

J. Rarey (Vortragender), Y. Nannoolal*, B. Moller**

Technische Chemie, Fakultät V, Institut für Reine und Angewandte Chemie,
Universität Oldenburg, 26111 Oldenburg

* SASOL, Johannesburg, South Africa

** School of Chemical Engineering, University Kwazulu-Natal, Durban, South Africa

Gruppenbeitrags-Abschätzung von kritischen Daten, Dampfdrücken und Viskositäten komplexer organischer Flüssigkeiten über einen weiten Temperaturbereich

Die Beschaffung zuverlässiger Stoffdaten ist für eine Vielzahl praktischer Fragestellungen von sehr großer Bedeutung. Liegen keine experimentellen Daten vor, so ist man auf eine möglichst zuverlässige Abschätzung angewiesen. Die dazu häufig verwendeten Korrespondenzmethoden gehen von einer Abschätzung des kritischen Punktes aus, für den nur für eine begrenzte Anzahl experimenteller Daten von zumeist einfachen thermisch stabilen Komponenten vorliegt.

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit wurde eine zuvor entwickelte Methode zur Abschätzung des Normalsiedepunkts¹ auf kritische Daten, Dampfdrücke und Flüssigviskositäten erweitert. Die Methoden basieren weiterhin ausschließlich auf der Molekülstruktur.

Da für kleinere Moleküle Stoffdaten zumeist verfügbar sind, wurde ein besonderes Augenmerk auf hochsiedende, komplexe (speziell multifunktionale) Moleküle gelegt. Von praktischem Interesse ist hier besonders der Bereich niedriger reduzierter Temperatur sowie im Fall der Dampfdrücke eine Extrapolierbarkeit in den hypothetischen Flüssigzustand unterhalb des Schmelzpunktes. Diese Abschätzungen erlauben dann (teilweise unter Zuhilfenahme der Schmelztemperatur und –enthalpie) eine Abschätzung des Flüssig- oder Feststoff-Dampfdrucks, der unter anderem entscheidend für die Berechnung der Löslichkeit in überkritischen Fluiden ist (SCFE von Naturstoffen und anderen hochsiedenden Verbindungen).

Die für die Abschätzung der temperaturabhängigen Größen verwendete Gleichung beinhaltet neben einem Korrespondenzpunkt (Normalsiedepunkt bzw. Temperatur einer festen Referenzviskosität) einen Steigungsparameter, der von der Art der Verbindung, aber nur in sehr geringem Masse vom Korrespondenzpunkt abhängt. Steht ein experimenteller Dampfdruck- oder Viskositätswert bei einer beliebigen Temperatur zur Verfügung, so lässt sich dieser für die Berechnung des ersten Parameters nutzen. Abweichungen ergeben sich in erster Linie aus Fehlern bei der Abschätzung des Absolutwertes.

Für die Anpassung der Gruppenbeiträge standen ca. 176000 Sättigungsdampfdrücke für 7300 Komponenten aus ca. 7000 Referenzen, ca. 100000 Flüssigviskositäten für 2350 Komponenten aus ca. 2600 Referenzen sowie ca. 3500 kritische Temperaturen, Drücke und Volumina für 1050 Komponenten aus ca. 940 Publikationen zur Verfügung. Diese Daten stammten fast vollständig aus der Dortmundener Datenbank (DDB), in einzelnen Fällen wurden Dampfdruckwerte bei niedrigen Temperaturen im Beilstein recherchiert.

Besonders im Fall der Flüssigviskositäten konnte eine erhebliche Verbesserung der Abschätzungsgenauigkeiten (ca. 15% im Vergleich zu 95% bei der van Velzen-Methode) erreicht werden.

¹ Y. Nannoolal, J. Rarey, D. Ramjugernath, Estimation of Pure Component Properties, Part 2: Estimation of critical property data by group contribution, *Fluid Phase Equilibria*, 252, 1-2, 1-27 (2007)