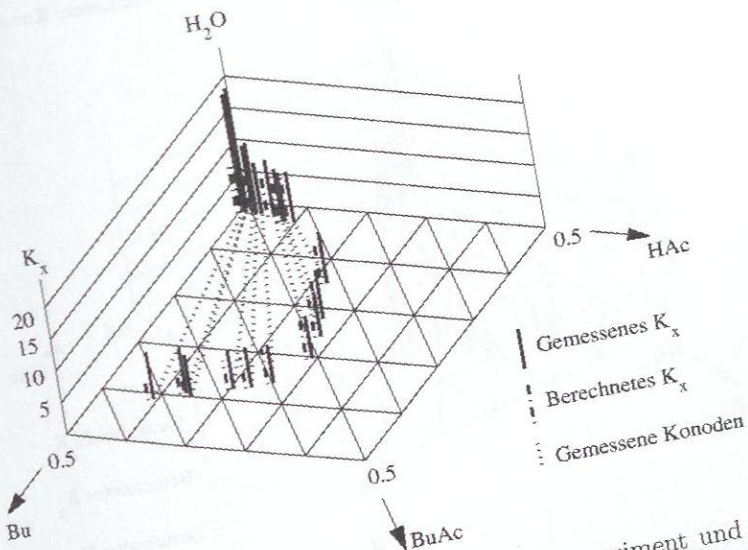
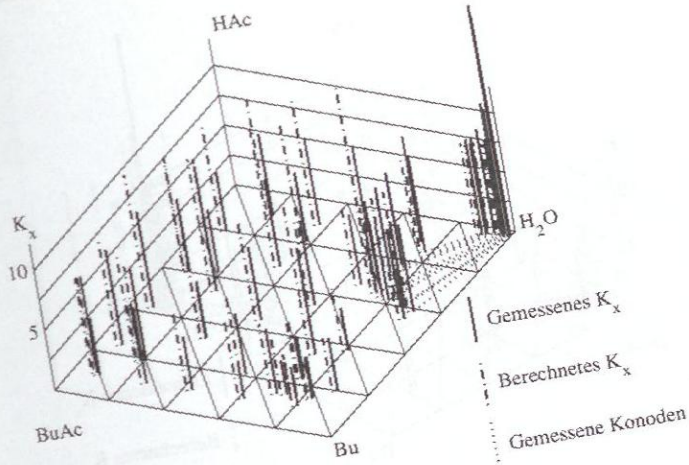


Abb. G.3: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: VLE und LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

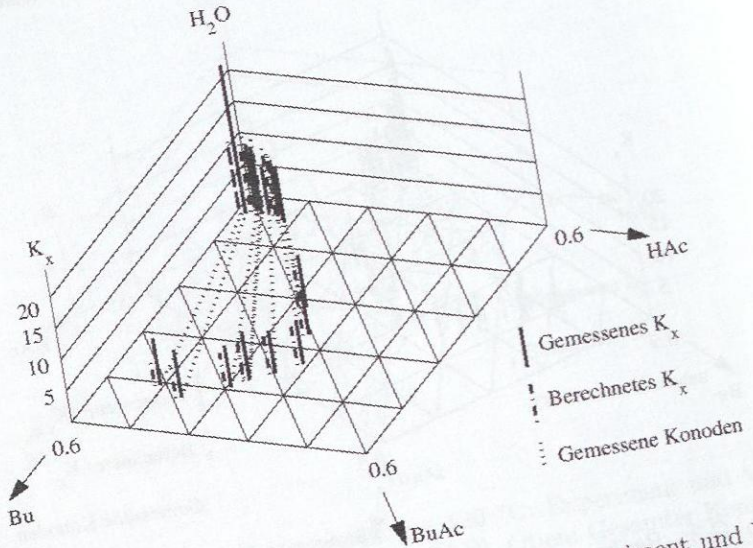
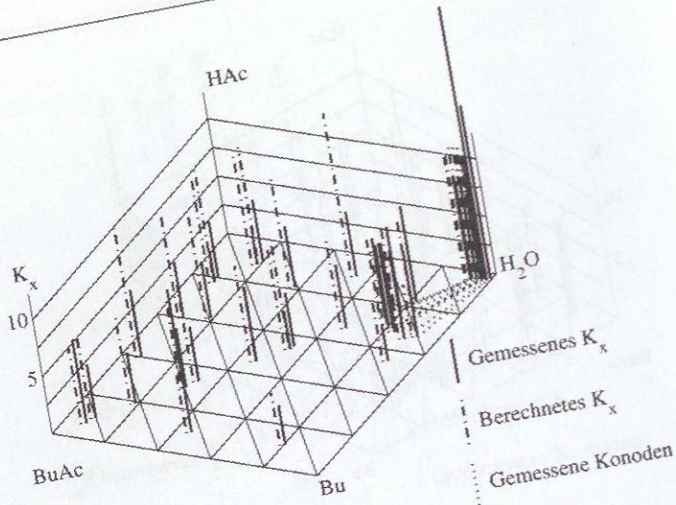


Abb. G.4: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C: Experiment und Vorhersage mit NRTL (Basis: VLE und LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

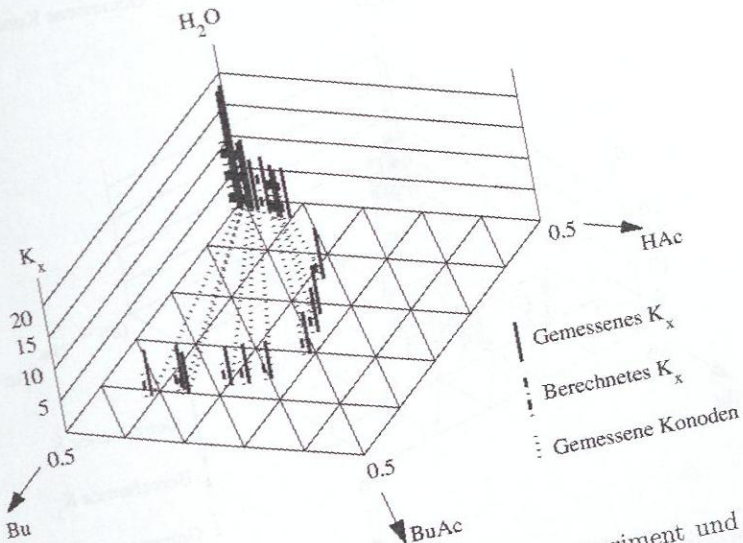
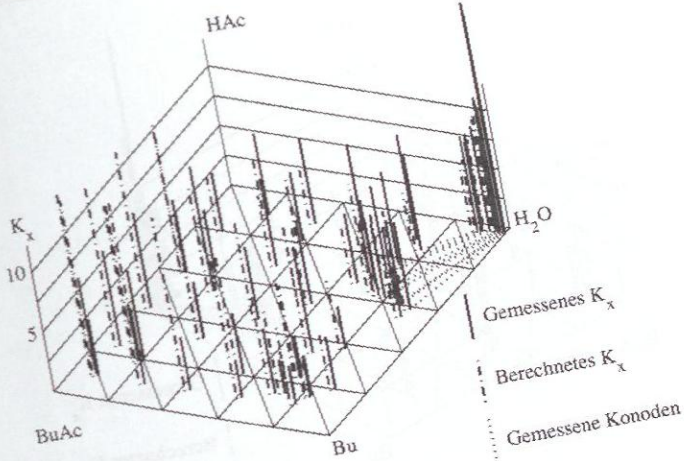


Abb. G.5: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

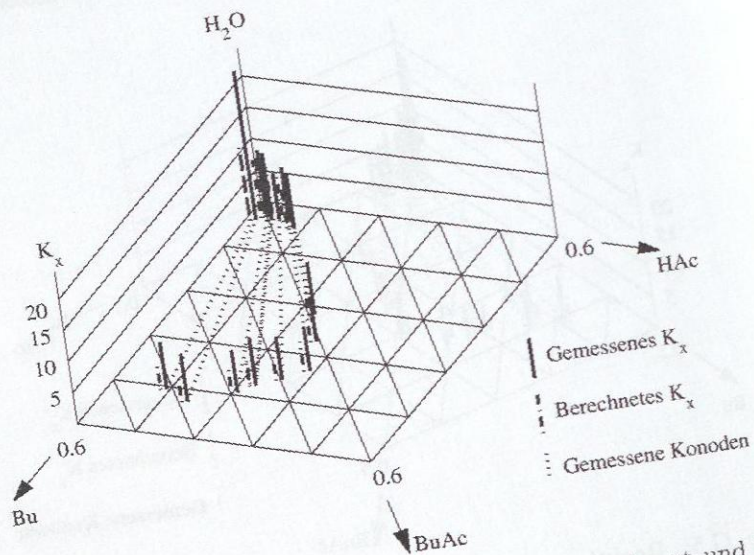
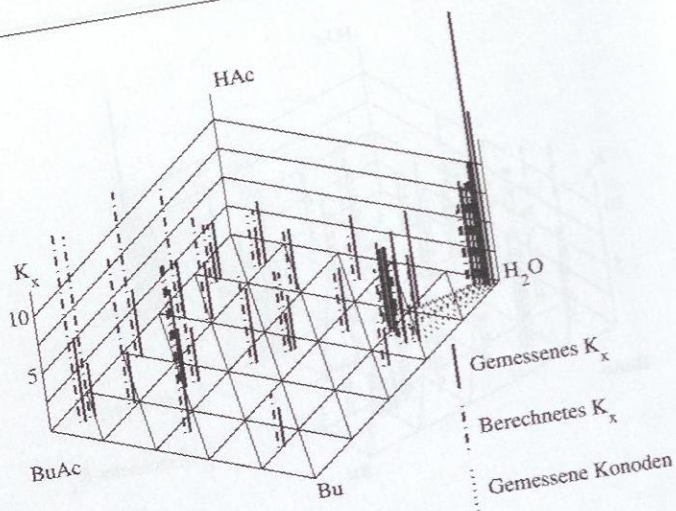


Abb. G.6: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

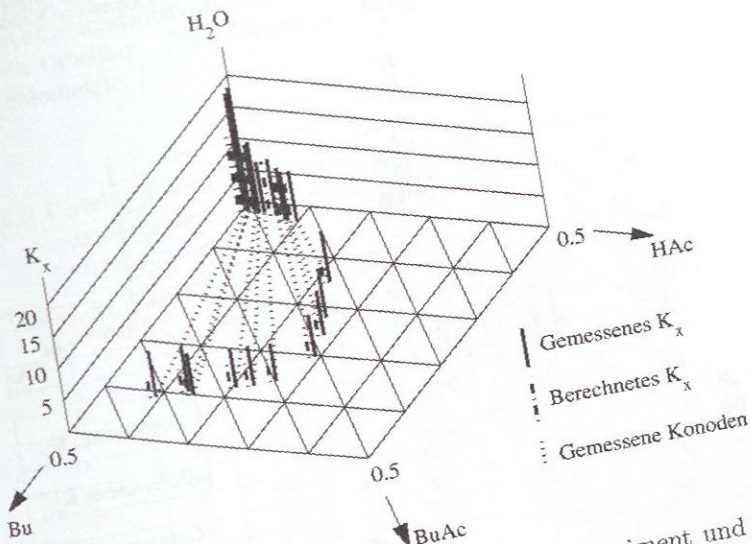
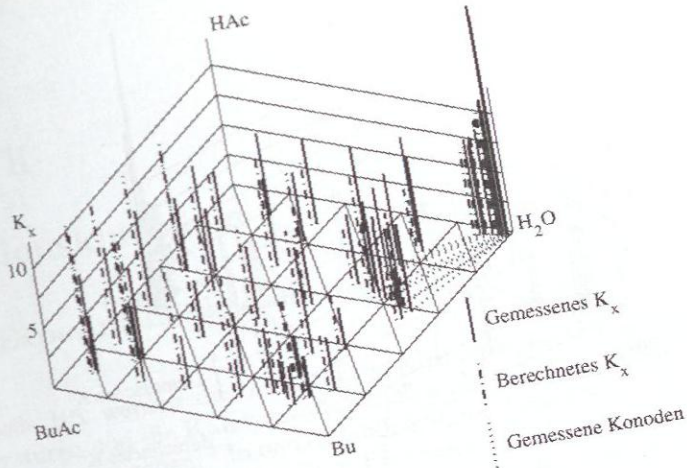


Abb. G.7: Reaktionsgleichgewicht bei 100 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: VLE und LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationen in mol/mol.

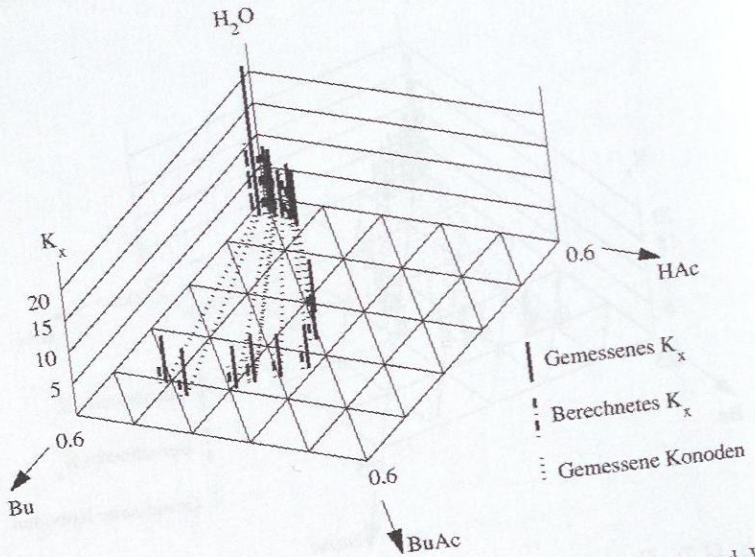
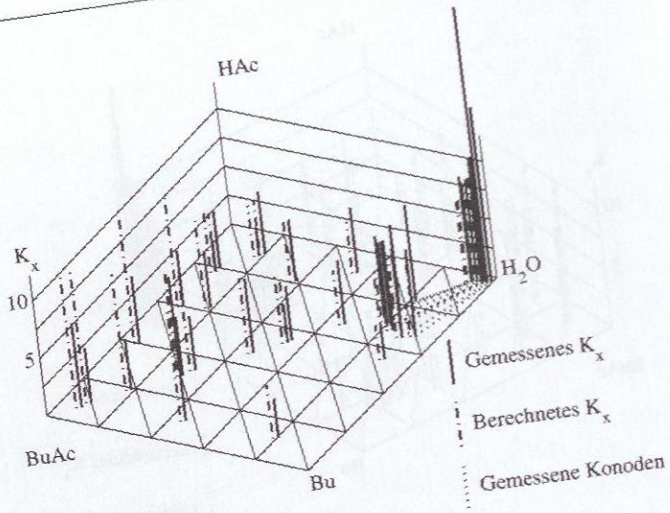


Abb. G.8: Reaktionsgleichgewicht bei 120 °C: Experiment und Vorhersage mit UNIQUAC (Basis: VLE und LLE). Oben: Gesamter Konzentrationsraum, unten: Bereich der Mischungslücke. Konzentrationsangaben in mol/mol.

Anhang H

Reaktionskinetiken

H.1 Experimentelle Daten

In Tabelle H.1 werden die anfänglichen Gemischzusammensetzungen, die Temperaturen und die Katalysatorkonzentrationen der reaktionskinetischen Experimente angegeben.¹ In den darauffolgenden Tabellen H.2 bis H.14 werden die mit Hilfe der in Abschnitt 3.3 vorgestellten ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelten Konzentrationsverläufe von Wasser in den reaktionskinetischen Experimenten tabelliert. Die Molanteile der anderen Komponenten folgen aus der Stöchiometrie.

Tab. H.1: Überblick über die Experimente zur Reaktionskinetik: Zusammensetzungen zu Beginn der Reaktion und Reaktionstemperaturen.

Versuch Nr.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^0/$ (mol/mol)	$x_{\text{BuAc}}^0/$ (mol/mol)	$x_{\text{Bu}}^0/$ (mol/mol)	$10^2 x_{\text{H}_2\text{SO}_4}/$ (mol/mol)
1	80	0.1940	0.0040	0.1860	0.500
2	80	0.0042	0.6242	0.1859	0.497
3	80	0.0077	0.1977	0.1823	0.500
4	80	0.0109	0.1109	0.0891	1.000
5	80	0.0248	0.1248	0.4251	1.000
6	80	0.0026	0.4526	0.4474	0.997
7	80	0.0000	0.7996	0.1002	1.005
8	80	0.0076	0.4576	0.0924	0.994
9	80	0.0132	0.3464	0.3202	1.000
10	80	0.0043	0.6242	0.1858	0.994

¹An dieser Stelle sei den Herren Dr. rer. nat. Fischer, Dr.-Ing. Kim und Dr. rer. nat. Maiwald, Universität Stuttgart, für die Unterstützung meiner Arbeiten zur Reaktionskinetik gedankt.

Fortsetzung von Tab. H.1

Versuch Nr.	$\vartheta/^\circ\text{C}$	$x_{\text{H}_2\text{O}}^0$ / (mol/mol)	x_{BuAc}^0 / (mol/mol)	x_{Bu}^0 / (mol/mol)	$10^3 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ / (mol/mol)
11	80	0.0128	0.2032	0.6068	1.002
12	80	0.0172	0.2072	0.1728	1.001
13	80	0.1108	0.0104	0.0895	0.999
14	80	0.2035	0.0130	0.1769	0.997
15	80	0.4524	0.0021	0.0978	0.997
16	80	0.0244	0.1245	0.0756	0.940
17	80	0.1161	0.0159	0.4340	0.998
18	80	0.0230	0.2234	0.3768	1.107
19	80	0.0071	0.6270	0.1829	1.503
20	80	0.0228	0.2128	0.1672	1.496
21	80	0.0117	0.3105	0.0922	1.995
22	80	0.0190	0.6439	0.0811	2.056
23	80	0.0529	0.1530	0.3971	2.177
24	100	0.0287	0.2187	0.1614	1.001
25	100	0.2151	0.0247	0.1652	0.997
26	100	0.0200	0.1200	0.0800	1.000
27	100	0.0203	0.1203	0.7796	1.000
28	100	0.0479	0.3810	0.2851	0.998
29	100	0.0039	0.8039	0.0961	1.003
30	100	0.1396	0.0367	0.3971	1.028
31	100	0.0398	0.3398	0.0603	2.004
32	100	0.1457	0.0458	0.0544	2.002
33	120	0.0329	0.1329	0.0671	1.000
34	120	0.0245	0.2145	0.1655	1.001
35	120	0.0168	0.1169	0.7830	1.000
36	120	0.0220	0.3553	0.3113	1.000
37	120	0.1930	0.0928	0.3571	0.998
38	120	0.2227	0.0322	0.1577	0.997
39	120	0.0441	0.3441	0.0559	2.004
40	120	0.1637	0.0633	0.0367	2.001
41	120	0.4741	0.0242	0.0758	2.000
42	120	0.3808	0.0467	0.2863	2.000

Tab. H.2: Reaktionskinetische Experimente Nr. 1-3.

1		2		3	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.194	0	0.0042	0	0.0077
60	0.199	60	0.0069	60	0.0139
120	0.204	120	0.0075	120	0.0196
180	0.209	180	0.0096	180	0.0255
240	0.213	240	0.0111	240	0.031
300	0.217	300	0.0116	300	0.0361
360	0.221	360	0.0137	360	0.0412
420	0.225	420	0.0152	420	0.0455
480	0.228	480	0.018	480	0.0499
540	0.232	540	0.0194	540	0.0544
600	0.235	600	0.0206	600	0.0584
660	0.238	660	0.0218	660	0.0624
720	0.241	720	0.0223	720	0.066
780	0.244	780	0.0244	780	0.0694
840	0.247	840	0.0249	840	0.0732
960	0.252	960	0.029	960	0.0794
1080	0.257	1080	0.0304	1080	0.0851
1200	0.262	1200	0.033	1200	0.0903
1320	0.267	1320	0.0351	1320	0.0953
1440	0.271	1440	0.0375	1440	0.1004
1740	0.28	1740	0.0413	1740	0.11
2040	0.288	2040	0.0459	2040	0.1181
2340	0.295	2340	0.0494	2340	0.1248
2640	0.302	2640	0.052	2640	0.1306
2940	0.307	2940	0.0562	2940	0.1356
3240	0.312	3240	0.0578	3240	0.1391
3540	0.316	3540	0.0602	3540	0.1425
4440	0.326	4440	0.0641	4440	0.1504
5340	0.333	5340	0.0695	5340	0.1549
6240	0.338	6240	0.0721	6240	0.1577
7140	0.343	8940	0.0756	7140	0.16
8940	0.348	10740	0.0768	8940	0.1612
10740	0.351	12540	0.077	10740	0.1623
12540	0.353	14340	0.077	12540	0.1629
14340	0.354			14340	0.1629

Tab. H.3: Reaktionskinetische Experimente Nr. 4-6.

4		4		5		6	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.0109	1780	0.0922	0	0.0248	0	0.0026
20	0.0140	2080	0.0931	60	0.0409	60	0.0077
40	0.0170	2380	0.0940	120	0.0538	120	0.0102
60	0.0200	2680	0.0941	180	0.0657	180	0.0129
80	0.0229	2980	0.0942	240	0.0763	240	0.0153
100	0.0255	3280	0.0942	300	0.0856	300	0.0205
120	0.0283	3580	0.0950	360	0.0947	360	0.0205
140	0.0309	4480	0.0946	420	0.1028	420	0.0256
160	0.0334	5380	0.0946	480	0.1118	480	0.0256
180	0.0356	6280	0.0946	540	0.1175	540	0.0283
200	0.0379	7180	0.0949	600	0.1237	600	0.0283
220	0.0403			660	0.1300	660	0.0358
240	0.0422			720	0.1353	720	0.0358
260	0.0443			780	0.1407	780	0.0381
280	0.0386			840	0.1457	2340	0.0614
310	0.0490			960	0.1552	2640	0.0636
340	0.0516			1080	0.1635	3540	0.0665
370	0.0540			1200	0.1711	4440	0.0665
400	0.0568			1320	0.1783	5340	0.0665
430	0.0590			1440	0.1848	6240	0.0665
460	0.0607			1740	0.1976	7140	0.0665
490	0.0627			2040	0.2098	8940	0.0665
520	0.0643			2340	0.2188		
550	0.0661			2640	0.2269		
580	0.0681			2940	0.2337		
640	0.0711			3240	0.2395		
700	0.0740			3540	0.2439		
760	0.0757			4440	0.2562		
820	0.0778			5340	0.2641		
880	0.0796			6240	0.2700		
1000	0.0833			7140	0.2739		
1120	0.0856			8940	0.2796		
1240	0.0874			10740	0.2823		
1360	0.0884			12540	0.2842		
1480	0.0903			14340	0.2850		

Tab. H.4: Reaktionskinetische Experimente Nr. 7–10.

7		8		9		10	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0	0	0.0076	0	0.0132	0	0.0043
60	0.0029	60	0.0118	60	0.0226	60	0.0088
120	0.0029	120	0.0165	120	0.0312	120	0.0115
180	0.0036	180	0.0201	180	0.0391	180	0.0148
240	0.0057	240	0.0241	240	0.0465	240	0.0175
300	0.0065	300	0.0274	300	0.0529	300	0.0208
360	0.0065	360	0.0308	360	0.0591	360	0.0234
420	0.0065	420	0.0342	420	0.0647	420	0.0266
480	0.0101	480	0.0363	480	0.0702	480	0.029
540	0.0086	540	0.0398	540	0.0752	540	0.0314
600	0.0101	600	0.0419	600	0.0802	600	0.0328
660	0.0108	660	0.0442	660	0.0844	660	0.0352
720	0.0108	720	0.0468	720	0.0889	720	0.0366
780	0.0123	780	0.0482	780	0.0927	780	0.0388
840	0.0137	840	0.05	840	0.0965	840	0.041
960	0.016	960	0.0537	960	0.1033	960	0.0438
1080	0.016	1080	0.0564	1080	0.109	1080	0.047
1200	0.0174	1200	0.0597	1200	0.1147	1200	0.0488
1320	0.0189	1320	0.0616	1320	0.1196	1320	0.052
1440	0.0197	1440	0.0631	1440	0.1242	1440	0.0544
1740	0.0204	1740	0.0669	1740	0.1335	1740	0.0584
2640	0.0242	2040	0.0703	2040	0.1415	2040	0.062
3240	0.0249	2340	0.0723	2340	0.148	2340	0.0652
3540	0.0257	2640	0.0733	2640	0.1533	2640	0.0676
4440	0.0264	2940	0.0738	2940	0.1579	2940	0.07
5340	0.0257	3240	0.0743	3240	0.1612	3240	0.0722
6240	0.0264	3540	0.0753	3540	0.1646	3540	0.0734
7140	0.0272	4440	0.0758	4440	0.171	4440	0.0748
8940	0.0272	5340	0.0763	5340	0.1748	5340	0.076
		6240	0.0763	6240	0.1779	6240	0.0772
		7140	0.0763	7140	0.1799	7140	0.0763
				8940	0.1819	8940	0.0772
				10740	0.1827	10740	0.0772
				12540	0.1831	12540	0.0763
				14340	0.1835		

Tab. H.5: Reaktionskinetische Experimente Nr. 11-14.

11		12		13		14	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.0128	0	0.0172	0	0.1108	0	0.2035
60	0.0212	60	0.0279	60	0.1195	60	0.2123
120	0.0281	120	0.038	120	0.1271	120	0.2202
180	0.0334	180	0.0471	180	0.1339	180	0.2277
240	0.0396	240	0.0555	240	0.1401	240	0.2343
300	0.0441	300	0.063	300	0.1454	300	0.2404
360	0.0495	360	0.0696	360	0.1501	360	0.2462
420	0.0542	420	0.0763	420	0.1543	420	0.2515
480	0.059	480	0.0818	480	0.158	480	0.2565
540	0.0622	540	0.0876	540	0.1615	540	0.2612
600	0.0663	600	0.0925	600	0.1646	600	0.2656
660	0.0694	660	0.097	660	0.1675	660	0.2697
720	0.0736	720	0.1014	720	0.1699	720	0.2737
780	0.0764	780	0.1053	780	0.1722	780	0.2775
840	0.0789	840	0.109	840	0.1743	840	0.2806
960	0.0838	960	0.1157	960	0.1777	960	0.2871
1080	0.088	1080	0.1212	1080	0.1808	1080	0.2929
1200	0.0923	1200	0.1261	1200	0.1832	1200	0.2981
1320	0.0963	1320	0.1304	1320	0.1853	1320	0.3029
1440	0.1001	1440	0.1342	1440	0.187	1440	0.3071
1740	0.1081	1740	0.1416	1740	0.1897	1740	0.316
2040	0.1143	2040	0.1472	2040	0.1916	2040	0.3232
2340	0.1207	2340	0.1514	2340	0.1931	2340	0.3287
		2640	0.1542	2640	0.1936	2640	0.3332
		2940	0.157	2940	0.1943	2940	0.3367
		3240	0.1583	3240	0.1948	3240	0.3397
		3540	0.1596	3540	0.1946	3540	0.342
		4440	0.1619	4440	0.1952	4440	0.3469
		5340	0.1632	5340	0.1951	5340	0.3504
		6240	0.1632	6240	0.1951	6240	0.3525
		7140	0.1638	7140	0.1953	7140	0.3536
		8940	0.1635			8940	0.3549
						10740	0.3548
						12540	0.3552
						14340	0.3552

Tab. H.6: Reaktionskinetische Experimente Nr. 15–17.

15		16		16		17	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.4524	0	0.0244	1010	0.0778	0	0.1161
60	0.4548	30	0.0251	1130	0.0814	60	0.1294
120	0.4574	40	0.0256	1250	0.0826	120	0.1413
180	0.4598	50	0.0274	1370	0.0844	180	0.1513
240	0.4622	60	0.0282	1490	0.0862	240	0.1602
300	0.4643	70	0.0295	1790	0.0882	300	0.1694
360	0.4665	80	0.0301	2090	0.0901	360	0.1774
420	0.4684	90	0.0305	2390	0.0913	420	0.1848
480	0.4704	100	0.0315	2690	0.0941	480	0.1921
540	0.4722	110	0.0325	2990	0.0925	540	0.1988
600	0.4741	125	0.0338	3290	0.0928	600	0.2043
660	0.4757	140	0.0354	3590	0.0929	660	0.2102
720	0.4774	155	0.0374	3890	0.0939	720	0.2152
780	0.4791	170	0.0381	4190	0.0941	780	0.2208
840	0.4806	190	0.0393	4490	0.0938	840	0.2252
960	0.4835	210	0.042	4790	0.0946	960	0.2344
1080	0.4861	230	0.0426	5090	0.0943	1080	0.2431
1200	0.4887	250	0.0444	5390	0.0936	1200	0.2504
1320	0.4911	270	0.0455	5690	0.094	1320	0.2574
1440	0.4933	290	0.0484	5990	0.0936	1440	0.2635
1740	0.4982	320	0.0493	6290	0.094	1740	0.2791
2040	0.5024	350	0.0519	6590	0.0952	2040	0.2909
2340	0.5059	380	0.0536			2340	0.3013
2640	0.5091	410	0.0544			2640	0.31
2940	0.5116	440	0.0563			2940	0.3173
3240	0.5138	470	0.059			3240	0.3243
3540	0.5159	500	0.0602			3540	0.33
4440	0.5204	530	0.0615			4440	0.344
5340	0.5234	560	0.0625			5340	0.354
6240	0.5254	590	0.0642			6240	0.3613
7140	0.5267	650	0.0672			7140	0.3669
8940	0.5284	710	0.0695			8940	0.3747
10740	0.529	770	0.0711			10740	0.3797
		830	0.0734			12540	0.3824
		890	0.0756			14340	0.3847

Tab. H.7: Reaktionskinetische Experimente Nr. 18–20.

18		18		19		20	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.023	820	0.1293	0	0.0071	0	0.0228
10	0.0241	880	0.1336	60	0.0128	60	0.0375
20	0.0254	1000	0.1416	120	0.0175	120	0.0508
30	0.027	1120	0.1485	180	0.0213	180	0.0616
40	0.029	1240	0.155	240	0.0261	240	0.0719
50	0.0309	1360	0.1608	300	0.0294	300	0.0809
60	0.033	1480	0.166	360	0.0332	360	0.0889
70	0.0348	1780	0.1771	420	0.0356	420	0.0959
80	0.0369	2080	0.186	480	0.0392	480	0.1021
90	0.0388	2380	0.1934	540	0.0415	540	0.1081
100	0.0408	2680	0.1993	600	0.0439	600	0.1129
115	0.046	2980	0.2044	660	0.0463	660	0.1173
130	0.0489	3280	0.2088	720	0.0487	720	0.1213
145	0.0515	3580	0.2123	780	0.0508	780	0.1253
160	0.0542	3880	0.2153	840	0.0524	840	0.1287
180	0.0584	4180	0.2181	960	0.0558	960	0.1343
200	0.0617	4480	0.2204	1080	0.0574	1080	0.1389
220	0.0649	4780	0.2223	1200	0.0607	1200	0.1424
240	0.0678	5080	0.2242	1320	0.0641	1320	0.1463
260	0.0709	5380	0.2258	1440	0.0645	1440	0.1491
280	0.0736	5680	0.2272	1740	0.068	1740	0.1537
310	0.0783	5980	0.2281	2040	0.0716	2040	0.1577
340	0.0822	6280	0.2293	2340	0.0746	2340	0.1599
370	0.086	6580	0.2299	2640	0.076	2640	0.1606
400	0.0896	6880	0.2307	2940	0.0761	2940	0.1616
430	0.0934	7180	0.2317	3240	0.0761	3240	0.1628
460	0.0968	7780	0.2325	3540	0.0782	3540	0.1628
490	0.1001	8380	0.2333	4440	0.0784	4440	0.1633
520	0.103	8980	0.234	5340	0.0775	5340	0.1634
550	0.1062	10180	0.2349	6240	0.0785		
580	0.1091	11380	0.2357				
640	0.1146	12580	0.2359				
700	0.1199	14380	0.236				
760	0.1247						

Tab. H.8: Reaktionskinetische Experimente Nr. 21–22.

21		22		22	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.0117	0	0.019	710	0.0527
60	0.0221	10	0.0216	770	0.0532
120	0.0322	20	0.0232	830	0.0545
180	0.0394	30	0.025	890	0.0548
240	0.0463	40	0.0264	1010	0.0565
300	0.0515	50	0.0279	1130	0.0573
360	0.0567	60	0.0283	1250	0.0583
420	0.0619	70	0.0292	1370	0.0588
480	0.0654	80	0.0299	1490	0.0596
540	0.0671	90	0.0309	1790	0.0594
600	0.0706	100	0.0313	2090	0.0602
660	0.0723	110	0.0319	2390	0.0602
720	0.074	125	0.0323	2690	0.0603
780	0.0758	140	0.0328	2990	0.0601
840	0.0775	155	0.0336	3290	0.0607
960	0.0792	170	0.0342	3590	0.0601
1080	0.081	190	0.0354	3890	0.0601
1200	0.0827	210	0.0366	4190	0.0602
1320	0.0827	230	0.0377	4490	0.0601
1440	0.0844	250	0.0387	4790	0.0605
1740	0.0844	270	0.0394	5090	0.0601
2040	0.0861	290	0.0406	5390	0.0605
2340	0.0845	320	0.0418	5690	0.0601
2640	0.0845	350	0.043	5990	0.0600
2940	0.0845	380	0.0442	6290	0.0602
3240	0.0861	410	0.0453	6590	0.0602
3540	0.0861	440	0.0462		
		470	0.0469		
		500	0.0478		
		530	0.0485		
		560	0.0497		
		590	0.0502		
		650	0.0513		

Tab. H.9: Reaktionskinetische Experimente Nr. 23–24.

23		23		24	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.0529	820	0.1994	0	0.0287
10	0.0535	880	0.2041	60	0.051
20	0.0572	1000	0.2122	120	0.0698
30	0.0611	1120	0.2195	180	0.0852
40	0.0647	1240	0.2257	240	0.0981
50	0.0685	1360	0.2312	300	0.1085
60	0.0718	1480	0.236	360	0.1174
70	0.0752	1780	0.2459	420	0.1243
80	0.0787	2080	0.2536	480	0.1305
90	0.0816	2380	0.2595	540	0.1356
100	0.0849	2680	0.2642	600	0.1396
115	0.0918	2980	0.2677	660	0.1435
130	0.0962	3280	0.2708	720	0.1463
145	0.1003	3580	0.2733	780	0.1492
160	0.1042	3880	0.275	840	0.1519
180	0.11	4180	0.2766	960	0.1543
200	0.1147	4480	0.2779	1080	0.1566
220	0.1193	4780	0.2788	1200	0.1589
240	0.1236	5080	0.2798	1320	0.1599
260	0.1278	5380	0.2805	1440	0.1606
280	0.1317	5680	0.2811	1740	0.1623
310	0.1376	5980	0.2815	2040	0.1628
340	0.1428	6280	0.282	2340	0.1628
370	0.1478	6580	0.2823	2640	0.1628
400	0.1524	6880	0.2825	2940	0.1628
430	0.157	7180	0.283	3240	0.1628
460	0.1613	7780	0.2832	3540	0.1633
490	0.1652	8380	0.2834	4440	0.1628
520	0.1691	8980	0.2835	5340	0.1633
550	0.173			6240	0.1629
580	0.1763			7140	0.1633
640	0.1829				
700	0.1889				
760	0.1943				

Tab. H.10: Reaktionskinetische Experimente Nr. 25–28.

25		26		27		28	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.2151	0	0.02	0	0.0203	0	0.0479
60	0.2355	60	0.0381	60	0.0299	60	0.0641
120	0.2522	120	0.0523	120	0.0388	120	0.0775
180	0.266	180	0.0628	180	0.0484	180	0.0885
240	0.2775	240	0.071	240	0.0571	240	0.0985
300	0.2873	300	0.0767	720	0.081	300	0.1071
360	0.2955	360	0.0816	780	0.0819	360	0.1144
420	0.3024	420	0.0846	840	0.0819	420	0.1218
480	0.3083	480	0.0876	1080	0.0867	480	0.1277
540	0.3139	540	0.0891	1320	0.0915	540	0.1327
600	0.3188	600	0.09	1740	0.0925	600	0.1374
660	0.3232	660	0.0915	2040	0.0963	660	0.1414
720	0.3271	720	0.0921	2340	0.0963	720	0.1457
780	0.3307	780	0.0924	2640	0.0963	780	0.1487
840	0.3331	840	0.0936	3240	0.0963	840	0.1524
960	0.3375	960	0.0933	3540	0.0963	960	0.1574
1080	0.341	1080	0.0939	4440	0.0963	1080	0.1614
1200	0.3438	1200	0.0939	5340	0.0963	1200	0.1647
1320	0.3461	1320	0.0942			1320	0.1682
1440	0.3478	1440	0.0936			1440	0.1702
1740	0.3509	1740	0.0939			1740	0.1744
2040	0.3525	2040	0.0945			2040	0.1776
2340	0.3535	2340	0.0943			2340	0.1796
2640	0.3543					2640	0.1806
2940	0.3546					2940	0.1814
3240	0.3547					3240	0.1824
3540	0.3549					3540	0.1826
4440	0.355					4440	0.1834
5340	0.3552					5340	0.1834
6240	0.3552					6240	0.1834
7140	0.3555					7140	0.1836
8940	0.3554					8940	0.1836

Tab. H.11: Reaktionskinetische Experimente Nr. 29–32.

29		30		31		32	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.0039	0	0.1396	0	0.0398	0	0.1457
60	0.0065	60	0.166	60	0.054	60	0.1652
120	0.0068	120	0.187	120	0.0646	120	0.1766
180	0.0082	180	0.2061	180	0.0717	180	0.1848
240	0.0084	240	0.2211	240	0.0752	240	0.1891
300	0.0146	300	0.2352	300	0.0788	300	0.1913
360	0.0135	360	0.2473	360	0.0823	360	0.1915
420	0.0162	420	0.2585	420	0.0823	420	0.1935
480	0.0174	480	0.2679	480	0.0823	480	0.1935
540	0.0199	540	0.2772	540	0.0823	540	0.1935
600	0.0177	600	0.284	600	0.0858	600	0.1936
660	0.0202	660	0.291	660	0.0858	660	0.1957
720	0.0204	720	0.2971	720	0.0825	720	0.1957
780	0.0216	780	0.3031	780	0.0858	780	0.1957
840	0.0216	840	0.3085	840	0.0858	840	0.1957
960	0.0219	960	0.3179	960	0.0858	960	0.1957
1080	0.0231	1080	0.3257	1080	0.0858	1080	0.1957
1200	0.022	1200	0.3324	1200	0.0858	1200	0.1957
1320	0.0244	1320	0.3384	1320	0.0858	1320	0.1957
1440	0.0246	1440	0.3434	1440	0.0858	1440	0.1957
1740	0.0258	1740	0.3539	1740	0.0858		
2640	0.0284	2040	0.3615				
2940	0.0284	2340	0.367				
		2640	0.3713				
		2940	0.3747				
		3240	0.3774				
		3540	0.3791				
		4440	0.3832				
		5340	0.385				
		6240	0.3859				
		7140	0.3863				
		8940	0.3865				
		10740	0.3872				
		12540	0.387				

Tab. H.12: Reaktionskinetische Experimente Nr. 33–35.

33		34		35	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.0329	0	0.0245	0	0.0168
30	0.0488	30	0.0483	90	0.05
60	0.0611	60	0.0686	120	0.0508
90	0.0704	90	0.0857	150	0.0557
120	0.0765	120	0.0999	180	0.0597
150	0.0819	150	0.1112	630	0.0908
180	0.0855	180	0.1207	690	0.0918
210	0.0877	210	0.1285	750	0.0957
240	0.09	240	0.1347	810	0.0957
270	0.0907	270	0.1393	870	0.0967
300	0.0922	300	0.1438	990	0.0967
330	0.0925	330	0.1467	1110	0.0967
360	0.0931	360	0.1499	1230	0.0967
390	0.0937	390	0.1517	1350	0.0967
420	0.094	420	0.1539	1470	0.0967
450	0.094	450	0.1551	1770	0.0967
480	0.0937	480	0.1562	2070	0.0967
510	0.0943	510	0.1578		
540	0.0943	540	0.1584		
570	0.0946	570	0.159		
630	0.094	630	0.1606		
690	0.0943	690	0.1602		
750	0.094	750	0.1607		
810	0.0946	810	0.1613		
870	0.094	870	0.1613		
990	0.0943	990	0.1613		
1110	0.0943	1110	0.1623		
		1230	0.1619		
		1350	0.1618		
		1470	0.1619		
		1770	0.1619		
		2070	0.1619		

Tab. H.13: Reaktionskinetische Experimente Nr. 36–39.

36		37		38		39	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.022	0	0.193	0	0.2227	0	0.0441
30	0.0414	60	0.2345	30	0.2469	60	0.067
60	0.0591	120	0.2646	60	0.2665	120	0.0774
90	0.0741	180	0.2863	90	0.2818	180	0.0825
120	0.0868	240	0.3034	120	0.2941	240	0.0843
150	0.0985	300	0.3169	150	0.3039	300	0.0843
180	0.1074	360	0.3277	180	0.3121	360	0.086
210	0.1161	420	0.3368	210	0.3186	420	0.0843
240	0.1234	480	0.3441	240	0.3242	480	0.0843
270	0.1304	540	0.3501	270	0.3287	540	0.086
300	0.1361	600	0.3552	300	0.3324	600	0.086
330	0.1409	660	0.3595	330	0.3356	660	0.0843
360	0.1454	720	0.3636	360	0.3384	720	0.0843
390	0.1494	780	0.3662	390	0.3406		
420	0.1534	840	0.3689	420	0.3426		
450	0.1562	960	0.3735	450	0.344		
480	0.1592	1080	0.3768	480	0.3455		
510	0.1612	1200	0.3791	510	0.3466		
540	0.1632	1320	0.3808	540	0.3475		
570	0.1654	1440	0.3829	570	0.3482		
630	0.1687	1740	0.3852	630	0.3495		
690	0.1714	2040	0.3861	690	0.3506		
750	0.1747	2340	0.387	750	0.3514		
810	0.1756	2640	0.3874	810	0.3519		
870	0.1774	2940	0.3874	870	0.3524		
990	0.1786	3240	0.3874	990	0.353		
1110	0.1806	3540	0.3871	1110	0.3532		
1230	0.1816	4440	0.3876	1230	0.3535		
1350	0.1824			1350	0.3535		
1470	0.1829			1470	0.3533		
1770	0.1826			1770	0.3537		
2070	0.1834						
2370	0.1826						
2670	0.1834						
2970	0.1834						
3270	0.1834						

Tab. H.14: Reaktionskinetische Experimente Nr. 40–42.

40		41		42	
t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)	t / s	$x_{\text{H}_2\text{O}} /$ (mol/mol)
0	0.1637	0	0.4741	0	0.3808
60	0.186	60	0.4968	60	0.4206
120	0.1924	120	0.5087	120	0.4468
180	0.1935	180	0.5161	180	0.464
240	0.1946	240	0.5206	240	0.476
300	0.1946	300	0.5234	300	0.486
360	0.1946	360	0.5245	360	0.4933
420	0.1946	420	0.5255	420	0.4985
480	0.1946	480	0.5271	480	0.5025
540	0.1946	540	0.5273	540	0.5064
600	0.1946	600	0.5273	600	0.5091
660	0.1946	660	0.5273	660	0.5116
		720	0.5273	720	0.5129
		780	0.5273	780	0.5142
		840	0.5282	840	0.5155
		960	0.528	960	0.5174
		1080	0.528	1080	0.5187
		1200	0.5282	1200	0.5187
		1320	0.5282	1320	0.52
				1440	0.52
				1740	0.5206
				2040	0.5207
				2340	0.5213
				2640	0.5207
				2940	0.5206
				3240	0.5213
				3540	0.5206
				4440	0.5206
				5340	0.5206
				6240	0.5213
				7140	0.5206
				8940	0.5213
				10740	0.5213
				12540	0.5212
				14340	0.5213

H.2 Ergänzungen zum Vergleich experimenteller und berechneter Reaktionskinetiken

Die Abbildungen H.1 bis H.7 visualisieren die reaktionskinetischen Experimente und die entsprechenden Modellvorhersagen, die im Abschnitt 7.2 nicht graphisch dargestellt wurden.

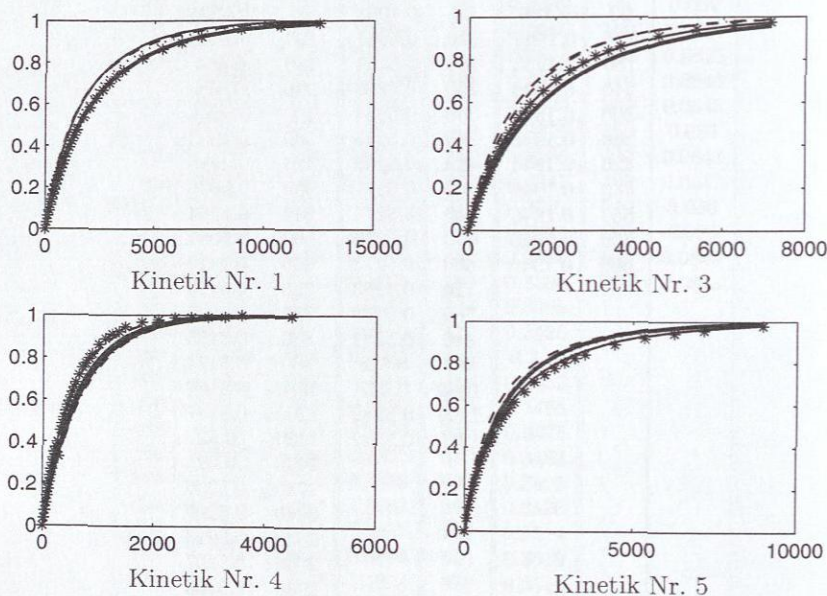


Abb. H.1: Reaktionskinetische Experimente 1 und 3-5 im Vergleich zur Modellierung. Abszisse: Zeit t in s, Ordinate: $\Delta\xi^{\text{rel}}(t)$ nach Gleichung (7.1) in mol/mol. \star Experiment, $-$ NRTL angepasst an VLE-Daten (NV), $--$ UNIQUAC angepasst an VLE-Daten (UV), \cdots PC-SAFT (PCS), \dots COSMO-RS (CRS), $-$ vereinfachtes COSMO-RS (VCRS).

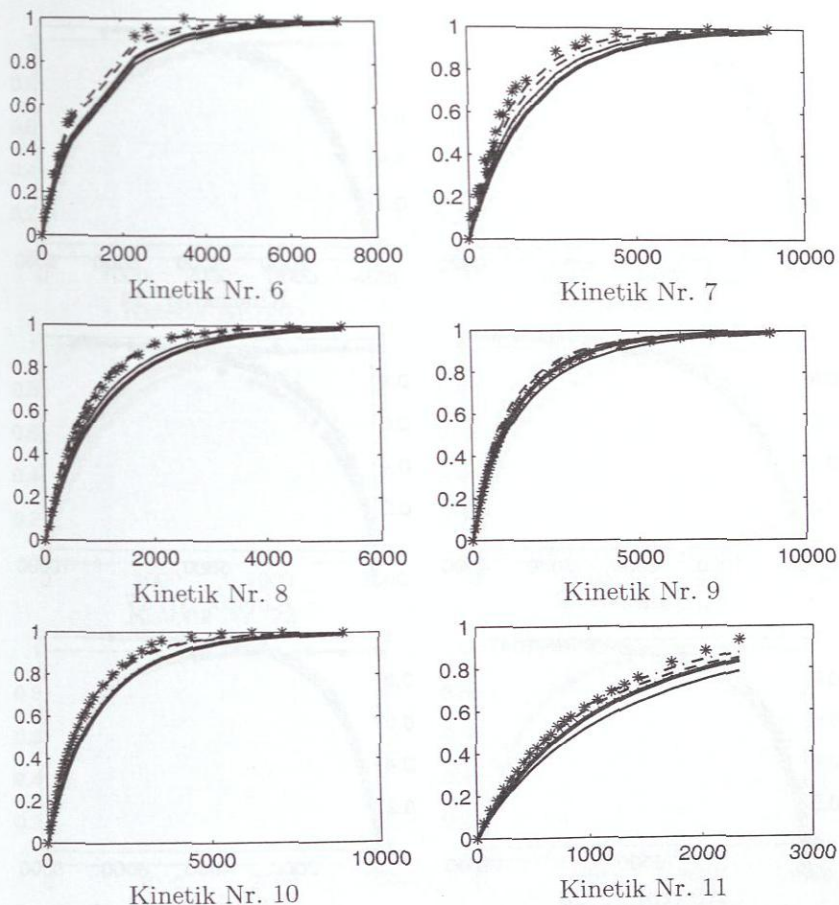


Abb. H.2: Reaktionskinetische Experimente 6–11 im Vergleich zur Modellierung. Abszisse: Zeit t in s, Ordinate: $\Delta\xi^{rel}(t)$ nach Gleichung (7.1) in mol/mol. * Experiment, -NV, --UV, -·PCS, ···CRS, - VCRS (Abkürzungen: siehe Abb. H.1).

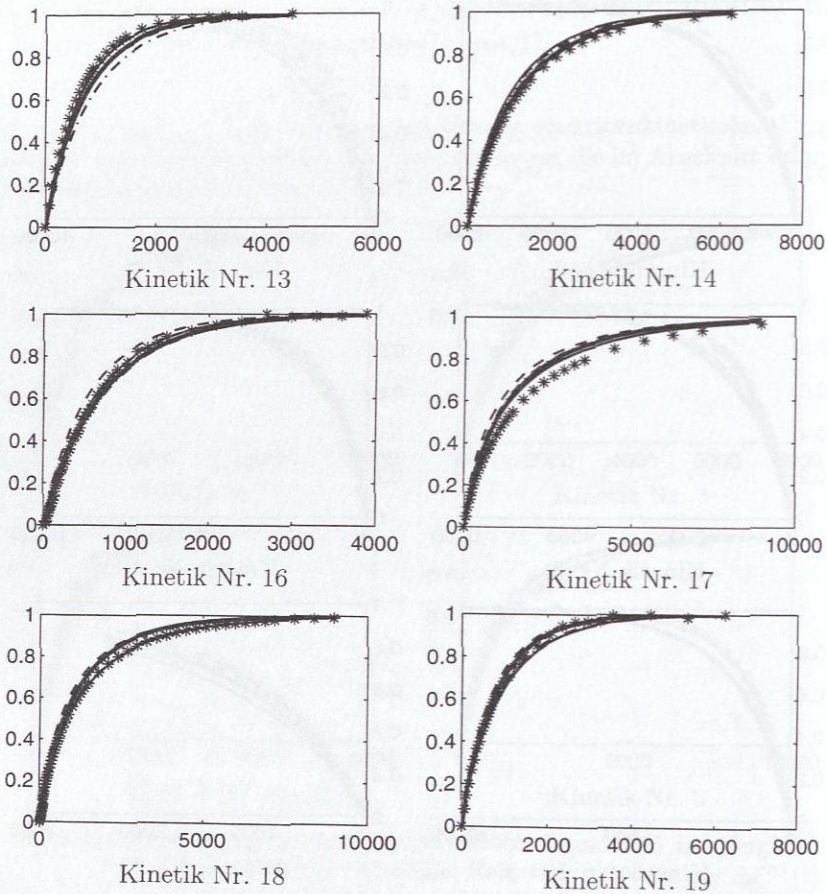


Abb. H.3: Reaktionskinetische Experimente 13, 14 und 16–19 im Vergleich zur Modellierung. Abszisse: Zeit t in s, Ordinate: $\Delta\xi^{\text{rel}}(t)$ nach Gleichung (7.1) in mol/mol. \star Experiment, $-NV$, $-UV$, $-PCS$, $\dots CRS$, $-VCRS$ (Abkürzungen: siehe Abb. H.1).

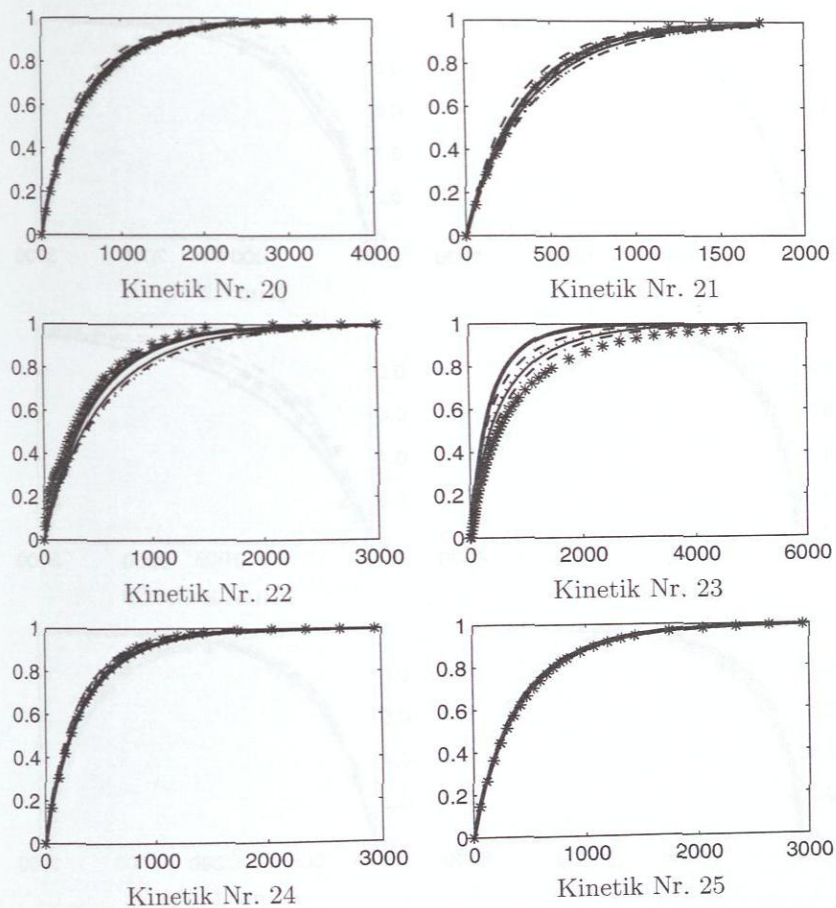


Abb. H.4: Reaktionskinetische Experimente 20–25 im Vergleich zur Modellierung. Abszisse: Zeit t in s, Ordinate: $\Delta\xi^{\text{rel}}(t)$ nach Gleichung (7.1) in mol/mol. * Experiment, –NV, – – UV, ··· PCS, ···· CRS, – · VCRS (Abkürzungen: siehe Abb. H.1).

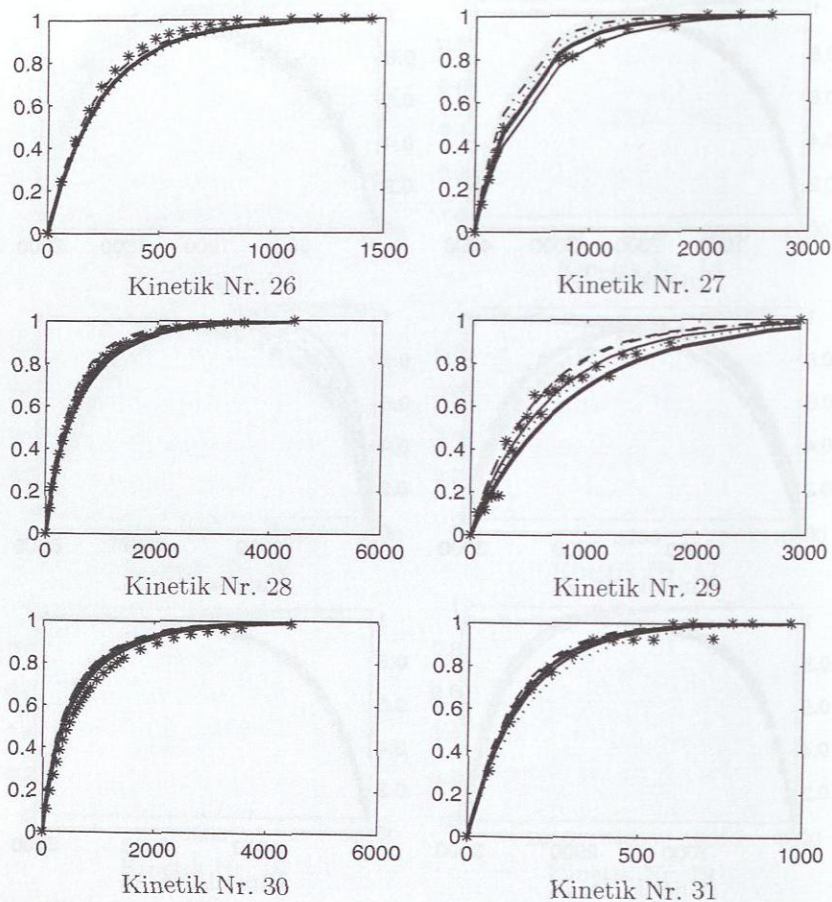


Abb. H.5: Reaktionskinetische Experimente 26–31 im Vergleich zur Modellierung. Abszisse: Zeit t in s, Ordinate: $\Delta\xi^{\text{rel}}(t)$ nach Gleichung (7.1) in mol/mol. \star Experiment, – NV, – – UV, – · PCS, · · CRS, – VCRS (Abkürzungen: siehe Abb. H.1).

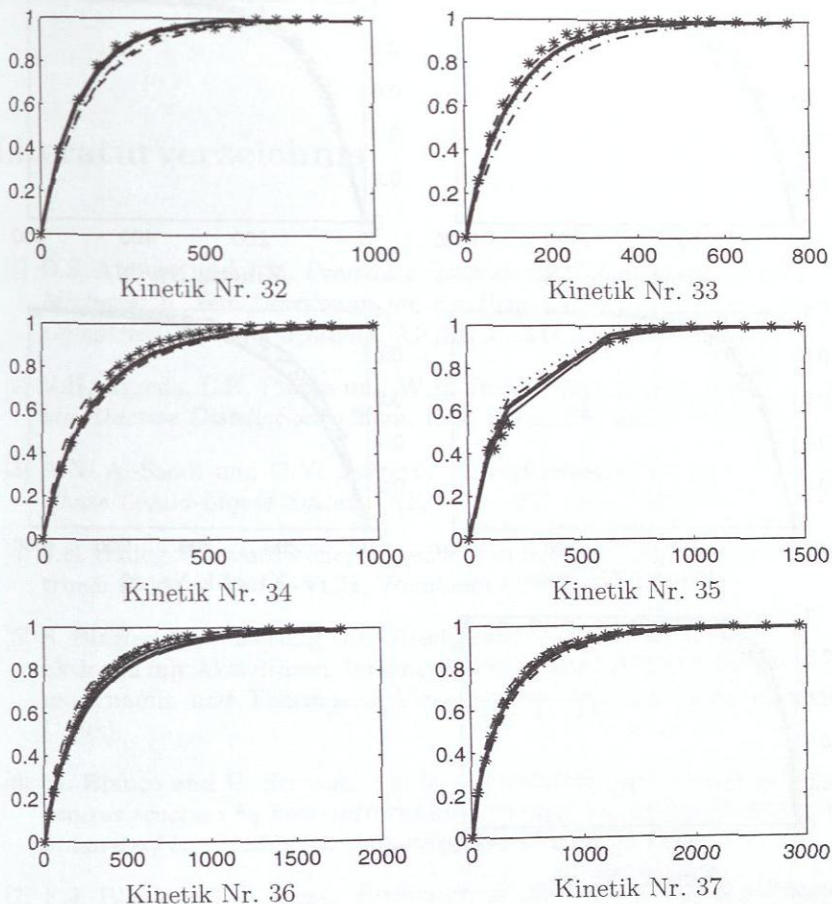


Abb. H.6: Reaktionskinetische Experimente 32–37 im Vergleich zur Modellierung. Abszisse: Zeit t in s, Ordinate: $\Delta\xi^{\text{rel}}(t)$ nach Gleichung (7.1) in mol/mol. * Experiment, — NV, - - UV, - · PCS, · · CRS, - - VCRS (Abkürzungen: siehe Abb. H.1).

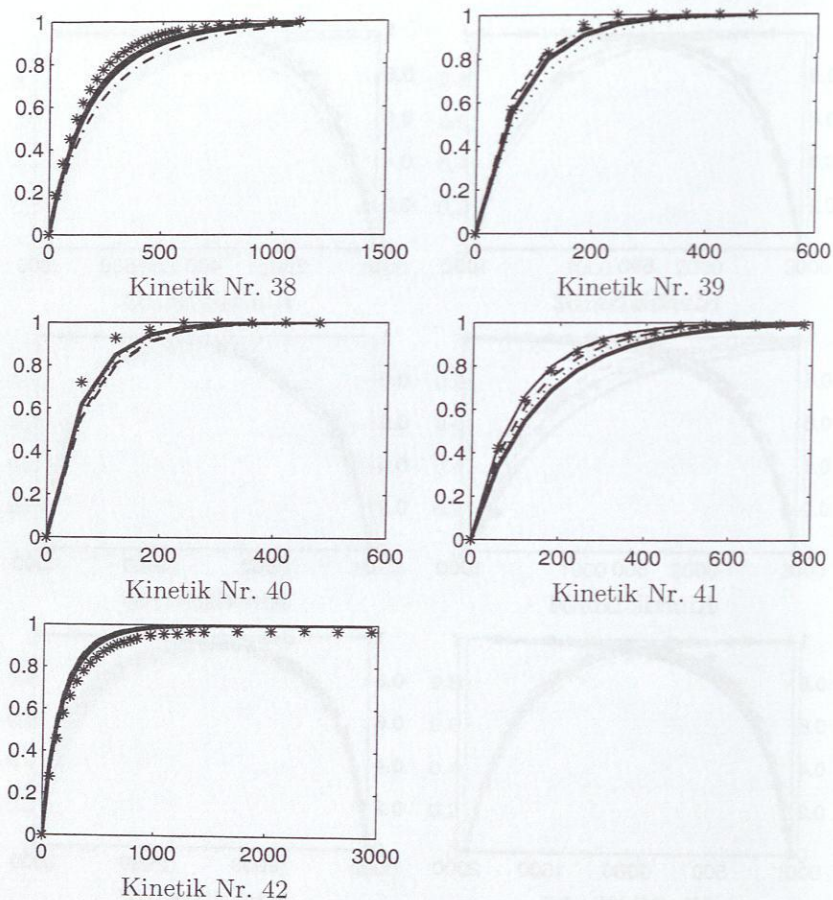


Abb. H.7: Reaktionskinetisches Experimente 38–42 im Vergleich zur Modellierung. Abszisse: Zeit t in s, Ordinate: $\Delta\xi^{\text{rel}}(t)$ nach Gleichung (7.1) in mol/mol. * Experiment, - - NV, - - UV, - - PCS, ... CRS, - VCRS (Abkürzungen: siehe Abb. H.1).

Literaturverzeichnis

- [1] D.S. Abrams und J.M. Prausnitz. *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. *AIChE J.*, **21**: 116 – 128 (1975).
- [2] V.H. Agreda, L.R. Partin und W.H. Heise. *High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation*. *Chem. Eng. Prog.*, **86**: 40–46 (1990).
- [3] A.N. Al-Saadi und G.V. Jeffreys. *Esterification of Butanol in a Two-Phase Liquid-Liquid System*. *AIChE J.*, **27**: 754 – 773 (1981).
- [4] J.E. Bailey. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 6. ed., Electronic Release. Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [5] S. Blagov. Modellierung von Gleichgewicht und Kinetik chemischer Reaktionen mit Aktivitäten. Interner Bericht, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (1998).
- [6] M. Blanco und D. Serrano. *On-line monitoring and quantification of a process reaction by near-infrared spectroscopy. Catalysed esterification of butan-1-ol by acetic acid*. *Analyst*, **125**: 2059–2064 (2000).
- [7] F.J. Blas und L.F. Vega. *Prediction of Binary and Ternary Diagrams Using the Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) Equation of State*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**: 660–674 (1998).
- [8] U. Block und B. Hegner. *Verfahrensvarianten eines Veresterungsverfahrens*. *Verfahrenstechnik*, **11**: 157–160 (1977).
- [9] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson und M. Radosz. *SAFT: Equation-of-State Solution Model for Associating Fluids*. *Fluid Phase Equilibria*, **52**: 31–38 (1989).

- [10] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson und M. Radosz. *New Reference Equation of State for Associating Liquids*. Ind. Eng. Chem. Res., **29**: 1709–1721 (1990).
- [11] W. G. Chapman, G. Jackson und K. E. Gubbins. *Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites*. Mol. Phys., **65**: 1057–1079 (1988).
- [12] Firma Datalys. Azur 2.0 User Guide. Datalys, F-38400 St. Martin d'Hères (2001).
- [13] J.L. De Garmo, V.N. Parulekar und V. Pinjala. *Consider Reactive Distillation*. Chem. Eng. Prog., **88**: 43–50 (1992).
- [14] P. Deuffhard und A. Hohmann. Numerische Mathematik I. Eine algorithmisch orientierte Einführung. de Gruyter, Berlin (1993).
- [15] V. R. Dhanuka, V. C. Malshe und S. B. Chandalia. *Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts: Re-interpretation of published data*. Chem. Eng. Sci., **32**: 551 – 556 (1977).
- [16] R. Dingelstadt. Untersuchung reaktiver Flüssig-Flüssig Gleichgewichte im System n-Butanol – Essigsäure – n-Butylacetat – Wasser. Diplomarbeit, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (2002).
- [17] F. Eckert. COSMOtherm Users Manual. Version C1.2 Release 07.02. COSMOlogic GmbH & Co.KG, D-51381 Leverkusen (2002).
- [18] F. Eckert. COSMOtherm Users Manual. Version C1.2 Release 03.01. COSMOlogic GmbH & Co.KG, D-51381 Leverkusen (2003). In Vorbereitung.
- [19] F. Eckert und A. Klamt. *Fast Solvent Screening via Quantum Chemistry: COSMO-RS Approach*. AIChE J., **48**: 369–385 (2002).
- [20] H. Friebolin. Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [21] J. Gmehling und B. Kolbe. Thermodynamik. 2., überarb. Auflage. VCH, Weinheim (1992).

- [22] J. Gmehling, J. Menke, J. Rarey, K. Fischer und W. Cordes. Dortmund Datenbank. Software: Mixture Properties, Version 1.0.0.168. DDBST Software and Separation Technology GmbH, Industriestraße 1, D-26121 Oldenburg (2000).
- [23] Z. Gomzi und S. Zrncevic. *Esterification of n-Butanol with Acetic Acid Catalyzed by a Cation Exchange Resin*. Croat. Chem. Acta, **53**: 25–32 (1980).
- [24] W. Göpel und H.-D. Wiemhöfer. Statistische Thermodynamik. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (2000).
- [25] M. Gräber. Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Untersuchung von Gleichgewichtsreaktionen in ein- und mehrphasigen Systemen. Diplomarbeit, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (2001).
- [26] J. Gross und G. Sadowski. *Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules*. Ind. Eng. Chem. Res., **40**: 1244–1260 (2001).
- [27] J. Gross und G. Sadowski. *Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems*. Ind. Eng. Chem. Res., **41**: 5510–5515 (2002).
- [28] J. Hanika, J. Kolena und Q. Smejkal. *Butylacetate via reactive distillation - modelling and experiment*. Chem. Eng. Sci., **54**: 5205–5209 (1999).
- [29] H. Hartig und H. Regner. *Verfahrenstechnische Auslegung einer Veresterungskolonne*. Chemie-Ingenieur-Technik, **43**: 1001–1048 (1971).
- [30] H. Hasse. Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Enthalpien und Reaktionskinetik in formaldehydhaltigen Mischungen. PhD thesis, Universität Kaiserslautern (1990).
- [31] H. Hasse. Reactive Distillation - Status and Future Directions (Hrsg.: K. Sundmacher and A. Kienle), Kapitel Thermodynamics of Reactive Separations, S. 82–87. Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [32] M. Hirata und H. Komatsu. *Vapor-Liquid Equilibrium Relation Accompanied with Esterification*. Kagaku Kogaku (Abridged edition), **4**: 242–245 (1966).

- [33] Mitsuho Hirata und Yasuo Hirose. *Vapor-Liquid Equilibria of the Ternary System Water - Acetic acid - n-Butyl acetate*. Kagaku Kagaku, **4**: 238 - 241 (1966).
- [34] S.H. Huang und M. Radosz. *Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures*. Ind. Eng. Chem. Res., **30**: 1994-2005 (1991).
- [35] G. Jackson, W. G. Chapman und K. E. Gubbins. *Phase equilibria of associating fluids. Spherical molecules with multiple bonding sites*. Mol. Phys., **65**: 1-31 (1988).
- [36] R. Janowsky, M.J. Groebel und U. Knippenberg. *Nichtlineare Dynamik bei der Reaktivdestillation - Phänomene und deren technische Nutzung (Abschlussbericht eines vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft und Technologie geförderten Projekts mit dem Förderkennzeichen 03 D 0014 B0)*. Technischer Bericht, Hüls Infracor GmbH (ehemals Hüls AG), experSCience, Paul-Baumann-Str. 1, 45764 Marl (1997).
- [37] H. Kahl und S. Enders. *Calculation of surface properties of pure fluids using density gradient theory and SAFT-EOS*. Fluid Phase Equilibria, **172**: 27-42 (2000).
- [38] Y.W. Kang, Y.Y. Lee und W.K. Lee. *Vapor-liquid equilibria with chemical reaction equilibrium - systems containing acetic acid, ethyl alcohol, water, and ethyl acetate*. J. Chem. Eng. Jpn., **25**: 649 - 655 (1992).
- [39] E.Y. Kenig, R. Schneider und A. Górak. *Reactive absorption: Optimal process design via optimal modelling*. Chem. Eng. Sci., **56**: 343-350 (2001).
- [40] S.B. Kiselev und J.F. Ely. *Simplified crossover SAFT equation of state for pure fluids and fluid mixtures*. Fluid Phase Equilibria, **174**: 93-113 (2000).
- [41] A. Klamt. *Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena*. J.Phys. Chem., **99**: 2224-2235 (1995).
- [42] A. Klamt und F. Eckert. *COSMO-RS: a novel and efficient method for the a priori prediction of thermophysical data of liquids*. Fluid Phase Equilibria, **172**: 43-72 (2000).

- [43] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger und J.C.W. Lohrenz. *Refinement and Parametrization of COSMO-RS*. J. Phys. Chem. A, **102**: 5074–5085 (1998).
- [44] A. Klamt, G.J.P. Krooshof und R. Taylor. *COSMOSPACE: Alternative to Conventional Activity-Coefficient Models*. AIChE J., **48**: 2332–2349 (2002).
- [45] A. Klamt und G. Schüürmann. *COSMO: A New Approach to Dielectric Screening in Solvents with Explicit Expressions for the Screening Energy and its Gradient*. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, S. 799–805 (1993).
- [46] R. Krishna. *Reactive separations: more ways to skin a cat*. Chem. Eng. Sci., **57**: 1491–1504 (2002).
- [47] G. Kuranov. Vapor-liquid equilibria of the n-butyl acetate - acetic acid system. Interner Bericht, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (2002).
- [48] L. Lee und M. Kuo. *Phase and reaction equilibria of the acetic acid - isopropanol - isopropyl acetate - water system at 760 mmHg*. Fluid Phase Equilibria, **123**: 147–165 (1996).
- [49] L. Lee und S. Liang. *Phase and reaction equilibria of acetic acid - 1-pentanol - water - n-amyl acetate system at 760 mmHg*. Fluid Phase Equilibria, **149**: 57–74 (1998).
- [50] L. Lee und R. Lin. *Reaction and phase equilibria of esterification of isoamyl alcohol and acetic acid at 760 mmHg*. Fluid Phase Equilibria, **165**: 261–278 (1999).
- [51] C.E. Leyes und D.F. Othmer. *Esterification of Butanol and Acetic Acid*. Ind. Eng. Chem., **37**: 968 – 977 (1945).
- [52] J. Lilja, D.Y. Murzin, T. Salmi, J. Aumo, P. Mäki-Arvela und M. Sundell. *Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation*. J. Mol. Catal. A, **182-183**: 555–563 (2002).
- [53] F. Lode, M. Houmard, C. Migliorini, M. Mazzotti und M. Morbidelli. *Continuous reactive chromatography*. Chem. Eng. Sci., **56**: 269–291 (2001).

- [54] S. Löning, C. Horst und U. Hoffmann. *Theoretical Investigations on the Quaternary System n-Butanol, Butyl Acetate, Acetic Acid and Water*. Chem. Eng. Technol., **23**: 789–794 (2000).
- [55] M. Maiwald, H.H. Fischer, M. Ott, R. Peschla, C. Kuhnert, C.G. Kreiter, G. Maurer und H. Hasse. *Quantitative NMR Spectroscopy of Complex Liquid Mixtures: Methods and Results for Chemical Equilibria in Formaldehyde - Water - Methanol at Temperatures up to 383 K*. Ind. Eng. Chem. Res., **42**: 259–266 (2003).
- [56] P. Matt. Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik einer Veresterungsreaktion in ein- und mehrphasigen flüssigen Systemen. Diplomarbeit, Institut für Technische Thermodynamik und Thermische Verfahrenstechnik, Universität Stuttgart (2001).
- [57] K.-H. Nothnagel, D.S. Abrams und J.M. Prausnitz. *Generalized Correlation for Fugacity Coefficients in Mixtures at Moderate Pressures*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., **12**: 25–35 (1973).
- [58] M.J. Okasinski und M.F. Doherty. *Thermodynamic Behavior of Reactive Azeotropes*. AIChE J., **43**: 2227–2238 (1997).
- [59] M. Ott, H. Schoenmakers und H. Hasse. *Distillation of Formaldehyde Containing Mixtures: Experiments, Modelling and Simulation*. In *AIChE Spring National Meeting, March 30 - April 3, 2003*. AIChE (2003).
- [60] Y.A. Pisarenko und M.I. Balashov. *Mathematical Modelling of the Chemical Equilibrium in the Methyl Acetate - Methanol - Water - Acetic Acid System*. Russ. J. Phys. Chem., **53**: 941–942 (1979).
- [61] T. Pöpken, L. Götze und J. Gmehling. *Reaction Kinetics and Chemical Equilibrium of Homogeneously and Heterogeneously Catalyzed Acetic Acid Esterification with Methanol and Methyl Acetate Hydrolysis*. Ind. Eng. Chem. Res., **39**: 2601–2611 (2000).
- [62] A. Reichl, U. Daiminger, A. Schmidt, M. Davies, U. Hoffmann, C. Brinkmeier, C. Reder und W. Marquardt. *A non-recycle flow still for the experimental determination of vapor-liquid equilibria in reactive systems*. Fluid Phase Equilibria, **153**: 113 – 134 (1998).
- [63] H. Renon und J.M. Prausnitz. *Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures*. AIChE J., **14**: 135 – 144 (1968).

- [64] H. Röck und L. Sieg. *Messungen von Verdampfungsgleichgewichten mit einer modernisierten Umlaufapparatur*. Z. Physik. Chem. Neue Folge, **3**: 355 – 364 (1955).
- [65] R. Rönneck, T. Salmi, A. Vuori, H. Haario, J. Lehtonen, A. Sundqvist und E. Tirronen. *Development of a kinetic model for the esterification of acetic acid with methanol in the presence of a homogeneous acid catalyst*. Chem. Eng. Sci., **52**: 3369–3381 (1997).
- [66] F. Ruiz Bevia, D. Prats Rico, V. Gomis Yagues und P. Varo Galvan. *Quaternary Liquid-Liquid Equilibrium: Water – Acetic Acid – 1-Butanol – n-Butyl Acetate at 25 °C*. Fluid Phase Equilibria, **18**: 171 – 183 (1984).
- [67] K.D. Samant und K.M. Ng. *Effect of Kinetics and Mass Transfer on Design of Extractive Reaction Processes*. AIChE J., **44**: 2212–2228 (1998).
- [68] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J.C.W. Lohrenz und F. Eckert. *COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems*. Phys. Chem. Chem. Phys., **2**: 2187–2193 (2000).
- [69] S. Steinigeweg und J. Gmehling. *n-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies*. Ind. Eng. Chem. Res., **41**: 5483–5490 (2002).
- [70] K. Stephan und F. Mayinger. *Thermodynamik. Grundlagen und technische Anwendungen. Band 2. Mehrstoffsysteme und Chemische Reaktionen*. 13. Auflage. Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [71] J. Stichlmair und T. Frey. *Prozesse der Reaktivdestillation*. Chemie-Ingenieur-Technik, **70**: 1507–1516 (1998).
- [72] A. Streitwieser, C.H. Heathcock und E.M. Kosower. *Organische Chemie*. 2. Auflage. Übersetzt von S. Dehmlow. VCH, Weinheim (1994).
- [73] K. Sundmacher und U. Hoffmann. *Development of a new catalytic distillation process for fuel ethers via a detailed nonequilibrium model*. Chem. Eng. Sci., **51**: 2359–2368 (1996).
- [74] S. Ung und M.F. Doherty. *Vapor-liquid phase equilibrium in systems with multiple chemical reactions*. Chem. Eng. Sci., **50**: 23–48 (1995).

- [75] G. Venidmadhavan, M.F. Malone und M.F. Doherty. *A Novel Distillation Policy for Batch Reactive Distillation with Application to the Production of Butyl Acetate*. Ind. Eng. Chem. Res., **38**: 714-722 (1999).
- [76] L. Wang und S. Zhao. *The Vapor-Liquid Equilibrium of the Quaternary Reactive System Methyl acetate - Methanol - Water - Acetic Acid*. Gaoxiao Huaxue Gongcheng Xuebao, **8**: 107-110 (1994).
- [77] M. Wendland. Hochdruckmehrphasengleichgewichte in ternären Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser und einem organischen Lösungsmittel. PhD thesis, Universität Kaiserslautern (1994).
- [78] M.S. Wertheim. *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics*. J. Stat. Phys., **35**: 19-34 (1984).
- [79] M.S. Wertheim. *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamic Perturbation Theory and Integral Equations*. J. Stat. Phys., **35**: 35-47 (1984).
- [80] M.S. Wertheim. *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attraction Sites*. J. Stat. Phys., **42**: 459-476 (1986).
- [81] M.S. Wertheim. *Fluids with Highly Directional Attractive Forces. IV. Equilibrium Polymerization*. J. Stat. Phys., **42**: 477-492 (1986).
- [82] Z. Yang, X. Cui und J. Gao. *Esterification-distillation of butanol and acetic acid*. Chem. Eng. Sci., **53**: 2081-2088 (1998).
- [83] V.I. Zhuchkov. PhD thesis, Moscow Institute of Fine Chemical Technology (1986).

