

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6416

Löslichkeitsverhalten reaktiver Systeme
in überkritischem Kohlendioxid

Klaus-D. Wagner

Institut für Technische Chemie

Von der Fakultät für Chemie der Universität Heidelberg

genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2000

Zusammenfassung

In Rahmen dieser Dissertation wurden drei Themengebiete bearbeitet:

- Die Verteilungskoeffizienten von Phenol zwischen komprimiertem Kohlendioxid und Wasser bzw. Kohlendioxid und wäßrigen Lösungen von Tetramethylammoniumbromid wurden bei 313 K gemessen. Beim maximalen Druck von 30 MPa und der höchsten, eingesetzten Salzkonzentration von 2 mol/l verringerte sich der Verteilungskoeffizient durch die Salzzugabe von 0,47 auf 0,2. Die Beschreibung dieses beobachteten Einsalzeffektes erfolgte durch die Setschenow-Gleichung.
Der bereits untersuchte Aussalzeffekt von Natriumchlorid auf Phenol zwischen Wasser und CO₂ wurde mit dem zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln verglichen. Dazu wurden die Setschenow-Konstanten von Natriumchlorid und Phenol im System Wasser und Cyclohexan zwischen 293 und 333 K bestimmt und mit Hilfe eines Grenzflächenspannungsmodells berechnet. Die Beträge der Setschenow-Konstanten bei hohen Drücken in CO₂ sind mit den entsprechenden Werten bei Atmosphärendruck vergleichbar.
Zur Beschreibung der Hochdruck-Verteilungsgleichgewichte wurde ein Verstärkungsfaktor analog zu binären Fest-Fluid-Gleichgewichten eingeführt. Unterschiede im Verteilungsverhalten einzelner Substanzen konnten dadurch im Zusammenhang mit der Hydratationsenthalpie diskutiert werden.
 - Die Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte der binären Gemische Kohlendioxid + 1,3-Butadien und Kohlendioxid + 1-Butin wurden bei drei Temperaturen, 303, 313 und 333 K, untersucht. Vorab war die Genauigkeit der Meßmethode am System Kohlendioxid + n-Butan bei 311 K im Vergleich mit Literaturdaten überprüft worden. Im experimentellen Bereich zeigten die untersuchten Systeme einfaches Typ I-Verhalten. Die Korrelation der Meßdaten erfolgte mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung.
Bei 313 K wurde ein Vergleich mit den binären Systemen aus i-Butan bzw. 1-Buten + Kohlendioxid mit Hilfe des Verteilungsfaktors angestellt. Außerdem wurden die verfügbaren Wechselwirkungsparameter miteinander verglichen. Es zeigte sich eine Abnahme der Parameter mit zunehmendem Grad der Ungesättigtheit des C₄-Kohlenwasserstoffs, der auf eine Zunahme der Wechselwirkungen zwischen den Mischungskomponenten zurückgeführt wurde.
 - Die Gleichgewichtslöslichkeiten der Feststoffe Triphenylphosphin P(C₆H₅)₃, Tris(p-fluorophenyl)phosphin P(C₆H₄F)₃, Tris(pentafluorophenyl)phosphin P(C₆F₅)₃ und Tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphin P[4-(CF₃)C₆H₄]₃ wurden in Abhängigkeit vom Druck bei 300, 310, 320 K und, im Fall von Triphenylphosphin bei 330 K, gemessen. Zu diesem Zweck wurde eine neue, mit einer HPLC gekoppelte Sichtzelle verwendet. Triphenylphosphin wurde bis zu 30 MPa und einer maximalen Konzentration von 0,119 mol/l, Tris(pentafluorophenyl)phosphin bis zu 12 MPa und 0,246 mol/l, Tris(p-fluorophenyl)phosphin bis zu 19 MPa und 0,468 mol/l und Tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphin bis zu 12 MPa, 0,470 mol/l vermessen. Beobachtete und vermutete Phasenübergangsphänomene deuten auf neuartige Typen von Fest-Fluid-Gleichgewichten hin.
Mit zunehmendem Fluorierungsgrad erhöht sich bei diesen vier Substanzen die Löslichkeit in Kohlendioxid. Dabei ist die Löslichkeit von Tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphin deutlich größer als die der direkt am aromatischen Ring fluorierten Triphenylphosphinderivate. Durch einen Vergleich der Verstärkungsfaktoren konnte gezeigt werden, daß dies hauptsächlich durch einen Anstieg der Wechselwirkungen zwischen Substrat- und Lösungsmittelmolekülen begründet ist.
-

Solubility Behavior of Reactive Systems in Supercritical Carbon dioxide

Abstract

Within this thesis, work has been done on three topics:

- The partition coefficients of phenol between carbon dioxide and water or aqueous solutions of tetramethylammonia bromide were measured at 313 K. At the highest pressure of 30 MPa and the maximum salt concentration of 2 mol/l, the partition coefficient decreased from 0.47 to 0.2. This observed salting-in effect was described by the Setschenow equation. The investigated salting-out effect of sodium chloride on phenol between water and CO₂ was compared with salting-out between water and organic solvents. For that purpose, the Setschenow constants of sodium chloride on phenol in the system of water and cyclohexane were measured between 293 and 333 K and calculated by a surface tension model. The Setschenow constants at high pressures in CO₂ were comparable to those at atmospheric pressures. Analogous to binary solid fluid phase equilibria, an enhancement factor was introduced to describe high pressure partitioning equilibria. Differences in the distribution behaviour of single solutes are discussed in terms of the enthalpy of hydration.
 - The vapour-liquid equilibria for the binary systems carbon dioxide + 1,3-butadiene and carbon dioxide + 1-butene were measured at three temperatures, 303, 313 and 333 K. In advance, the accuracy of the experimental method was checked with the binary system of carbon dioxide + n-butane in comparison with literature data. In the investigated temperature and pressure range, these three systems showed simple type I behaviour. The measured data were correlated with the Peng-Robinson equation of state. At 311 K, a parallel was drawn to the binary systems of isobutane and 1-butene + carbon dioxide by means of the distribution coefficients. In addition, the available interaction parameters of all these systems were compared. Interaction parameters of the binary systems turned out to decrease with increasing degree of unsaturation of the hydrocarbons because of increasing interactions between the components of the mixture.
 - The equilibrium solubilities of the solid substances triphenylphosphine P(C₆H₅)₃, tris(p-fluorophenyl)phosphine P(C₆H₄F)₃, tris(pentafluorophenyl)phosphine P(C₆F₅)₃, and tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphine P[4-(CF₃)C₆H₄]₃ were measured as a function of pressure at 300, 310, 320 K and, in the case of triphenylphosphine at 330 K. A new recirculation view cell apparatus coupled with an HPLC was used. Triphenylphosphine was measured up to 30 MPa and up to a maximum concentration of 0.119 mol/l, tris(pentafluorophenyl)phosphine up to 12 MPa and 0.246 mol/l, tris(p-fluorophenyl)phosphine up to 19 MPa and 0.468 mol/l and up to 12 MPa, 0.470 mol/l for tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphine. Observed and supposed phase transition phenomena indicate novel types of solid fluid phase equilibria. The increasing degree of fluorination of these four substances led to an increase of the solubility in carbon dioxide. The solubility of tris(p-trifluoromethylphenyl)phosphine was higher than the solubility of the triphenylphosphine derivatives that are fluorinated at the aromatic ring. By a comparison of the enhancement factors, it was shown that this finding can be explained by increasing interactions between the substrate and the solvent molecules.
-

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG.....	1
2	GRUNDLAGEN	2
2.1	KOHLENDIOXID ALS LÖSUNGSMITTEL	2
2.1.1	Extraktion aus Wasser mit Kohlendioxid.....	4
2.1.2	Reaktionen in Kohlendioxid, CO ₂ -Aktivierung	4
2.1.3	δ-Lactonsynthese.....	5
2.1.4	α-Pyronsynthese.....	7
2.2	PHASENDIAGRAMME REINER STOFFE	8
2.2.1	Phasenverhalten des reinen Kohlendioxids	8
2.2.2	Berechnung des Dampfdruckes, azentrischer Faktor	9
2.3	PHÄNOMENOLOGIE BINÄRER PHASENGLEICHGEWICHTE	10
2.3.1	Fluid-Phasegleichgewichte.....	10
2.3.2	Berechnung von Fluid-Phasegleichgewichten	12
2.3.3	Fest-Fluid-Phasegleichgewichte.....	16
2.3.4	Korrelation von Feststofflöslichkeiten in komprimiertem CO ₂	19
2.3.5	Einfluß der Fluorierung auf die Löslichkeit von Feststoffen.....	23
2.4	VERTEILUNGSGLEICHGEWICHTE	24
2.4.1	Nernst'sches Verteilungsgesetz, Bildung von Assoziaten.....	24
2.4.2	Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Kohlendioxid	25
2.4.3	Einflüsse von Salzen.....	26
2.4.3.1	Änderung der Aktivität, Setschenow-Gleichung.....	26
2.4.3.2	Möglichkeiten zur experimentellen Bestimmung der Setschenow-Konstante	27
2.4.3.3	Berechnung der Setschenow-Konstante	27
2.4.4	Bedeutung des Verteilungskoeffizienten für die Extraktion	28
3	AUFGABENSTELLUNG.....	29
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	30
4.1	PRAKTISCHE UMSETZUNG	30
4.1.1	Meßmethode.....	30
4.1.1.1	Apparatur zur Messung von Verteilungsgleichgewichten bei Atmosphärendruck.....	31
4.1.1.2	Apparatur zur Messung von Verteilungsgleichgewichten unter hohen Drücken.....	31
4.1.1.3	Modifikationen zur Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten.....	33
4.1.1.4	Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeiten von Feststoffen in CO ₂	34
4.1.2	Vorschriften zur Durchführung der Messungen.....	36
4.1.2.1	Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten	36
4.1.2.1.1	Messung der Flüssigphase	36
4.1.2.1.2	Messung der Gasphase	36
4.1.2.1.3	Probennahme	37
4.1.2.1.4	Auswertung.....	37
4.1.2.2	Messung der Löslichkeiten von Feststoffen	39
4.1.3	Meßsubstanzen.....	41
4.2	FEHLERBETRACHTUNG	41
4.2.1	Fehler der Verteilungsgleichgewichte	41
4.2.2	Fehler der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte.....	43
4.2.2.1	n-Butan + Kohlendioxid.....	44
4.2.2.2	1,3-Butadien + Kohlendioxid.....	44
4.2.2.3	1-Butin + Kohlendioxid	44
4.2.3	Fehler der Löslichkeiten von Feststoffen in CO ₂	45

5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	46
5.1	VERTEILUNGSGLEICHGEWICHTE	46
5.1.1	<i>Interpolation von Verteilungsdaten [126]</i>	46
5.1.2	<i>Verteilung und Salzeffekt bei Atmosphärendruck</i>	49
5.1.3	<i>Verteilung von Phenol bei hohen Drücken</i>	55
5.1.4	<i>Einsalzeffekt bei hohen Drücken</i>	56
5.2	DAMPF-FLÜSSIG-PHASENGLEICHGEWICHTE	59
5.2.1	<i>n-Butan + CO₂ [121]</i>	59
5.2.2	<i>1,3-Butadien + CO₂ [161, 121]</i>	60
5.2.3	<i>1-Butin + CO₂ [121]</i>	61
5.2.4	<i>Vergleich der Systeme C₄H_n + CO₂</i>	62
5.3	LÖSLICHKEITEN VON FESTSTOFFEN IN KOHLENDIOXID.....	65
5.3.1	<i>Löslichkeit von Naphthalin in CO₂</i>	65
5.3.2	<i>Löslichkeit von Triphenylphosphin in CO₂</i>	65
5.3.3	<i>Löslichkeit von Tris(pentafluoro)phenylphosphin in CO₂</i>	67
5.3.4	<i>Löslichkeit von Tris(para-fluorophenyl)phosphin in CO₂</i>	68
5.3.5	<i>Löslichkeit von Tris(para-trifluoromethylphenyl)phosphin in CO₂</i>	69
5.3.6	<i>Vergleich der Phosphinlöslichkeiten</i>	70
5.3.7	<i>Effekte durch die Fluorierung</i>	72
5.3.7.1	<i>Einfluß der Fluorierung auf die Löslichkeit</i>	72
5.3.7.2	<i>Diskussion der p,T-Projektionen</i>	74
6	AUSBLICK	77
7	ANHANG.....	78
7.1	LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE	78
7.2	LISTE DER VERWENDETEN INDICES	79
7.3	MEßDATEN	80
7.3.1	<i>Verteilungsdaten</i>	80
7.3.1.1	<i>Daten bei Atmosphärendruck</i>	80
7.3.1.1.1	<i>Setschenow-Konstanten für Phenol und NaCl</i>	80
7.3.1.1.2	<i>Verteilungskoeffizienten ohne Salz</i>	80
7.3.1.1.3	<i>Verteilung nach Zugabe von NaCl</i>	81
7.3.1.2	<i>Hochdruckdaten</i>	82
7.3.1.2.1	<i>Setschenow-Konstanten für Phenol und (CH₃)₄NBr bei 313 K</i>	83
7.3.2	<i>Dampf-Flüssig-Gleichgewichte</i>	84
7.3.2.1	<i>Bestimmung des Gemischvirialkoeffizienten B_{ij} von 1-Butin + CO₂ [121]</i>	84
7.3.2.2	<i>n-Butan + CO₂ [121]</i>	84
7.3.2.3	<i>1,3-Butadien + CO₂</i>	85
7.3.2.3.1	<i>Gaschromatographische Methode [161]</i>	85
7.3.2.3.2	<i>Gravimetrische Methode [121]</i>	86
7.3.2.4	<i>1-Butin + CO₂ [121]</i>	87
7.3.3	<i>Löslichkeiten</i>	92
7.3.3.1	<i>Löslichkeit von Naphthalin in CO₂</i>	92
7.3.3.2	<i>Löslichkeit von Triphenylphosphin in CO₂</i>	92
7.3.3.3	<i>Löslichkeit von Tris(para-fluorophenyl)phosphin in CO₂</i>	93
7.3.3.4	<i>Löslichkeit von Tris(pentafluoro)phenylphosphin in CO₂</i>	93
7.3.3.5	<i>Löslichkeit von Tris(para-trifluoromethylphenyl)phosphin in CO₂</i>	94
7.4	LITERATUR.....	95

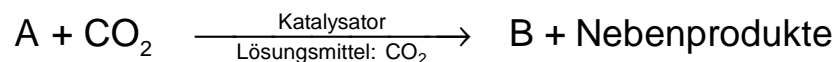
1 EINLEITUNG

Unter hohem Druck komprimiertes bzw. verflüssigtes Kohlendioxid besitzt Eigenschaften, die denen einiger gängiger, organischer Lösungsmittel vergleichbar sind. Es liegt daher nahe, CO₂ auf seine Eignung als Solvens in technischen Prozessen zu überprüfen. Die Vorteile von CO₂ bei der Extraktion organischer Verbindungen mit überkritischen Fluiden (Supercritical Fluid Extraction, SFE) und als Lösungsmittel in Reaktionen sind vor allem folgende:

- Das Lösungsvermögen läßt sich durch eine Veränderung des Druckes und damit der Dichte des überkritischen Mediums variieren.
- Die Viskosität, welche abhängig von Druck und Temperatur eher der eines Gases gleicht, und eine entsprechend schnellere Diffusion, können zu besserem Stofftransport im Vergleich zu flüssigen Lösungsmitteln bei normalem Druck führen.
- Das Lösungsmittel läßt sich als Gas vollständig aus dem Extrakt und dem Extraktionsgut abtrennen - eine Eigenschaft, die besonders im Lebens- und Arzneimittelbereich von großem Wert ist.
- Niedrige Temperaturen ermöglichen schonende Bedingungen, was z.B. während Trennvorgängen für Naturstoffe vorteilhaft ist.
- Kohlendioxid kann problematische Lösungsmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe oder aromatische Verbindungen ersetzen.

Für die Anwendung von CO₂ in Trennprozessen ist das Wissen um die Gleichgewichtsbedingungen neben den Kenntnissen der dynamischen Vorgänge zur Auslegung von Flüssig-Fluid-Extraktionsprozessen unerlässlich. Als Quotient der Konzentrationen in beiden Phasen ist der Verteilungskoeffizient eine geeignete Größe zur Beschreibung des Gleichgewichtszustandes. Der in dieser Arbeit untersuchte Einfluß von Salzen auf die Verteilung organischer Verbindungen ist im Hinblick auf die in technischen Wässern mitgeführten Salzfrachten von Bedeutung.

Synthesen in CO₂ als einem Lösungsmittel, das sich gegebenenfalls gleichzeitig als C₁-Baustein an der Reaktion beteiligt, erfahren derzeit zunehmendes Interesse. Ein großer Teil dieser Reaktionen wurde ursprünglich in konventionellen Lösungsmitteln entdeckt, so daß sich erste Arbeiten mit der Untersuchung der chemischen Reaktion, z.B. der Suche nach geeigneteren Katalysatoren zur Aktivierung des CO₂ oder nach dem Mechanismus, befaßten. Bei gut untersuchten Reaktionen stellt sich nun die Frage, ob deren Durchführung nicht auch ohne organisches Lösungsmittel möglich und vorteilhaft wäre:



Wenn eine solche Umsetzung homogen durchgeführt werden soll, muß vorher sichergestellt sein, daß wirklich alle beteiligten Verbindungen in einer Phase in den benötigten Mengen vorhanden sind. Bilden die Edukte A und CO₂ im Gemisch beispielsweise eine Dampf- und eine Flüssigphase, muß die Zusammensetzung der Phasen bekannt um, z.B. über die Kontrolle des Druckes, in der Phase, in der die Reaktion stattfinden soll, die gewünschten Startkonzentrationen einzustellen. Außerdem muß bei einer katalytischen Reaktion der Katalysator in ausreichender Menge in der Reaktionsphase löslich sein. Durch die Umsetzung der Edukte und die Bildung der Produkte verändert sich in dem Reaktionssystem das Phasengleichgewicht mit der Zeit und wird durch die zunehmende Zahl der Komponenten komplexer. Eine erste, einfache Annäherung an dieses komplexe System, die es zudem erlaubt, optimale Startbedingungen festzustellen, ist die Untersuchung der binären Mischungen der Edukte. In dieser Dissertation wurden daher Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte potentieller Reaktionspartner mit CO₂ sowie die Löslichkeiten von Liganden in CO₂ untersucht, die zum einen für die in situ-Bildung von Katalysatoren, aber auch für deren Löslichkeit von Bedeutung sind.

2 GRUNDLAGEN

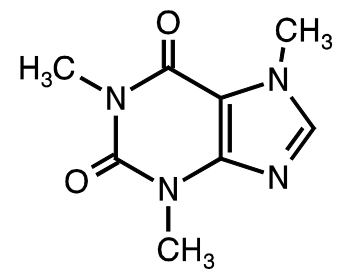
2.1 KOHLENDIOXID ALS LÖSUNGSMITTEL

Das erste großtechnische SFE-Verfahren, das mit Kohlendioxid arbeitet, ist die Entcaffeinierung von Kaffeebohnen [1]. Die Bedeutung des Verfahrens läßt sich daran ermessen, daß im Zeitraum von 1974 bis 1982 19 Patente alleine in den USA für die Entcaffeinierung zugelassen wurden [2]. In Deutschland wurden 1998 von 432.000 t Röstkaffee immerhin 39.000 t entcaffeinert, ein Anteil von 9 %. Am Beispiel der Entcaffeinierung kann man einige Vorteile und Probleme beim Einsatz von Kohlendioxid erkennen, aber auch die Bedeutung der Kenntnis der benötigten Phasengleichgewichtsdaten ermessen. Gegenüber den anderen, in der EU zur Entcaffeinierung zugelassenen Extraktionsmitteln Dichlormethan und Ethylacetat hat CO₂ den Vorteil, daß es gesundheitlich unbedenklich sowie leicht und vollständig von den Kaffeebohnen abtrennbar ist. Außerdem ist wäßriger Kaffee-Extrakt als Extraktionsmittel zugelassen, aus dem das Coffein mittels Aktivkohle entfernt wurde.

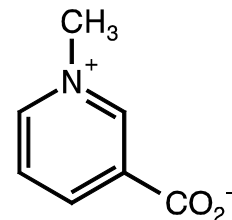
Coffein ist in den Kaffeebohnen in einer Konzentration von 1,2 bis 2 Gew.% enthalten. Ziel der Entcaffeinierung ist die Einhaltung der gesetzlichen Grenzwerte für Coffein. So schreibt z.B. die deutsche Kaffeeverordnung vor, daß ein entcaffeinierter Kaffee nicht mehr als 1 g Coffein auf 1 kg Trockenmasse enthalten darf. Mit Kohlendioxid läßt sich Coffein bis auf 0,06 Gew.% reduzieren. Die Entfernung des Coffeins durch Extraktion ist nur in Gegenwart von Wasser möglich, unabhängig davon, ob grüner oder gerösteter Kaffee extrahiert werden soll. Darum müssen die Kaffeebohnen bei Verwendung von Methylchlorid gedämpft bzw. beim Einsatz von CO₂ gequollen werden. Offensichtlich wird Wasser benötigt, um Koffein aus seiner Bindung an Chlorogensäuren, die in der Kaffeebohne enthalten sind, zu befreien. Kohlendioxid wirkt bei der Extraktion als recht unselektives Extraktionsmittel, da die Aromastoffe, die im Kaffee bleiben sollen, von Kohlendioxid genauso gut extrahiert werden wie das Coffein. Weil diese Aromastoffe, Pyrrol- und Pyridinderivate, erst beim Rösten des Kaffees aus Trigonellin gebildet werden, extrahiert man nur grüne Kaffeebohnen mit CO₂. Das Trigonellin bleibt auf Grund seines zwitterionischen Charakters in der Kaffeebohne zurück und wird nicht in CO₂ gelöst.

Die Löslichkeit von Coffein in CO₂ beträgt ca. 0,2 Gew.% bei 60°C und 30 MPa [3, 4, 5]. Nimmt man einen Coffeinanteil in der Bohne von ca. 1 Gew.% an, so bräuchte man für eine vollständige Extraktion 5 kg CO₂ pro kg Kaffee. In der Praxis sieht das anders aus: hier werden über 100 kg CO₂ pro kg Kaffee benötigt. Limitierend wirkt hier nicht nur der Massentransfer, sondern auch die maximal mögliche Konzentration des Coffeins in CO₂ wird nicht mehr erreicht. In Gegenwart von Wasser ist also nicht die Löslichkeit des Coffeins in CO₂ entscheidend, sondern vielmehr seine Verteilung zwischen der CO₂- und der wäßrigen Phase [6, 7]. Während der Verteilungskoeffizient von Coffein zwischen beiden fluiden Phasen bei 60°C und 30 MPa mit ca. 0,2 relativ niedrig ist, ist die geringe Mischbarkeit der beiden Lösungsmittel für die Trennung wiederum von Vorteil.

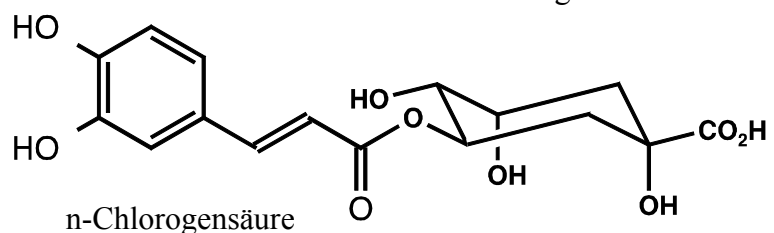
Das Coffein kann aus dem Kohlendioxid entweder durch Adsorption an Aktivkohle oder Auswaschen mit Wasser entfernt werden. Auch hier sind wieder Verteilungsdaten für die korrekte Auslegung einer Anlage



Coffein



Trigonellin



n-Chlorogensäure

entscheidend. Das Ausspülen mit Wasser wird dadurch erleichtert, daß die Löslichkeit des Coffeins stark temperaturabhängig ist (16 Gew.% bei 80°C, 0,6 Gew.% bei 0°C [8]). Somit läßt sich bei niedrigen Temperaturen durch Kristallisation ein sehr sauberes Coffein herstellen, das z.B. in der Lebensmittelindustrie Verwendung findet. Außerdem umgeht man mit dem Auflösen in Wasser die noch ungelösten Probleme, welche die kontinuierliche Entstehung und Ausführung von Feststoffen im bzw. aus dem Hochdruckbereich mit sich bringen. Andere Beispiele aus dem Gebiet der Naturstoffextraktion sind die Gewinnung von Hopfenextrakt sowie von Pflanzenölen und -fetten. Anwendungen im Bereich der Umwelttechnik sind die Entölung von Schlämmen, Halbzeugen und Metallprodukten. In der Metallbearbeitung steht die Extraktion mit CO₂ kurz vor der kommerziellen Umsetzung im industriellen Maßstab [9, 10]. Dabei werden Metallteile vor der weiteren Behandlung, z.B. einer Beschichtung, von dem anhaftenden Öl befreit. Auch ölige Metallschleifschlämme, die bei der mechanischen Bearbeitung angefallen sind, können aufgetrennt werden. Das Verfahren kann besonders effektiv auf Schleif- und Schneidöle angewendet werden, wobei die Eignung in der Praxis mit einer Probe des zu reinigenden Gutes aus der Fertigung getestet wird. Diese Eignung hängt von der Löslichkeit des Öls im Kohlendioxid ab, welche ganz allgemein für Mineralöle, synthetische Öle (z.B. Siliconöl), oder pflanzliche Öle (Triglyceride) unterschiedlich ist.

Zur Reinigung wird flüssiges CO₂ in einer Pumpe auf bis zu 500 bar verdichtet und anschließend in einem Wärmetauscher auf bis zu 100°C erhitzt. Das überkritische CO₂ durchströmt nun das Reinigungsgut und wird mit Öl beladen. Entspannen in einen Behälter führt zur Auftrennung dieser fluiden Phase in eine gasförmige Phase, bestehend aus CO₂, und eine flüssige Öl-Phase. Durch Kühlen wird das CO₂ wieder verflüssigt und gelangt erneut in den Reinigungskreislauf. Der Prozeß führt zu einer vollständigen Trennung der Schlämme in Metall und Öl, d.h. die aufgetrennten Komponenten können wieder in Produktionsprozeß zurück geführt werden. Somit kann ein wichtiger Beitrag zur Bildung einer Kreislaufwirtschaft geleistet werden. Die Reinigung von Metallteilen mit CO₂ steht in Konkurrenz zur Reinigung mit brennbaren Kohlenwasserstoffen, Chlorkohlenwasserstoffen oder wäßrigen Tensidlösungen. Neben den oben genannten Vorteilen gegenüber diesen Verfahren vermeidet man bei der Verwendung von Kohlendioxid die Entstehung von Sekundärabfällen. Ein ähnlicher Prozeß ist die Reinigung von Textilien mit CO₂ oder auch deren Färbung [11].

Auf die technischen Anwendungen, die den Hintergrund dieser Arbeit darstellen, wird in den folgenden Abschnitten 2.1.1 bis 2.1.3 eingegangen.

2.1.1 Extraktion aus Wasser mit Kohlendioxid

Die einzige, derzeit umgesetzte technische Anwendung [12] der Extraktion mit flüssigem Kohlendioxid aus Wasser ist die Abtrennung von Phenol aus Abwasser bei Clean Harbors (Gegenstromkolonne 0,5m x 10m von CF Systems). Das Potential der Technologie würde auch andere Anwendungen erlauben, z.B. die Gewinnung von Alkohol aus Fermentationsprozessen oder die Trinkwasseraufbereitung (Reinigung von Pestiziden), aber die mit der Extraktion konkurrierenden Membranverfahren [13] sind etabliert und weisen Vorteile auf. So hat die Umkehrosmose ihr hauptsächliches Anwendungsgebiet zwar bei der Abtrennung von Salzfrachten aus Wasser (z.B. zur Gewinnung von Trinkwasser) wobei auch hier mit erhöhten Drücken gearbeitet werden muß (bis zu 100 bar bei der Entsalzung von Meerwasser), doch die Verwendung spezifischer Membranen ermöglicht aber den Einsatz der Umkehrosmose ganz allgemein bei Trennoperationen in der Industrie. Vor allem in der Lebensmittelindustrie kommt das Verfahren häufig zum Einsatz. Der große Vorteil der Technik, die im Vergleich zur Extraktion viel selektivere Membran, birgt aber auch Probleme in sich. Diese sind u.a. Membranblockierung (Fouling) und -kompression (Kompaktion) und führen zu Verkürzungen der Standzeit bzw. erfordern teure Vorbehandlungen der zu trennenden Mischung. Ähnliches gilt für die Ultrafiltration, die vor allem zur Behandlung von Elektrotauchlacken, aber auch von Ölemulsionen eingesetzt wird.

Die Vorteile der Extraktion überwiegen bei der Abtrennung von Schwermetallen [14] aus wäßriger Lösung, aus feuchten Sedimenten oder aus Böden. Für derartige Trennungen werden die Schwermetalle in Komplexe überführt, welche mit Hilfe organischer Lösungsmittel extrahiert werden. Nachteilig ist hier, daß die wäßrige Phase nach der Trennung mit Resten des Lösungsmittels kontaminiert ist. Der Einsatz von CO₂ könnte dieses Problem beheben. Die vielfältigen Aktivitäten in diesem Bereich konzentrieren sich derzeit vor allem darauf, Liganden zu finden, die selbst und zusammen mit dem Metallatom als Komplex in komprimiertem CO₂ eine ausreichend hohe Löslichkeit aufweisen [15, 16, 17]. Die Problematik der Desorption aus Sedimenten, das Verteilungsverhalten der gebildeten Komplexe sowie der Einfluß der mitgeführten Salzfrachten sind jedoch ebenso noch nicht in ausreichendem Maße untersucht. Während die SFE im technischen Maßstab eher eine Ausnahme darstellt, ist sie in der Analytik eine bewährte und etablierte Technik zur Probenvorbereitung [18], ebenso wie die Chromatographie mit überkritischen Fluiden (SFC) [19].

2.1.2 Reaktionen in Kohlendioxid, CO₂-Aktivierung

Kohlendioxid ist ein „ziemlich beständiges, reaktionsträges Gas“ [20], das, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nur mit Hilfe von Katalysatoren zur Reaktion gebracht werden kann. Die beiden, wohl bedeutendsten Reaktionen des CO₂, die Harnstoffsynthese über Ammoniumcarbamat (weltweite Nachfrage 1997: 89·10⁶ t/a) und die Kolbe-Schmidt-Synthese von Salicylsäure (ca. 55% zur Produktion von Acetylsalicylsäure), gehören zu diesen Ausnahmen. Des weiteren kommt der CO₂-Chemie eine große Bedeutung bei der Produktion von Ethylen-carbonat aus Ethylenoxid und der Methanolherstellung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu [23].

Das Interesse an der Chemie des Kohlendioxids hat in den letzten Jahren zugenommen und die Möglichkeiten in der Synthese sind für ein „reaktionsträges“ Molekül recht vielfältig [21, 22, 23, 24, 25]. Dieses zunehmende Interesse geht mit der Möglichkeit einher, komprimiertes CO₂ auch gleichzeitig als Lösungsmittel für Reaktionen zu verwenden. Überkritisches CO₂ als Reaktionsmedium hat bei katalytischen Reaktionen einige Vorteile gegenüber organischen Lösungsmitteln [26]. Neben den in Abschnitt 1 erwähnten Vorzügen ist bei Reaktionen mit negativem Aktivierungsvolumen unter erhöhtem Druck mit einer Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu rechnen. Die Druckabhängigkeit der Löslichkeiten kann eine einfachere Auftrennung des Produktgemisches ermöglichen. Bei der heterogenen Katalyse führt eine

bessere Regeneration des Katalysators zudem zu einer längeren Katalysatorlebensdauer. In der Literatur finden sich neben anderen heterogen katalysierten Prozessen in überkritischem Kohlendioxid, wie Alkylierungen und Isomerisierungen [26], vor allem Hydrierungen. Die Stärke von komprimiertem Kohlendioxid liegt hier in der ca. 10 mal größeren Wasserstoffkonzentration in der CO₂-reichen Phase im Vergleich zu der in organischen Lösungsmitteln bei gleichem Druck [27]. Ein Flußreaktor für Hydrierungsreaktionen bei der Synthese von Feinchemikalien steht kurz vor der Kommerzialisierung [28].

Der Vorzug des CO₂ bei der homogenen Katalyse besteht zusätzlich in der Möglichkeit der einfacheren Rückgewinnung des Katalysators z.B. durch retrograde Kristallisation [29]. Auch bei der homogenen Katalyse richten sich die meisten Aktivitäten auf die Hydrierung, die auch schon zur enantioselektiven Synthese asymmetrischer Verbindungen genutzt wurde.

Eine Übersicht über Polymerisationen in überkritischem CO₂ liefert [30].

2.1.3 δ -Lactonsynthese

Unter den Reaktionen, in denen Kohlendioxid als C₁-Synthesebaustein fungiert, stellt die Telomerisation von 1,3-Butadien (1) und CO₂ zu dem δ -Lacton 2-[(E)-Ethyliden]-6-hepten-5-olid (2) (Abb. 1) nach INOUE [31] eine interessante Möglichkeit zur Synthese funktionalisierter Heterocyclen dar.

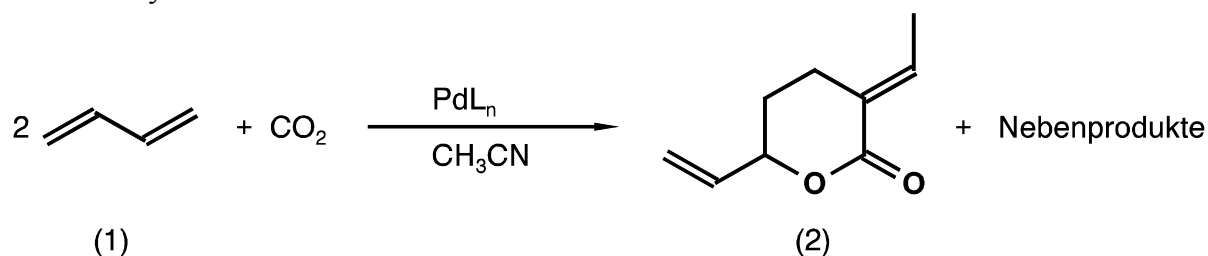


Abb. 1: Synthese von (2) nach INOUE [31]

Der Palladium-Katalysator wird in aller Regel aus einer Palladium(II)-Vorstufe, z.B. Bis(acetylacetonato)palladium(II), und dem Phosphin-Liganden in situ gebildet. Für den katalytischen Zyklus wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen [22, 23] (Abb. 2): In einem ersten Schritt bildet sich aus dem Pd-Katalysator und zwei Molekülen Butadien (1) ein Palladium(II)-Bis- π -Allyl-Komplex (3), der unter CO₂-Insertion zu einem π -Allyl-carboxylato-Komplex (4) reagiert. Dieser Komplex steht über eine reduktive Eliminierung bzw. oxidative Addition im Gleichgewicht mit dem δ -Lacton (3). Je nach Reaktionsbedingungen werden in unterschiedlichen Mengen als Nebenprodukte das γ -Lacton (5), isomere Nonatriencarbonsäuren und deren Octadienylester gebildet, von denen stellvertretend die Produkte (6) und (7) abgebildet sind (Abb. 2).

BEHR [32, 33] und BRAUNSTEIN [34] haben effiziente katalytische Systeme zur gezielten Synthese des δ -Lactons (3) entwickelt. Außerdem hat BEHR in umfangreichen Untersuchungen [23] mit Triisopropyl- und Tricyclohexylphosphin die Bedingungen in Bezug auf Temperatur, Reaktionszeit, Katalysatorkonzentration, Verhältnis von Palladium zu Phosphor und den Einsatz zusätzlicher, aktivierender Substanzen optimiert, konnte die Ausbeute an (2) aber nicht über 40% steigern. Eine Erklärung der Ligandeneinflüsse auf die Reaktivität geben DINJUS und LEITNER unter Berücksichtigung des P-Pd-P Winkels im Pd-Katalysator PdL₂ [35]. Demnach haben Komplexe mit P-Pd-P Winkel nahe 180° eine niedrige Aktivität, während eine Abwinklung mit erhöhter Aktivität solcher Spezies einhergeht.

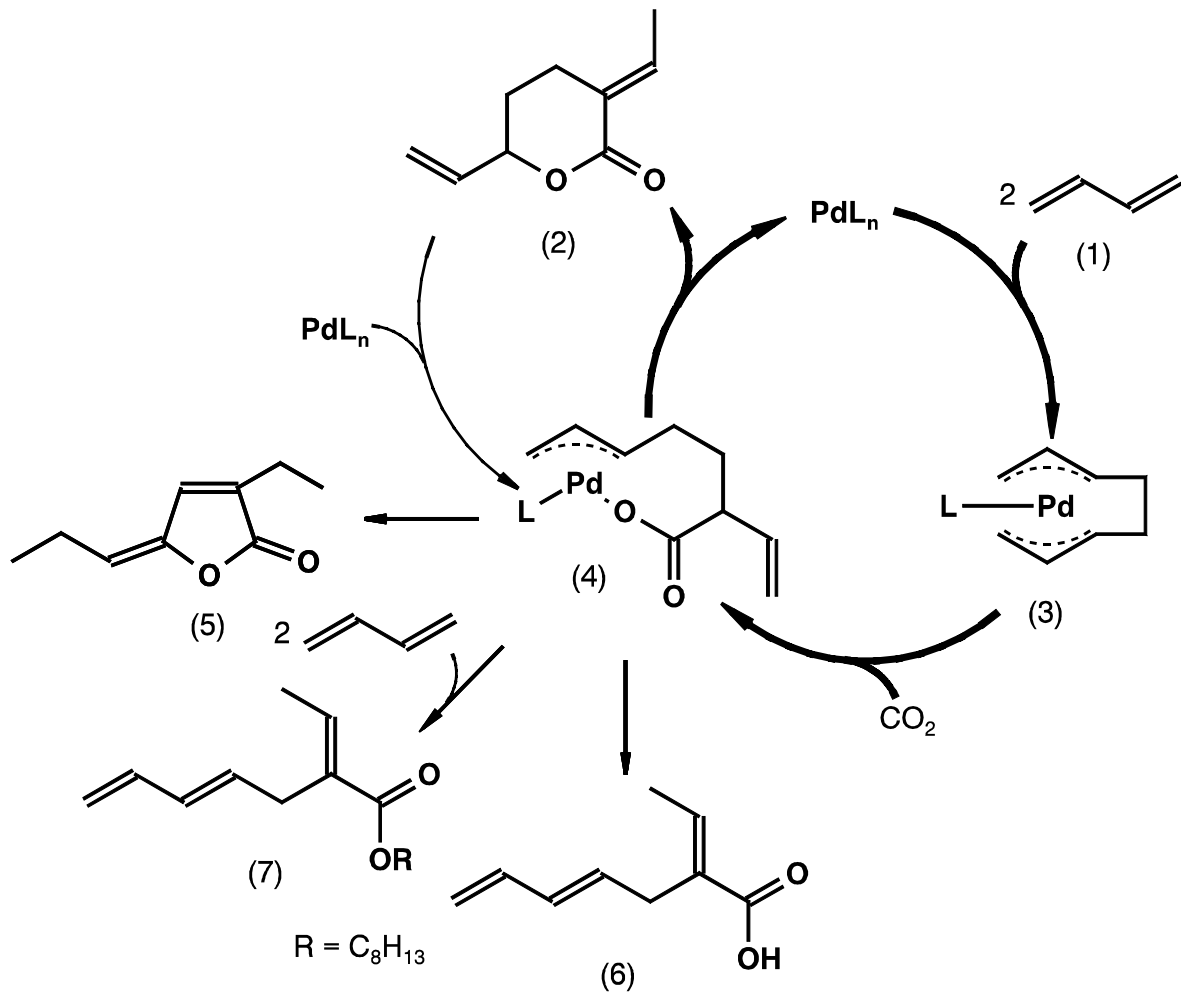


Abb. 2: Katalysezyklus nach Behr [23]

Eine große Bedeutung kommt dem Lösungsmittel Acetonitril zu. Versuche, die Reaktion unter gleichbleibenden Bedingungen in anderen Lösungsmitteln durchzuführen, mißlingen [33]. Die Wirkungsweise dieses „Nitrileffektes“ konnte von PITTER und DINJUS [36] über eine schwache Bindung des Nitrils an das Palladiumatom erklärt werden. Demnach aktiviert das Nitril eine Koordinationsstelle am Palladium, um dann leicht gegen Butadien ausgetauscht werden zu können. Die Hypothese konnte durch den Einsatz eines Phosphinliganden, der am Ende einer Kohlenwasserstoffkette über eine Nitril-Funktion verfügt, bestätigt werden (Abb. 3). Mit einem derartigen System konnte die Ausbeute an (3) in Pyridin unter Abwesenheit von Acetonitril auf fast 70% gesteigert werden. Ebenso konnte gezeigt werden, daß Katalysatorsysteme mit Phosphinoalkylnitril-Liganden eine Reaktion in flüssiger Mischphase aus Butadien und CO₂ ohne zusätzliches Lösungsmittel mit Ausbeuten bis zu 45% an (2) gestatten. Es eröffnet sich nun also die Möglichkeit, die Reaktion in Butadien und komprimiertem bzw. überkritischem CO₂ durchzuführen. Kohlendioxid fungiert dann als Edukt und Lösungsmittel zugleich. Eine derartige Reaktionsführung scheiterte bisher an der geringen Löslichkeit der katalytischen Spezies (siehe Abb. 3) in CO₂.

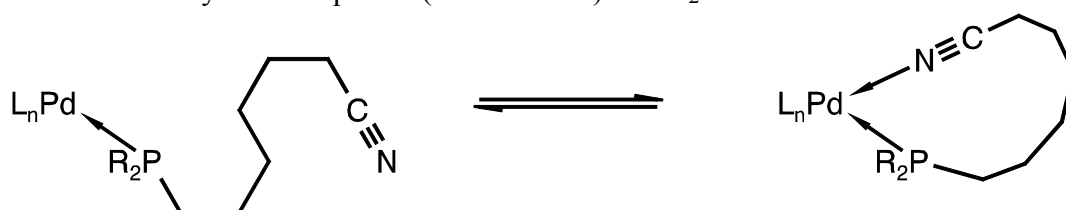


Abb. 3: Nitrileffekt [36]

2.1.4 α -Pyronsynthese

1977 berichtete INOUE über die Synthese von α -Pyronderivaten (9) aus CO_2 und terminalen Alkinen (8), wie 1-Butin oder 1-Hexin [37]. Alkine mit interner Dreifachbindung, 3-Hexin oder 4-Octin, liefern die entsprechenden 3,4,5,6,-substituierten α -Pyrone [38]. Die Bildung des Katalysators erfolgt in situ aus $\text{Ni}(\text{COD})_2$ und einem Phosphin PR_3 . Während in ersten Arbeiten noch hauptsächlich zweizählige Phosphinliganden eingesetzt wurden, erwiesen sich später einzählige Liganden, wie PEt_3 , als am geeignetsten [39]. Eine Untersuchung des Einflusses des Lösungsmittels zeigte, daß die Reaktion in einer Mischung aus Acetonitril und Tetrahydrofuran im Verhältnis 1:1 die besten Ergebnisse liefert. So läßt sich (9) bei 60°C und 10 bar mit einer Selektivität von 96% und bis zu 100 katalytischen Zyklen herstellen.

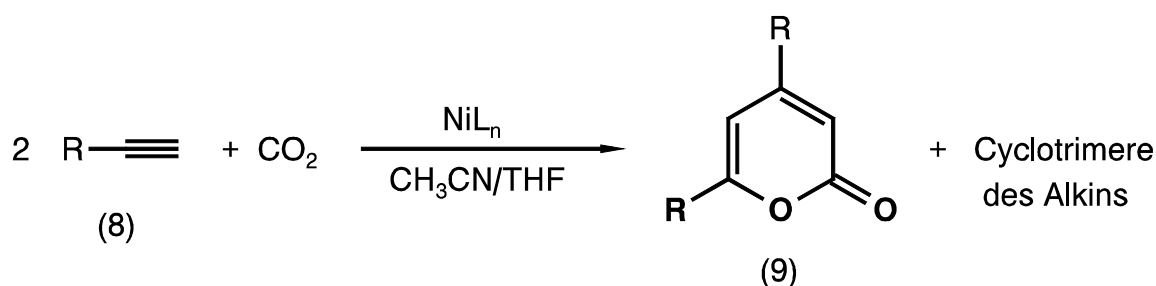


Abb. 4: Synthese von α -Pyron nach INOUE

Der Mechanismus der Reaktion soll hier nur kurz dargestellt werden [23, 40]: an den mit Acetonitril aktivierten Nickel-Komplex wird zunächst ein Alkin-Molekül koordiniert. Im ersten Schritt, einer CO_2 -Insertion, bildet sich ein Oxanickelacyclopenten. Nach Insertion eines weiteren Alkin-Moleküls in die Ni-C-Bindung, die zu einer Ringerweiterung führt, wird in einer reduktiven Eliminierung am Nickel das Pyron (9) gegen (8) ausgetauscht.

Diese Reaktion kann auch ohne Lösungsmittel direkt in CO_2 durchgeführt werden. So hat REETZ [41] die Synthese von Tetraethylpyron ausgehend vom 3-Hexin mit $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$ in komprimiertem CO_2 bei 102°C und über 170 bar beschrieben. In detaillierten Untersuchungen konnte GEYER [42] beweisen, daß sich unter den in [41] gewählten Bedingungen die katalytisch aktive Spezies nicht bilden kann, da sich weder das feste Phosphin, noch der $\text{Ni}(\text{COD})_2$ -Komplex in der CO_2 -reichen Phase auflösen. Vielmehr zeigt eine kinetische Untersuchung, daß eine Induktionsphase von fast 10 Stunden nötig ist, ehe die Reaktion bei geeignetem Ni:P-Verhältnis von 1:2 „anspringt“ und mit der gewünschten Geschwindigkeit verläuft. Bei Verwendung von dem flüssigen PMe_3 als Ligand entfällt diese Induktionsperiode, da sich die Flüssigkeit im fluiden Reaktionsgemisch aus 3-Hexin und CO_2 auflöst und so eine schnelle Bildung des Katalysators ermöglicht.

Bei der Auswahl eines geeigneten Phosphinliganden spielt also nicht allein sein Einfluß auf die katalytische Aktivität des gebildeten Ni-Komplexes eine wichtige Rolle, sondern auch das Phasenverhalten kann entscheidend sein.

2.2 PHASENDIAGRAMME REINER STOFFE

2.2.1 Phasenverhalten des reinen Kohlendioxids

In Abb. 5 ist das Phasendiagramm von Kohlendioxid dargestellt. Die Meßpunkte zeigen die Lage der drei Phasengrenzlinien, der Sublimations-, Schmelz- und Dampfdruckkurve. Die Linien treffen sich im Tripelpunkt bei 216,58 K und 518 kPa [44]. Im Gegensatz zur Schmelzdruckkurve weist die Dampfdruckkurve einen Endpunkt auf. Dieser kritische Punkt, der erstmals von ANDREWS 1869 gemessen wurde [43], liegt für Kohlendioxid bei vergleichsweise milden Bedingungen von 304,2 K und 7,39 MPa [46]. Bei Drücken und Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes kann nicht mehr zwischen gasförmigem und flüssigem Kohlendioxid unterschieden werden. Weder durch Temperatur- noch durch Druckerniedrigung läßt sich eine Phasentrennung erreichen.

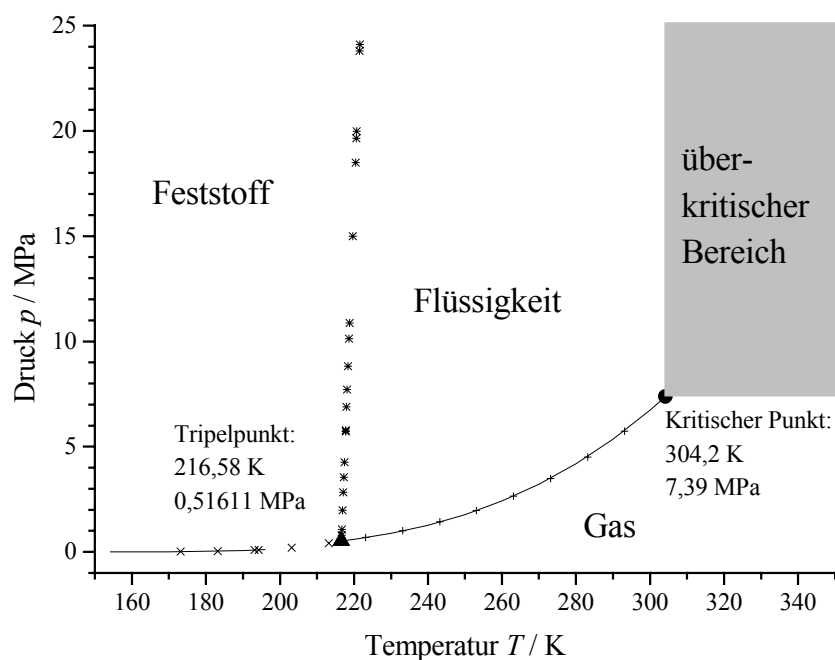


Abb. 5: Phasendiagramm von Kohlendioxid [44, 45, 46], Berechnung der Dampfdruckkurve über den azentrischen Faktor $\omega = 0,225$

Der überkritische Zustand zeichnet sich durch besondere Kombinationen von Stoffeigenschaften aus, welche die Eigenschaften der Flüssigkeit oder die des Gases widerspiegeln können. So lassen sich Dichte, Viskosität und Diffusionseigenschaften in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in weiten Bereichen variieren.

	100 bar	300 bar
Dichte $\rho / \text{g/cm}^3$ [47]	0,386	0,869
Viskosität $\eta / 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{s/m}^2$ [45]	0,03159	0,08632
Wärmekapazität $c_p / \text{kJ/kg}\cdot\text{K}$ [47] (bei 320 K)	0,335	0,0869

Tabelle 1: Physikalische Eigenschaften von Kohlendioxid bei 323 K

2.2.2 Berechnung des Dampfdruckes, azentrischer Faktor

Für die Berechnung binärer Phasengleichgewichte ist die korrekte Beschreibung des Dampfdruckes eines Reinstoffes $p^{*,S}$ entscheidend. Eine wichtige Möglichkeit dazu erhält man durch Erweiterung des Zwei-Parameter-Korrespondenzprinzips. Demnach lassen sich Stoffe durch eine Zustandsgleichung beschreiben, in welche nur der reduzierte Druck p_r und die reduzierte Temperatur T_r eingehen (2.1). Die einzigen stoffspezifischen Größen sind die kritischen Daten p_c und T_c .

$$p_r \equiv p_r(V_r, T_r) \quad \text{mit} \quad p_r = \frac{p}{p_c}; \quad V_r = \frac{V}{V_c}; \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.1)$$

Da bei unpolaren, kugelförmigen Molekülen oder Atomen wie Argon, Krypton und Xenon, die sich durch das Zwei-Parameter-Korrespondenzprinzip gut beschreiben lassen, beobachtet wurde, daß bei einer reduzierten Temperatur von $T_r = 0,7$ der reduzierte Dampfdruck $p_r^{*,S} = 0,1$ ist, wurde zur Korrektur für polare oder nicht kugelsymmetrische Moleküle der azentrische Faktor ω eingeführt:

$$\omega \equiv -\log\left(p_r^{*,S}\right)_{T_r=0,7} - 1 \quad (2.2)$$

In Tabelle 2 sind die kritischen Daten und der azentrische Faktor von Kohlendioxid angegeben, welche zur Berechnung der Dampfdruckkurven in Abb. 5 und Abb. 6 verwendet wurden. Des weiteren finden sich in Tabelle 2 die Molmassen und die entsprechenden Daten von n-Butan, 1-Butin und 1,3-Butadien, die im Rahmen dieser Arbeit benötigt wurden.

	CO₂	n-Butan	1-Butin	1,3-Butadien
p_c (MPa)	7,39	3,796	4,86	4,33
T_c (K)	304,2	425,16	463,7	425,00
$V_{m,c}$ (cm³/mol)	94,0	254,0	220,0	221,0
ω	0,225	0,193	0,05	0,195
M (g/mol)	44,01	58,12	54,09	54,09

Tabelle 2: Stoffdaten von Kohlendioxid und den C₄-Kohlenwasserstoffen n-Butan, 1-Butin und 1,3-Butadien [46, 48, 49]

2.3 PHÄNOMENOLOGIE BINÄRER PHASENGLEICHGEWICHTE

Ein Zweistoffsystem ($K = 2$) wird nach der Gibbschen Phasenregel (2.3) mit bis zu 3 Freiheitsgraden F beschrieben, je nach Anzahl der Phasen P und der Nebenbedingungen Φ . Zu Druck p und Temperatur T kommt die Zusammensetzung x der betrachteten Phasen.

$$F = K - P + 2 - \Phi \quad (2.3)$$

In der räumlichen Darstellung des Phasenverhaltens in Abhängigkeit von p , T und x finden sich zusätzlich zu den Gleichgewichtskurven der reinen Stoffe Gleichgewichtsflächen. Diese geben die Zusammensetzungen der zwei vorhandenen Mischphasen (z.B. Flüssigkeit und Gasphase oder zwei Flüssigphasen) bei bestimmten Werten von Druck und Temperatur an und schließen einen **Entmischungsraum** ein. Das Gleichgewicht von drei Mischphasen wird durch eine Fläche (**Dreiphasenfläche**), das von vier Mischphasen durch eine Linie (**Quadrupolachse**) angegeben.

Zur besseren Übersichtlichkeit wählt man häufig zweidimensionale Diagramme. Üblicherweise werden Schnitte durch die p,x - oder T,x -Ebene dargestellt und man erhält Dampfdruck- bzw. Siedediagramme. Gleichgewichtsdiagramme entstehen durch die Auftragung der Zusammensetzung x in der Dampfphase gegen die Zusammensetzung der flüssigen Phase bei einem Druck oder einer Temperatur. Eine zweidimensionale Abbildung des gesamten Phasenverhaltens ist die p,T -Projektion, bei der die oben erwähnten Flächen und Kurven in die p,T -Ebene zu Linien und Punkten projiziert werden (s.u.).

In den folgenden Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 werden die Phänomenologie und die Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten dargestellt. Feste Phasen bleiben in diesem Zusammenhang zunächst unberücksichtigt. Fest-Fluid-Phasengleichgewichte, welche die Löslichkeit von Feststoffen in überkritischen Fluiden beschreiben, und der Einfluß der Struktur auf die Löslichkeit werden in 2.3.3 und 2.3.4 behandelt.

2.3.1 Fluid-Phasengleichgewichte

Das Phasenverhalten binärer Mischungen kann auch unter Vernachlässigung fester Phasen sehr komplex sein [2, 50, 51]. Im folgenden werden die verschiedenen Typen nach der Klassifizierung von VAN KONYNENBURG und SCOTT [52] erklärt.

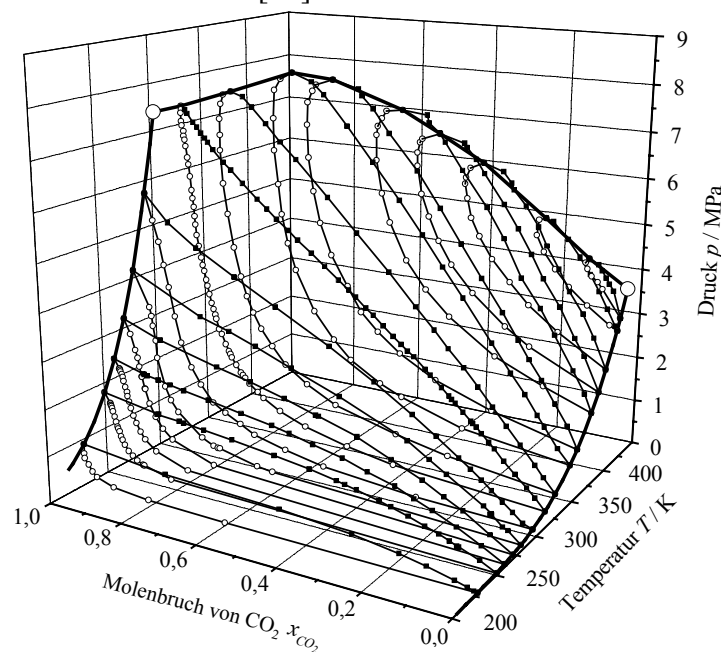


Abb. 6: Phasengleichgewicht von CO_2 und n-Butan [53, 54, 55, 56]

Die einfachste Art der Fluid-Phasengleichgewichte ist der Typ I (bzw. Klasse I^P nach der neuen IUPAC-Nomenklatur [57], welche auch für die Bezeichnung und Darstellung der Linien und Punkte in den Phasendiagrammen eingehalten wurde). Abb. 6 zeigt den Verlauf eines solchen Phasendiagrammes: im gesamten zweiphasigen Gebiet stehen nur Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht. Unterhalb der kritischen Temperatur der flüchtigeren Komponente verbinden die Siedefläche und die Tauffläche die beiden Dampfdruckkurven der reinen Komponenten. Im Temperaturbereich zwischen beiden kritischen Punkten treffen sich die beiden Flächen entlang der kritischen Linie. Bei Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes der weniger flüchtigeren Komponente ist das System bei allen Kombinationen von p , T und x einphasig. Abb. 7 zeigt die zu Abb. 6 gehörige p, T -Projektion, in welcher die beiden kritischen Punkte der Reinstoffe (O) am Ende der beiden Dampfdruckkurven $\{(lg)\}$ durch eine durchgehende binäre kritische Linie $\{l=g\}$ verbunden sind. Systeme vom Typ I bestehen aus Komponenten, deren kritische Daten sich nicht stark unterscheiden, wie z.B. in Gemischen aus verschiedenen Edelgasen, aus ähnlich großen Alkanen oder in dem in Abb. 6 und Abb. 7 dargestellten System CO_2 und n-Butan (siehe Tabelle 2).

Mit zunehmendem Unterschied der kritischen Daten der beiden Mischungskomponenten kann im einfachsten Fall zusätzlich eine flüssig-flüssig Mischungslücke auftreten, deren obere kritische Entmischungstemperaturen $\{l_1=l_2\}$ steil zu hohen Drücken verlaufen. Man spricht von einem Phasenverhalten nach Typ II (Klasse $I^P l$ nach IUPAC) (Abb. 8). Zu niedrigen Drücken hin endet sie in einem oberen kritischen Endpunkt (UCE, upper critical endpoint) $\{(l_1=l_2)g\}$, die beiden flüssigen Phasen l_1 und l_2 sind kritisch in Gegenwart einer Gasphase g auf einer Dreiphasenfläche $\{l_1 l_2 g\}$. Diese wird in der p, T -Projektion durch eine Linie repräsentiert [50]. Ein Beispiel für Typ II-Verhalten ist das System aus CO_2 und n-Octan.

Mit weiter zunehmenden Unterschieden in Molekülgröße und -struktur der beiden Komponenten vergrößert sich bei schwächer werdenden anziehenden Wechselwirkungen die Differenz zwischen den kritischen Daten und die Phänomenologie der Phasendiagramme wird komplexer. Beim Typ III (Klasse $I^C I^Z$) (Abb. 9a) endet die Dreiphasenlinie $\{l_1 l_2 g\}$ in einem kritischen Endpunkt $\{(l_1=g)l_2\}$. Dieser kritische Endpunkt ist über eine kritische Linie $\{l_1=g\}$ mit dem kritischen Punkt der leichter flüchtigen, reinen Komponente A verbunden. Am kritischen Punkt der reinen Komponente B beginnt eine kritische Kurve $\{l_2=g\}$, die verschiedene Verläufe annehmen kann [50]. Charakteristische Typ III-Systeme sind CO_2 + Wasser und CO_2 + längerkettige Kohlenwasserstoffe.

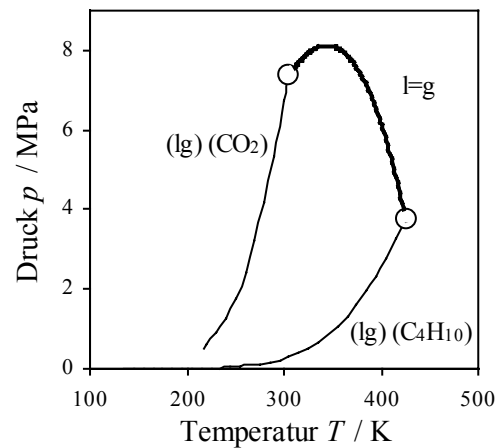


Abb. 7: p, T -Projektion Typ I von CO_2 und n-Butan

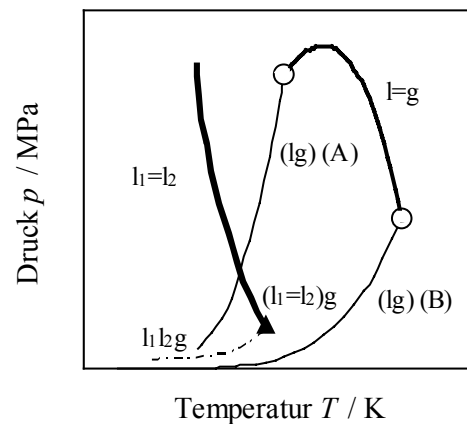


Abb. 8: schematische p, T -Projektion Typ II

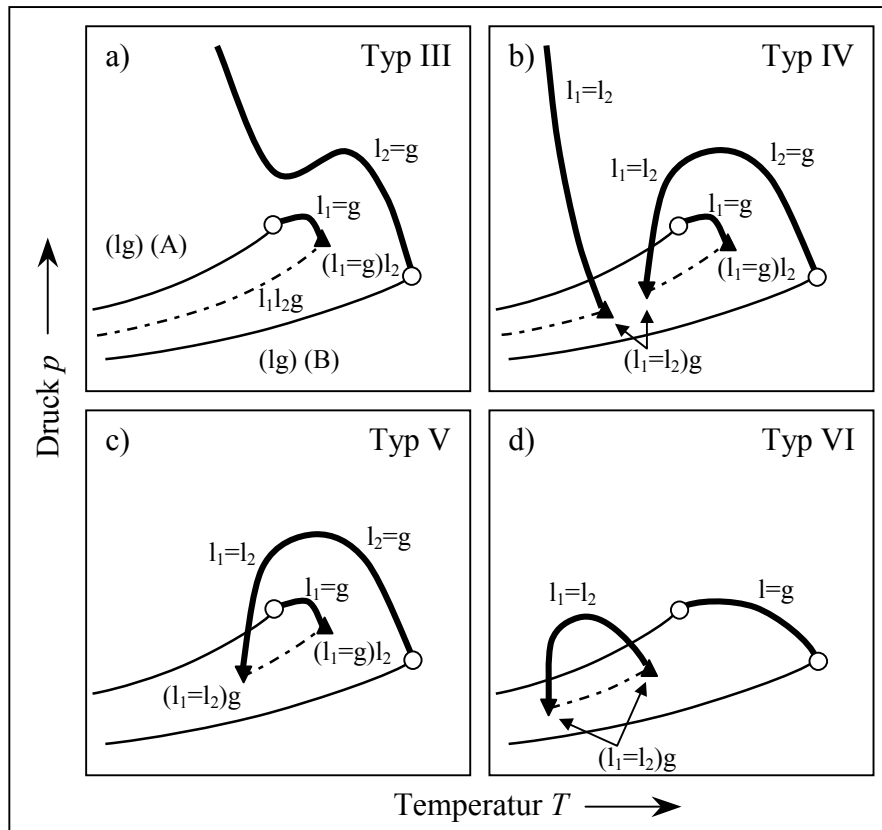
Abb. 9: p,T -Projektionen der Typen III bis VI

Abb. 9b-d zeigen die Typen IV, V und VI (Klassen $2^P l$, 2^P und $1^P n$). Weitere Typen VII ($1^P nl$), der dem Typ VI mit einer Mischungslücke bei niedrigen Temperaturen entspricht {vgl. I (1^P) und II ($1^P l$) bzw. IV und V}, und VIII ($1^C 2^C$) werden in der Literatur diskutiert [57]. Alle genannten Typen unterscheiden sich ursprünglich in der Differenz der Molekülgrößen der Mischungskomponenten sowie in deren gegenseitigen Wechselwirkungen. Durch Veränderung der Größen- und Wechselwirkungsparameter lassen sich die charakteristischen Linien kontinuierlich verschieben und die Übergänge zwischen den einzelnen Typen berechnen. Bereits mit der einfachen van der Waals-Gleichung können die Typen I bis VI erhalten werden [52]. Das Ergebnis stellt man üblicherweise in sogenannten globalen Phasendiagrammen dar, in denen ein bestimmter Typ lediglich einen Punkt darstellt [58]. Die Übergänge zwischen den einzelnen Typen konnten auch experimentell ermittelt werden [59].

2.3.2 Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten

Zwei Phasen α und β befinden sich im Gleichgewicht, wenn gilt:

$$p^\alpha = p^\beta \quad (2.4)$$

$$T^\alpha = T^\beta \quad (2.5)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{mit } i = 1, \dots, K \quad (2.6)$$

Gl. (2.4) beschreibt hierbei das mechanische, Gl. (2.5) das thermische und Gl. (2.6) das stoffliche Gleichgewicht. Die chemischen Potentiale μ der Komponente i können auch mit Hilfe von Fugazitäten f_i ausgedrückt werden. Die isotherme Druckabhängigkeit des chemischen Potentials lautet:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i^\alpha}{p^\circ} \quad (2.7)$$

Dabei ist (μ_i°, p°) der Referenzzustand des idealen Gases beim Standarddruck p° und $f_i^\alpha = f_i^\alpha(p)$ die Fugazität beim Druck p . Mit Gl. (2.7) läßt sich eine neue Gleichgewichtsbedingung (2.10) formulieren:

$$f_i^\alpha = f_i^\beta \quad (2.8)$$

bzw. mit
$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i p} \quad (2.9)$$

ergibt sich
$$x_i \varphi_i^\alpha = y_i \varphi_i^\beta \quad (2.10)$$

Die Werte der Fugazitätskoeffizienten φ sind sowohl von Temperatur und Druck als auch von der Zusammensetzung abhängig. Sie lassen sich mit Hilfe von geeigneten Zustandsgleichungen berechnen, die das p, V, T -Verhalten in beiden Phasen beschreiben können. In der Praxis werden zumeist kubische Zustandsgleichungen [60] verwendet, die auf der über 100 Jahre alten van der Waals-Gleichung basieren. Die Variante, mit der im Rahmen dieser Arbeit gerechnet wird, ist die Peng-Robinson-Gleichung [61] (Tabelle 3).

Ideales Gasgesetz	$p = \frac{RT}{V_m} \quad (2.11)$
Van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.12)$
Peng-Robinson (PR)	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (2.13)$

Tabelle 3: Vergleich dreier Zustandsgleichungen

V_m ist hierbei das Molvolumen. Das Eigenvolumen der Moleküle, bzw. die abstoßenden Kräfte untereinander, sind in der Konstante b berücksichtigt, während den anziehenden Kräften mit Hilfe des Parameters a Rechnung getragen wird. Sie lassen sich für reine Stoffe aus den kritischen Daten berechnen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (2.14)$$

Für die van der Waals-Gleichung gilt:

$$a_{ii,c} = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_{i,c}^2}{p_{i,c}} \quad ; \quad b_{ii,c} = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_{i,c}}{p_{i,c}} \quad (2.15)$$

Im Falle der Peng-Robinson-Gleichung ergibt sich:

$$a_{ii,c} = 0,45724 \cdot \frac{R^2 T_{i,c}^2}{p_{i,c}} \quad ; \quad b_{ii,c} = 0,0778 \cdot \frac{RT_{i,c}}{p_{i,c}} \quad (2.16)$$

In Mischsystemen müssen die Parameter a und b nach Mischungsregeln berechnet werden, wie z.B. der van der Waals-Mischungsregel (2.17), (2.18) und (2.23):

$$a = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j a_{ij} \quad (2.17)$$

Zur Berechnung des Kreuzparameters a_{ij} wird das mit einem binären Parameter k_{ij} korrigierte geometrische Mittel der Reinstoffparameter a_{ii} und a_{jj} benutzt.

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_{ii} a_{jj}} \quad (2.18)$$

Der binäre Wechselwirkungsparameter k_{ij} ist ein Korrekturfaktor, der die Abweichung des Systems von der Mischungsregel beschreibt. Er kann im allgemeinen nicht vorhergesagt werden und wird aus experimentellen Daten bestimmt. In der Peng-Robinson-Gleichung wird ein temperaturabhängiger Attraktionsparameter $a = a(T)$ eingeführt, der sich wie folgt berechnet:

$$a(T) = \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^K x_i x_j a_{ij} \quad (2.19)$$

$$a_{ii} = a_{ii,c} \cdot \alpha_i(T) \quad (2.20)$$

$$\alpha_i(T) = \sqrt{1 + \kappa_i (1 - \sqrt{T/T_{i,c}})} \quad (2.21)$$

$$\kappa_i = 0,37464 + 1,54226\omega_i - 0,26992\omega_i^2 \quad (2.22)$$

Der Kreuzparameter wird nach (2.18) berechnet. Die Temperaturabhängigkeit von $a(T)$ wurde von PENG und ROBINSON durch Anpassung an Dampfdrücke von reinen Kohlenwasserstoffen erhalten [61]. Der Attraktionsparameter ist demnach auch eine Funktion des azentrischen Faktors ω_i der Komponente i . Das Eigenvolumen der Mischung wird nach der folgenden Beziehung berechnet:

$$b = \sum_{i=1}^K x_i b_i \quad (2.23)$$

Bei der Berechnung von Fluid-Phasengleichgewichten wird die Zustandsgleichung zur Ermittlung der Fugazitätskoeffizienten herangezogen. Das partielle molare Volumen v_i der Komponente i lässt sich wie folgt darstellen [62]:

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T,x} \quad (2.24)$$

Integration dieser Gleichung unter Verwendung von (2.7) und (2.9) führt zu:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left(v_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (2.25)$$

Durch Transformation auf die Integrationsvariable V erhält man folgende Beziehung für den Fugazitätskoeffizient φ_i [60, 63, 64]:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left[\frac{RT}{V} - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_j} \right] dV - \ln \frac{pV_m}{RT} \quad , \text{ mit } V_m = \frac{V}{n} \quad (2.26)$$

Die Lösung des Integrals unter Berücksichtigung der Zustandsgleichung und der Mischungsregel liefert einen Ausdruck für φ_i , der außer von den Reinstoff- und Gemischparametern, der Zustandsgleichung, der Zusammensetzung und der Temperatur vom Molvolumen V_m abhängig ist [64]. Dieses kann aus den entsprechenden Zustandsgleichungen berechnet werden. Durch Umformen von (2.12) und (2.13) erhält man kubische Polynome der folgenden Form:

Van der Waals	$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p} \right) V_m^2 + \frac{a}{p} V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad (2.27)$
Peng-Robinson	$V_m^3 + \left(\frac{pb - RT}{p} \right) V_m^2 + \left(\frac{a(T) - 2RTb - 3pb^3}{p} \right) V_m + \left(\frac{b(pb^2 + RTb - a)}{p} \right) = 0 \quad (2.28)$

Tabelle 4: Zustandsgleichungen als kubische Polynome

Bei gegebenem Druck p und Temperatur T können eine bis drei reale Lösungen für V_m gefunden werden. Unterhalb der kritischen Temperatur liegen beim typischen S-förmigen Verlauf der $V_m(p)$ -Isothermen innerhalb eines bestimmten Druckbereiches drei Lösungen vor, deren mittlere mechanisch instabil ist. Die beiden anderen Lösungen entsprechen bei Einhaltung des Maxwell'schen Flächenkriteriums [60] dem Molvolumen der flüssigen und der gasförmigen Phase, die sich im Gleichgewicht befinden [62].

Die Berechnung des binären Phasengleichgewichts erfolgt iterativ. Ziel der Iteration ist es den Verteilungsfaktor K_i (2.29) zu ermitteln, für welchen die Gleichgewichtsbedingung (2.8) bzw. (2.10) erfüllt ist.

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^\beta}{\varphi_i^\alpha} \quad (2.29)$$

Dazu werden zunächst T , p , und Startwerte für die Zusammensetzung des gesamten Systems X_i und den Verteilungsfaktor vorgegeben. Die Flash-Gleichung [64, 65] liefert ausgehend von der Stoffbilanz als Ergebnis die Phasenanteile z der vorhandenen Phasen, mit:

$$z^\alpha = \frac{n^\alpha}{n} \quad (2.30)$$

Über Bilanzgleichungen für die Stoffe in den einzelnen Phasen und für die Phasenanteile erhält man die Phasenzusammensetzung, mit deren Hilfe man die Fugazitäten berechnet. Wenn (2.8) nicht erfüllt wird, muß mit einer besseren Schätzung von K_i erneut die Flash-Gleichung etc. berechnet werden. Wird (2.8) erfüllt, so entsprechen die Ergebnisse der Iteration den Zusammensetzungen im Gleichgewicht.

2.3.3 Fest-Fluid-Phasengleichgewichte

Binäre Gemische, bei denen sich der Schmelzpunkt einer Komponente (B) bei einer höheren Temperatur befindet als der kritische Punkt der leichter flüchtigen Komponente (A), bezeichnet man als Fest-Fluid-Phasengleichgewichte. In der Regel verläuft die Schmelzdruckkurve der festen Komponente so steil, daß auch deren Tripelpunkt bei einer höheren Temperatur liegt als der kritische Punkt der Komponente A. Die Phänomenologie dieser Phasendiagramme wurde bereits 1905 von SMITS vorhergesagt und bestätigt [66]. Die beiden wichtigsten Vertreter im Zusammenhang mit Kohlendioxid sind in Abb. 10 dargestellt.

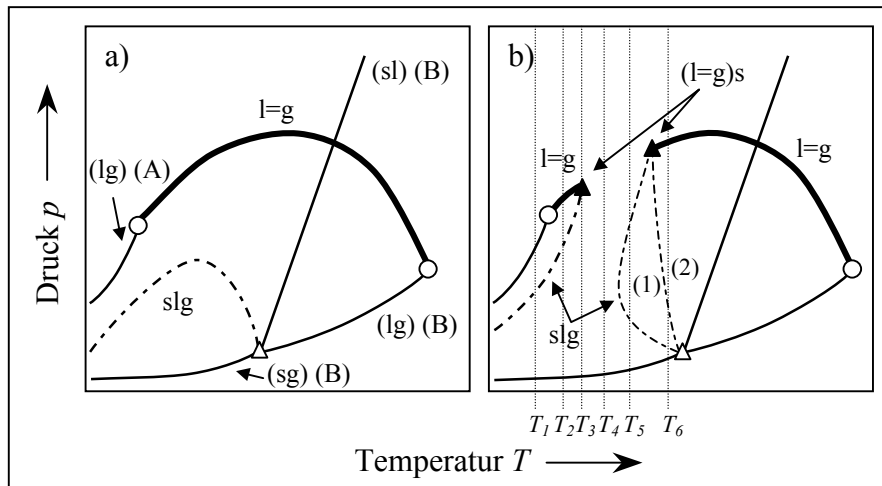


Abb. 10: p,T -Projektionen der beiden wichtigsten Fest-Fluid-Phasengleichgewichtstypen [2]

Abb. 10a zeigt das einfachste p,T -Diagramm eines derartigen Systems. Die kritischen Punkte der beiden reinen Komponenten sind wie beim Typ I durch eine kritische Linie ($l=g$) verbunden. Zudem wird eine kontinuierliche Dreiphasenlinie (slg) beobachtet. Diese beginnt im Tripelpunkt der reinen Komponente B und steigt mit abnehmender Temperatur an, bis sie nach Durchlaufen eines maximalen Druckes wieder abnimmt. Der Grund für die zunächst vorliegende Zunahme ist eine Schmelzpunkterniedrigung bei der festen Komponente B durch Einlösen von A. Da sich mit zunehmenden Druck mehr A in festem B löst, nimmt auch die Erniedrigung des Schmelzpunktes zu. Dieses Phasenverhalten wird für Systeme beobachtet, deren Komponenten starke Wechselwirkungen ausbilden können, welche für den Verlauf der Dreiphasenlinie verantwortlich sind. Ein Beispiel ist das System Methan und CO_2 , wobei Methan der Komponente A entspricht.

Im Falle sehr asymmetrischer Mischungen, d.h. größerer Unterschiede in Molekülgröße, Form oder Polarität, wird die binäre kritische Linie durch die Dreiphasenlinie unterbrochen, so daß beide Linien geteilt werden. Der rechte Ast der Dreiphasenlinie (Abb. 10b, (2)) verbindet den Tripelpunkt von B und den oberen kritischen Endpunkt UCE $\{(l=g)s\}$, wobei evtl. ein Temperaturminimum durchlaufen wird (Abb. 10b,(1)). Der linke Teil der Dreiphasenlinie endet in einem unteren kritischen Endpunkt sehr nahe beim kritischen Punkt von A. Der zu erwartende Verlauf der Löslichkeitsisothermen hängt von Druck und Temperatur ab (Abb. 11): bei T_1 findet man eine niedrige Löslichkeit von festem B in gasförmigen A. Oberhalb des Druckes der Dreiphasenlinie weist die Mischung eine kleine Dampf-Flüssig Linse auf und bei höheren Konzentrationen von B ein Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und einem Feststoff. Bei einer kleinen Erhöhung der Temperatur auf $T_{A,c} < T_2 < T_3$ löst sich die kleiner gewordene Dampf-Flüssig Linse von der linken Ordinate ab und besitzt im Druckmaximum einen binären kritischen Punkt. Mit zunehmender Temperatur gleichen sich die Eigenschaften der Dampf- und der Flüssigphase mehr und mehr an und der binäre kritische Punkt

nähert sich der Dreiphasenlinie. Bei T_3 , der Temperatur des unteren UCE $\{(l=g)s\}$, liegt ein kritischer Punkt zwischen den beiden fluiden Phasen in Gegenwart einer festen Phase vor. Der steile Anstieg der Löslichkeit in diesem Bereich erklärt sich durch die Bedingung (2.31) für die Isotherme am kritischen Punkt [50]:

$$\left(\frac{dp}{dx}\right)_T = 0 \quad (2.31)$$

Bei T_4 existiert über den gesamten Druckbereich ein Gleichgewicht zwischen fester und fluid-der Phase. Die Löslichkeit steigt mit zunehmendem Druck an, mit der stärksten Steigung im Bereich des unteren UCE. Erst bei sehr hohen Drücken wird eine Abnahme der Löslichkeit beobachtet. Für den Fall einer Dreiphasenlinie ohne Minimum im oberen Temperaturbereich (Abb. 10b,(2)), weisen die Isothermen bei $T = T_{UCE}$ den selben Verlauf wie bei T_3 auf. Bei weiter erhöhten Temperaturen (T_6) findet man prinzipiell ein Phasenverhalten wie bei T_2 , mit dem Unterschied, daß das gl-Entmischungsgebiet deutlich größer ist. Während dieses Gleichgewicht bei T_1 und T_2 nur schwer detektierbar ist, läßt es sich bei T_6 sehr gut messen. Bei einer Dreiphasenlinie mit Minimum (Abb. 10b,(1)) erhält man bei T_5 das in Abb. 11 dargestellte Phasendiagramm. Bemerkenswert ist der zweimalige Phasenwechsel der Löslichkeitsisothermen: während beim Druck der ersten Dreiphasenlinie Schmelzen beobachtet wird, erstarrt die flüssige Phase beim Druck der oberen Dreiphasenlinie wieder.

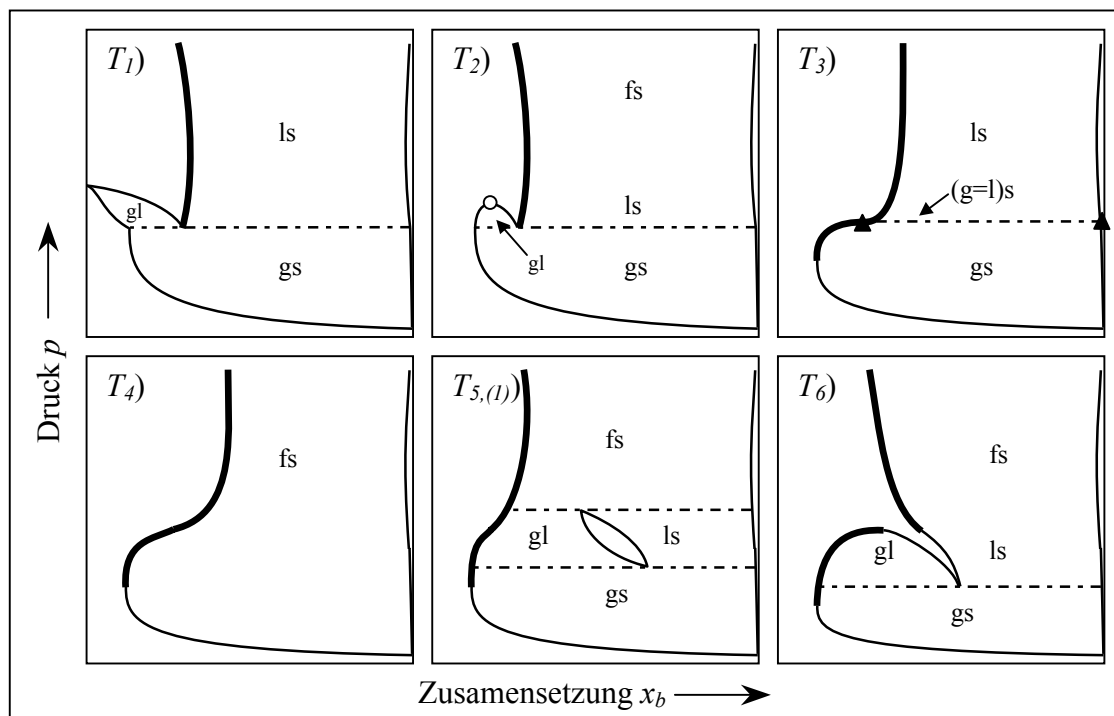


Abb. 11: Verlauf der fest-fluid Phasengleichgewichte nach Abb. 10b:

(—) üblicherweise messbare Löslichkeit von B in fluidem A

Ein Beispiel für solches Phasenverhalten ist das binäre System aus Naphthalin und Kohlendioxid (Abb. 12). Man erkennt in der p,T -Projektion den großen Abstand zwischen den kritischen Punkten sowie den oberen UCE, welcher über die Dreiphasenlinie mit dem Tripelpunkt verbunden ist. Der untere UCE wurde in diesem System noch nicht experimentell bestimmt, ebenso wie die kritischen Kurven. In Abb. 12, rechts ist das Phasenverhalten unter Weglassung der Zusammensetzungen der festen Phase bei $x_{C_{10}H_8} \approx 1$ dreidimensional dargestellt.

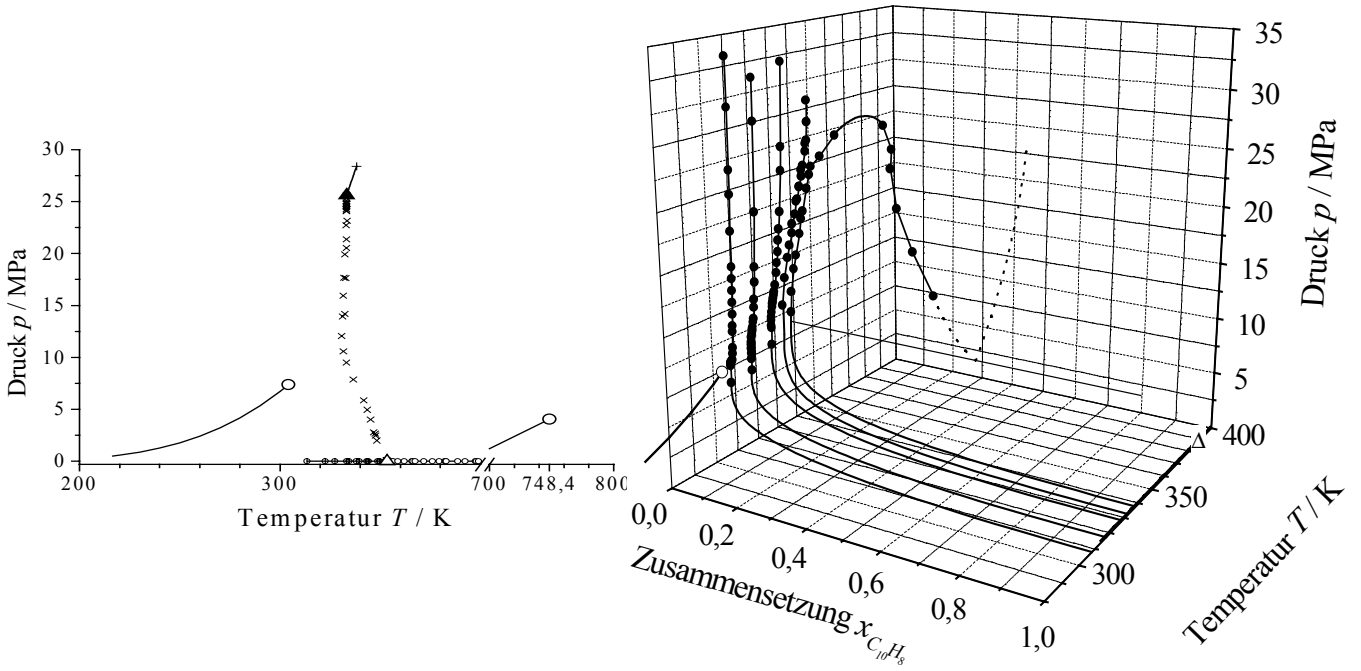


Abb. 12: Phasenverhalten der Mischung von Naphthalin und CO₂ [46, 67, 68, 69, 70, 71, 72]

In der Literatur wird im Zusammenhang mit asymmetrischen Mischungen aus Kohlenwasserstoffen, z.B. Ethan und C_nH_{n+2} mit n > 2, ein noch komplexeres Phasenverhalten diskutiert, das sich vom Typ V ableiten läßt (Abb. 13) [73].

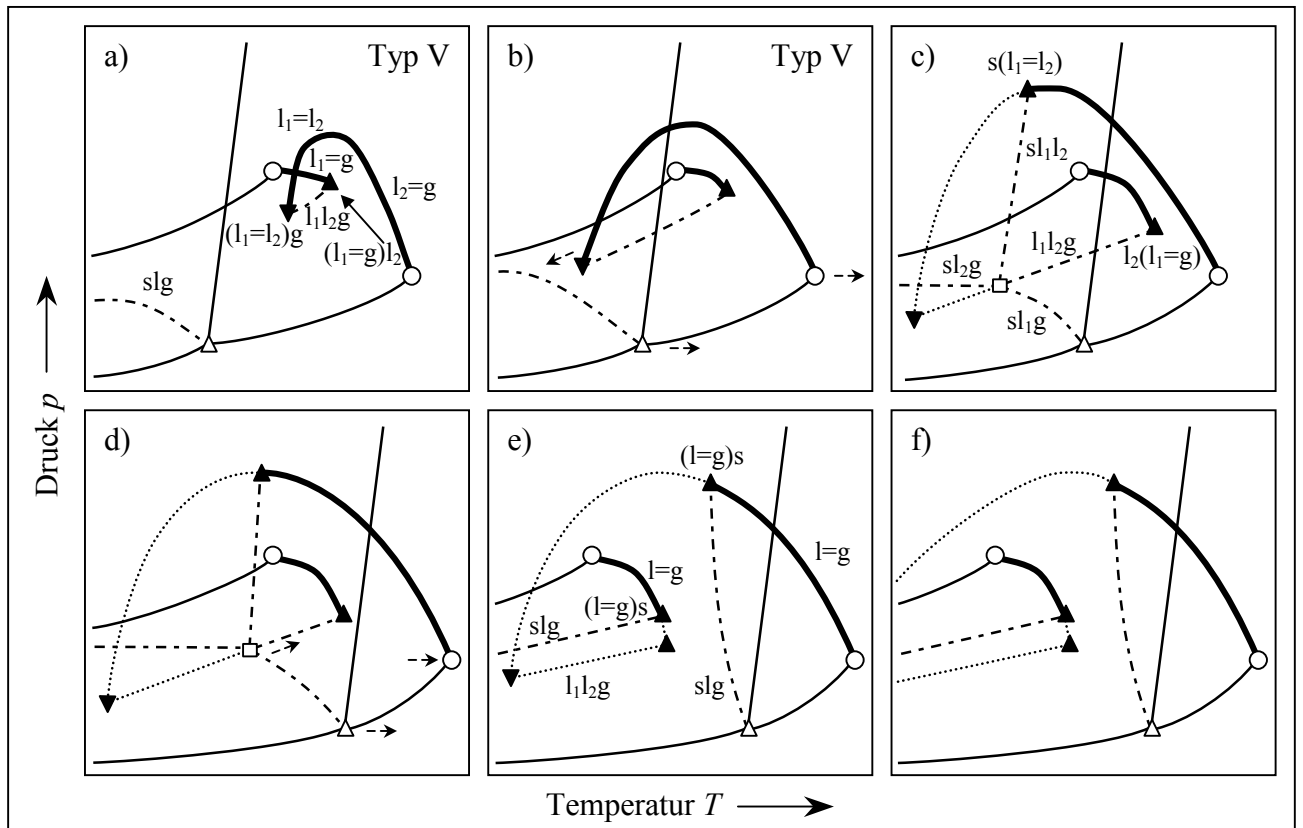


Abb. 13: Verschiedene Modifikationen des Typ V-Phasenverhaltens, hervorgerufen durch das Auftreten einer festen Phase [73]

In Abb. 13 ist der Übergang vom Typ V über mehrere Zwischentypen zu der Fest-Fluid- p, T -Projektion aus Abb. 10b dargestellt. Der Typ V ist hier unter Berücksichtigung der festen Phase der Komponente B abgebildet. Aus ihm entsteht der Typ I (nicht in Abb. 13 dargestellt) [74], wenn bei zunehmender Ähnlichkeit der Moleküle die $\{l_1l_2g\}$ -Linie immer kleiner wird und sich schließlich die beiden kritischen Endpunkte $\{(l_1=l_2)g\}$ und $\{(l_1=g)l_2\}$ in einem trikritischen Punkt (TCP) $\{l_1=l_2=g\}$ vereinen. Dieser Punkt verbindet die beiden kritischen Linien zu einer einzigen. n -Alkane bis zu einer Kettenlänge von $n = 17$ weisen im Gemisch mit Ethan ein Typ I-Verhalten auf. Die Gemische mit n -Alkanen der Kettenlängen $n = 18-23$ gehören bereits dem abgebildeten Typ V an. Ein binäres Gemisch Ethan + n -Alkan, das einen TCP enthält, existiert nicht [59, 75]. Mit zunehmender Kettenlänge in den Systemen nehmen auch die Temperaturen der Tripel- und der kritischen Punkte zu. Gleichzeitig vergrößert sich das l_1l_2g -Entmischungsgebiet (Abb. 13b). Bei Paraffinen mit $n = 24$ und 25 ist dieser Trend soweit fortgeschritten, daß sich die beiden Dreiphasenlinien $\{l_1l_2g\}$ und $\{slg\}$ schneiden (Abb. 13c). Am Schnittpunkt befindet sich ein Quadrupelpunkt (Q-Punkt) $\{sl_1l_2g\}$, von dem vier Dreiphasenlinien $\{l_1l_2g\}$, $\{sl_1l_2\}$, $\{sl_1g\}$ und $\{sl_2g\}$ ausgehen. Während die $\{sl_1g\}$ -Linie zum Tripelpunkt von B führt, enden $\{l_1l_2g\}$ und $\{sl_1l_2\}$ in den dargestellten UCE. Außerdem sind die metastabilen Fortsätze der $\{l_1l_2g\}$ - und der $\{l_1=l_2\}$ -Linie gepunktet dargestellt. Mit zunehmender Kettenlänge zeigt sich neben den erwähnten Trends der Reinstoffdaten eine Verschiebung des Quadrupelpunktes in Richtung des UCE $\{(l_1=g)l_2\}$ (Abb. 13d). Bei $n = 26$ existiert dem entsprechend kein Q-Punkt mehr (Abb. 13e). Statt dessen erkennt man das Phasenverhalten, das schon in Abb. 10b dargestellt ist. Eine weitergehende Erhöhung der Kettenlänge n bewirkt nur noch Veränderungen im metastabilen Teil der p, T -Projektion (Abb. 13f). Dieses letzte Phasendiagramm kann auch als Derivat vom Typ III unter Berücksichtigung der festen Phase von B verstanden werden [76]. Eine weitergehende Diskussion des Phasenverhaltens binärer Mischungen, welche die Existenz eines zweiten Quadrupelpunktes sowie zusätzlicher flüssig-flüssig Mischungslücken berücksichtigt, findet sich in [77].

2.3.4 Korrelation von Feststofflöslichkeiten in komprimiertem CO_2

Fest-Fluid-Phasengleichgewichte könnten prinzipiell genauso mit Zustandsgleichungen berechnet werden wie Fluid-Phasengleichgewichte [78]. Die Fugazität der festen Phase wird unter der Annahme, daß sich kein CO_2 im Feststoff löst, mit Hilfe der Poynting-Korrektur angesetzt (Gl. (2.38)). Für den Fugazitätskoeffizienten in der fluiden Phase muß man sich für ein Modell entscheiden, entweder das „komprimierte Gas“- oder das „expandierte Flüssigkeitsmodell“, die beide Probleme aufwerfen können [78]. Zur Berechnung kann wieder eine kubische Zustandsgleichung verwendet werden, allerdings müssen die Parameter des Feststoffes in der Regel abgeschätzt werden [63], da die kritischen Daten nur selten vorliegen. Andere Zustandsgleichungen (z.B. Perturbed Hard-Sphere-Zustandsgleichungen) umgehen dieses Problem zum Teil, tragen aber der Bildung von Clustern um die aufgelösten Feststoffmoleküle nicht Rechnung. Viele Autoren korrelieren ihre Daten deshalb mit der Dichte der fluiden Phase. Eine wichtige Größe ist in diesem Zusammenhang der Verstärkungsfaktor E :

$$E = \frac{x_i^{CO_2,S} p}{p_i^{*,S}} \quad (2.32)$$

mit $x_i^{CO_2,S}$ als dem Molenbruch des gelösten Feststoffes in der fluiden CO_2 -Phase am Sättigungspunkt beim Druck p und Temperatur T . Über das Verhältnis zwischen dem Partialdruck des gelösten Stoffes im Zähler von (2.32) zu dessen Dampfdruck $p_i^{*,S}$ bei T wird so die Löslichkeit um den großen Einfluß des Dampfdruckes des Reinstoffes korrigiert. Der Verstärkungsfaktor ist damit ein Maß für den Einfluß der Wechselwirkungen zwischen Feststoff und Fluid auf die Löslichkeit. Zur thermodynamischen Herleitung von E siehe [79].

BARTLE et al., 1991 [80] wie auch andere Autoren vorher [70] fanden empirisch folgenden linearen Zusammenhang zwischen Verstärkungsfaktor und Dichte:

$$\ln E = a + b\rho \quad (2.33)$$

mit den temperaturabhängigen Konstanten a und b und der Dichte des komprimierten Gases ρ . Ob die Dichte des reinen Gases oder die der fluiden Mischphase gemeint ist, ist nicht festgelegt. Im allgemeinen setzt man mangels Gemischdaten die Dichte von reinem Kohlendioxid an (Abb. 14a). Da der Dampfdruck der festen Komponente häufig nicht bekannt ist, wird er gegen einem Referenzdruck p_{ref} substituiert. Außerdem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, in die Gleichung (2.33) eine Referenzdichte ρ_{ref} einzuführen. Im folgenden werden Werte von $p_{ref} = 1 \text{ Pa}$ und $\rho_{ref} = 700 \text{ kg/m}^3$ verwendet. Das Ergebnis der Umformungen ist:

$$\begin{aligned} \ln(x_i^{CO_2,S} p / p_{ref}) &= (a + \ln(p_i^{*,S} / p_{ref}) + b\rho_{ref}) + b(\rho - \rho_{ref}) \\ &= A + B(\rho - \rho_{ref}) \quad , \text{ mit } B = b \end{aligned} \quad (2.34)$$

Da die Variable A den Dampfdruck enthält, liefert die Auftragung von A gegen $1/T$ eine Gerade mit der Steigung $-\Delta_s^g H/R$, mit $\Delta_s^g H$ als der Sublimationsenthalpie. BARTLE bestimmte aus den Löslichkeiten von Naphthalin eine Sublimationsenthalpie von 77 kJ/mol [80], während in der Literatur ein Wert von ca. $72,5 \text{ kJ/mol}$ angegeben wird [81]. A wird häufig in eine temperaturunabhängige Variable und einen zu $1/T$ proportionalen Term aufgeteilt [82].

Eine ähnliche Korrelation für den Verstärkungsfaktor des gelösten Stoffes 2 haben HARVEY et al., 1990 [83] ausgehend von der Henry-Konstante h abgeleitet, wobei der Index CO_2 für die fluide, CO_2 -reiche Phase steht.

$$h_2 = \lim_{x_2^{CO_2,S} \rightarrow 0} \left(\frac{f_2}{x_2^{CO_2,S}} \right) \quad (2.35)$$

Da die Bedingung der unendlichen Verdünnung im Falle von endlichen Löslichkeiten nicht erfüllt ist, wird eine effektive Henry-Konstante definiert:

$$h_2^{eff} = \frac{f_2}{x_2^{CO_2,S}} \quad (2.36)$$

Für endliche Konzentration in der Umgebung des kritischen Punktes des Lösungsmittels kann man mit $\rho_{1,c} = \rho_{CO_2,c} = 0,468 \text{ kg/m}^3$ [84, 85] schreiben:

$$T \ln(h_2^{eff} / f_1) = a + b(\rho_1 - \rho_{1,c}) \quad (2.37)$$

Die Fugazität des Feststoffes kann man durch (2.38) ersetzen, wobei der Effekt des Druckes auf die Fugazität durch einen Exponentialterm, den Poynting Faktor, berücksichtigt wird.

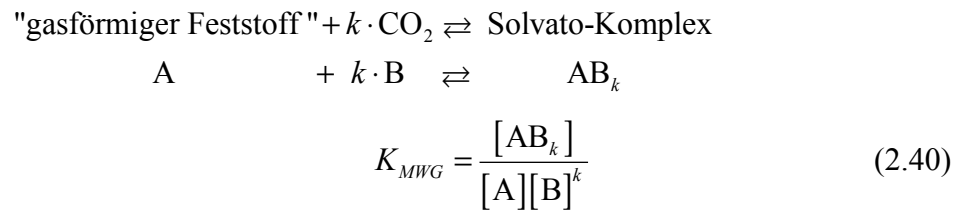
$$f_2 = p_2^{*,S} \varphi_{2,v} \exp\left(\frac{v_2(p - p_2^{*,S})}{RT}\right) \quad (2.38)$$

In den Poynting Faktor ist die Annahme mit eingegangen, daß das Molvolumen des Feststoffes nicht vom Druck abhängt [60], und daß für niedrige Dampfdrücke der Fugazitätskoeffizient des Feststoffes $\varphi_2 = 1$ ist. Aus Gleichung (2.37) ergibt sich durch Ersetzen von h_2^{eff} , f_1 und f_2 sowie durch Einführen von E :

$$\begin{aligned} T \ln E &= -\left[a + b(\rho_1 - \rho_{1,c}) \right] + \frac{v_2(p - p_{2,v}^{*,S})}{R} - T \ln \varphi_1 \\ &= A + B(\rho_1 - \rho_{1,c}) \quad , \text{ mit } B = -b \end{aligned} \quad (2.39)$$

Die Auftragung von $T \cdot \ln E$ gegen ρ liefert nicht nur lineare Funktionen für eine konstante Temperatur, vielmehr liegen nicht selten alle Isothermen eines Stoffsystems auf einer Gerade (Abb. 14b).

Eine weitere Korrelation der Löslichkeit von Feststoffen in überkritischen Fluiden mit der Dichte des Fluids, die zunächst empirisch gefunden wurde [86, 87], erklärt CHRASTIL, 1982 [88] mit der Bildung eines Solvatokomplexes. Er setzt für das Lösungsgleichgewicht das Massenwirkungsgesetz wie folgt an:



Durch Logarithmieren von (2.40) kann man $\ln K_{MWG}$ durch $-\Delta_{sol}^g H / RT$ mit der Solvation-enthalpie $\Delta_{sol}^g H$ des gasförmigen A und $\ln[\text{A}]$ analog durch die Sublimationsenthalpie $\Delta_s^g H$ ersetzen. Umformen der molaren Konzentrationen von $[\text{AB}_k]$ und $[\text{B}]$ in g/l liefert die Löslichkeit S des Feststoffes und die Dichte des Gases ρ_B . Durch Zusammenfassen von Solvatations- und Sublimationsenthalpie zur Lösungsenthalpie $\Delta_s^{sol} H$ erhält man:

$$\begin{aligned} \ln S &= k \ln \rho_B + \left(\frac{\Delta_s^{sol} H}{RT} + a \right) \\ &= B \ln \rho_B + A \end{aligned} \quad (2.41)$$

a steht hierbei für einen Ausdruck, der die Molmassen der Komponenten sowie Integrationskonstanten enthält. Aus der Korrelation ergeben sich allgemein parallel verlaufende, geradlinige Isothermen in dem Diagramm von $\ln S$ gegen $\ln \rho_B$ (Abb. 14c).

Die genannten Korrelationen ähneln sich sehr stark, zumal die Linearität der Löslichkeit mit der Dichte von reinem CO_2 ρ im flüssigen Bereich annähernd der mit $\ln \rho$ entspricht. Auch die Gleichungen von HARVEY und BARTLE unterscheiden sich hauptsächlich in der Größe, die letztendlich berechnet wird, $(x_i^{CO_2,S} p) / p_{ref}$, E oder S bei CHRASTIL. Durch die Abbildung aller Isothermen auf einer Geraden, kann die Korrelation von HARVEY als Überprüfung der gemessenen Löslichkeiten verwendet werden, wenn die Dampfdrücke bekannt sind. Wenn dagegen keine Dampfdruckdaten vorhanden sind, eignet sich die Beziehung von BARTLE zur Bestimmung der Lösungsenthalpie. CHRASTILS Korrelation erlaubt eine leicht verständliche Auftragung der Löslichkeit gegen die Dichte in einem doppeltlogarithmischen Diagramm. In Abb. 14 sind für das einfache System Naphthalin und CO_2 die Grenzen der Interpretation der Ausgleichsfunktionen zu erkennen. Da die Interpolationsgeraden in Abb. 14a schon weit-

gehend aufeinander liegen, führt die Einführung der Temperatur in Abb. 14b zu einem größeren Abstand zwischen den Isothermen. Ebenso weisen die Isothermen in Abb. 14c zwar ähnliche Steigungen auf, aber sie sind nicht parallel. Man erkennt deutlich den Trend einer mit der Temperatur zunehmenden Steigung.

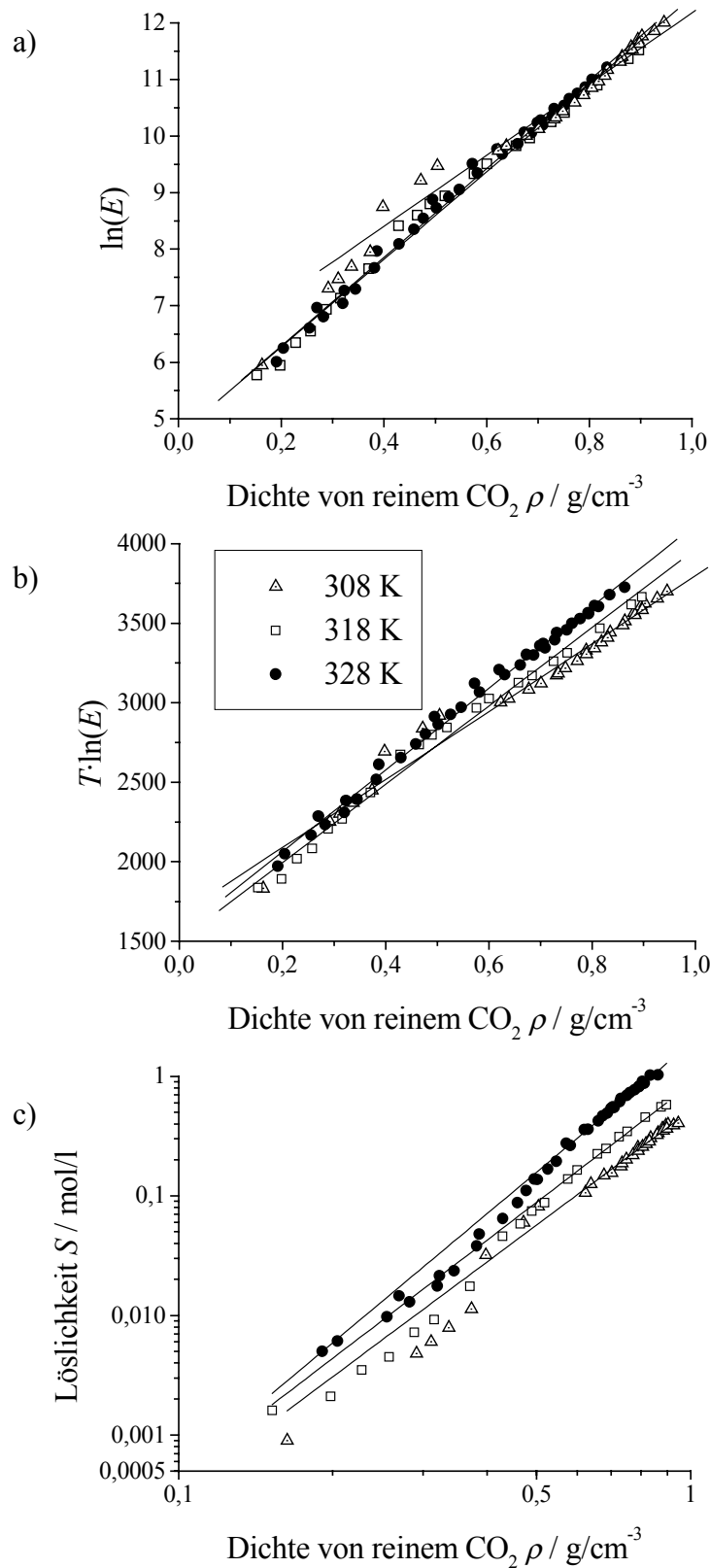


Abb. 14: Darstellung der möglichen Interpolationen a) nach BARTLE [80], b) nach HARVEY [83] und c) nach CHRASIL [88] für Naphthalin [67, 68, 70]

2.3.5 Einfluß der Fluorierung auf die Löslichkeit von Feststoffen

Aus den bisherigen Darstellungen wird die große Bedeutung der Molekülgröße und der Wechselwirkungen zwischen verschiedenartigen Molekülen für die Löslichkeit von Feststoffen in CO₂ klar. Sowohl für die Extraktion von Schwermetallen mit überkritischem CO₂ als auch für die Durchführung homogener katalysierter Reaktionen in überkritischem CO₂ werden Liganden und Komplexe benötigt, die eine ausreichend hohe Löslichkeit in komprimiertem Kohlendioxid aufweisen. Neben dem Zusatz eines Cosolvens oder von Tensiden kann über die Struktur des Liganden dessen Löslichkeit beeinflusst werden. Obwohl einige Zusammenhänge zwischen Struktur und Löslichkeit von Liganden und Komplexen im Rahmen der Extraktion bekannt sind [15, 16, 17], existieren für reaktive Systeme häufig nur qualitative Aussagen zur Löslichkeit [89]. Gerade für die in der Lacton-Synthese (Kapitel 2.1.3) interessante Stoffgruppe der Phosphine gibt es einen Bedarf an gemessenen Gleichgewichtsdaten in CO₂ [29].

In Kapitel 2.3.4 wurde auf die Bedeutung des Dampfdruckes für die Feststoffkonzentration in der Fluidphase eingegangen. Da kleinere, leichtere Moleküle im allgemeinen höhere Dampfdrücke aufweisen als größere und schwerere, ist deren Löslichkeit in komprimierten Gasen auch höher. Ein Beispiel ist das Trimethylphosphin P(CH₃)₃ [90]. Fluorierung führt bei sonst gleicher Struktur zu dramatischen Steigerungen der Löslichkeit. Ganz allgemein ist darum die Löslichkeit von freien Liganden wie auch von Komplexen in fluorierten Systemen am größten und außerdem bei aliphatisch substituierten Liganden besser als bei phenylsubstituierten Liganden [15, 16, 17]. Dies macht man sich durch Anhängen einer CO₂-philen Kette, einem sog. „ponytail“, zu Nutze, z.B. auch als Substituent an einem Arylring. Diese Kette kann ein Polyfluoroalkan, ein Fluoroether oder ein Silicon sein [91, 92]. Bei fluorierten Alkylketten werden häufig zwei Methylen-Gruppen zwischen der Kette und dem Zentralatom eingefügt, um als Abstandhalter („spacer“) den Elektronenzug am Zentrum zu vermindern, wie z.B. bei R₂PCH₂CH₂PR₂ mit R=[C₆H₄(CH₂)₂(CF₂)₆F] [93] oder P[(CH₂)₂(CF₂)₆F]_nPh_{3-n} mit n = 1, 2 [94]. Allerdings können auch Phosphinsysteme mit vergleichsweise hohem Elektronenzug für die Katalyse in CO₂ interessant sein: P(C₆F₅)₃ und P[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₃ [95] oder P[4-(CF₃)C₆H₄]₃ [96].

Der Grund für den großen Einfluß der Fluorierung auf Phasengleichgewichte ist noch Gegenstand der Diskussion [28]. So zeigt eine Betrachtung der Wechselwirkungen [97], daß diese zwischen CO₂ und gelöster Substanz (Quadrupol-Dipol-Anziehung) größer sein muß als zwischen CO₂-Molekülen (Quadrupol-Quadrupol) bzw. Molekülen der aufzulösenden Substanz untereinander. Diese Kräfte in der Substanz selbst spiegeln sich u.a. in den kritischen Daten, im Schmelzpunkt und im Dampfdruck wieder. So wurde für perfluorierte Alkohole die erhöhte Löslichkeit in CO₂ als eine Folge der niedrigeren H-Brückenbindungsenergien im Vergleich zu den unfluorierten Alkoholen angesehen [98]. Zudem sollte die abstoßende Natur der Fluoratome die Wechselwirkungen zwischen fluorierten Molekülen schwächen und dadurch die Löslichkeit in einem Fluid mit niedriger relativer Dielektrizitätskonstante, wie CO₂, erhöhen. Häufiger wird aber eine spezielle Wechselwirkung zwischen dem elektronenreichen Fluor in C-F Bindungen und dem relativ elektronenarmen CO₂-Molekül vermutet [99]. So wurde bei NMR Messungen der Einfluß von Temperatur und Dichte des CO₂ auf die chemische Verschiebung von ¹H und ¹³F in fluorierten und unfluorierten Kohlenwasserstoffen untersucht [100]. Die Ergebnisse sprechen für eine spezifische Anziehung zwischen Fluor Atomen und CO₂. Auch IR-Untersuchungen geben Hinweis auf eine elektrostatische Kraft zwischen CO₂ und dem C-F Dipol [101].

2.4 VERTEILUNGSGLEICHGEWICHTE

2.4.1 Nernst'sches Verteilungsgesetz, Bildung von Assoziaten

Ein System bestehe aus drei Komponenten in zwei Phasen *I* und *II*. In beiden Phasen sei die Komponente *i* gelöst. Für sehr kleine Konzentrationen von *i* gilt

$$f_i^I = h_i^I \cdot x_i^I, \quad f_i^{II} = h_i^{II} \cdot x_i^{II} \quad (2.42)$$

h_i ist die Henry-Konstante des Stoffes *i*, x_i sein Molenbruch im jeweiligen Teil des Systems. Befindet sich das System im Gleichgewicht, so erhält man durch Gleichsetzen der Fugazitäten

$$K_x = \frac{x_i^I}{x_i^{II}} = \frac{h_i^{II}}{h_i^I} \quad (2.43)$$

Gleichung (2.43) heißt Nernst'sches Verteilungsgesetz. K_x ist der aus den Molenbrüchen bestimmte Verteilungskoeffizient des betrachteten Stoffes *i*. Er ist abhängig von Druck, Temperatur und den Lösungsmitteln in *I* und *II*. Das Nernst'sche Verteilungsgesetz ist die thermodynamische Definition des Verteilungskoeffizienten [79]. Wenn die Molenbrüche von *i* klein sind, gilt näherungsweise

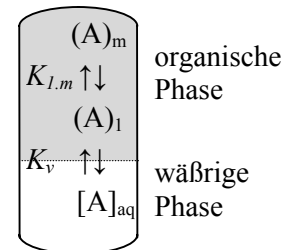
$$K_c = \frac{c_i^I}{c_i^{II}} \approx \frac{\rho^I x_i^I}{\rho^{II} x_i^{II}} = \frac{\rho^I}{\rho^{II}} \cdot K_x \quad (2.44)$$

wobei ρ für die Dichte der jeweiligen Phase steht und c für die Konzentration. K_c ist in der Regel von der Stoffkonzentration bis zu einer bestimmten Stoffmenge unabhängig. So geben HERZ und STANNER, 1927 [102] an, daß der Verteilungskoeffizient von Phenol zwischen Wasser und Benzol konstant ist, wenn „nur Konzentrationen angewendet werden, wo die Molmengen pro je 1 Liter beider Phasen zusammen nicht etwa 0,4 übersteigen“.

Oft kann sich der Stoff *i* bzw. A, z.B. Alkohole oder Carbonsäuren, in einer der beiden Phasen selbst zu größeren Einheiten assoziieren. Im Falle dieses 1-m-Modells lassen sich die Gleichgewichte durch folgende Ansätze beschreiben:

$$K_v = \frac{c_{A_1}^{org.}}{c_A^{H_2O}} \quad (2.45)$$

$$K_{1,m} = \frac{c_{A_m}^{org.}}{(c_{A_1}^{org.})^m} \quad (2.46)$$



Für die Gesamtkonzentration von A in der organischen Phase $c_{A,ges.}^{org.}$ gilt:

$$\begin{aligned} c_{A,ges.}^{org.} &= c_{A_1}^{org.} + m \cdot c_{A_m}^{org.} \\ &= c_{A_1}^{org.} + m \cdot K_{1,m} (c_{A_1}^{org.})^m \end{aligned} \quad (2.47)$$

Die Division durch $c_A^{H_2O}$ und Ersetzen von $c_{A_1}^{org.}$ mit Gl.(2.45) ergibt:

$$K_C = \frac{c_{A,ges.}^{org.}}{c_A^{H_2O}} = K_v + m \cdot K_{1,m} K_v^m (c_A^{H_2O})^{m-1} \quad (2.48)$$

So läßt sich beispielsweise die Verteilung von Benzoesäure zwischen Benzol und Wasser durch die Annahme eines Dimerisierungs-Gleichgewichts in der Benzolphase ($m=2$) erklären. Die Auftragung der K_c -Werte gegen die Konzentration der Benzoesäure in der wäßrigen Phase $c_A^{H_2O}$ liefert eine Gerade [79].

2.4.2 Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Kohlendioxid

Der Verteilungskoeffizient für Nichtelektrolyte zwischen Wasser und überkritischem Kohlendioxid läßt sich in erster Näherung als Verhältnis der Löslichkeiten beschreiben:

$$K \approx \frac{S_i^{CO_2}}{S_i^{H_2O}} \quad (2.49)$$

So zeigen die Verteilungskoeffizienten von Phenol zwischen Wasser und CO_2 [7] gute Übereinstimmung mit dem Verhältnis aus den Löslichkeiten von Phenol [103], bzw. einem Phenol- CO_2 -Clathrat [104], in überkritischem Kohlendioxid und dessen Löslichkeit in Wasser bei Normaldruck (bei $20^\circ C$: $S^{H_2O} = 90 \text{ g/l}$) [8]. Außerdem bleibt der Verteilungskoeffizient bis zu Molenbrüchen von Phenol $x_{phenol} = 0,02$ in den Phasen konstant. Da der Einfluß des Druckes auf die Löslichkeit in der wäßrigen Phase unter diesen Bedingungen vernachlässigt werden kann [105], wird die Verteilung hauptsächlich durch die Eigenschaften des überkritischen Fluids bestimmt. Dies wird durch $K_x(p)$ bestätigt, welches den gleichen Kurvenverlauf wie die Löslichkeitsisothermen im binären System Phenol- CO_2 zeigt (Abb. 15) [103, 106].

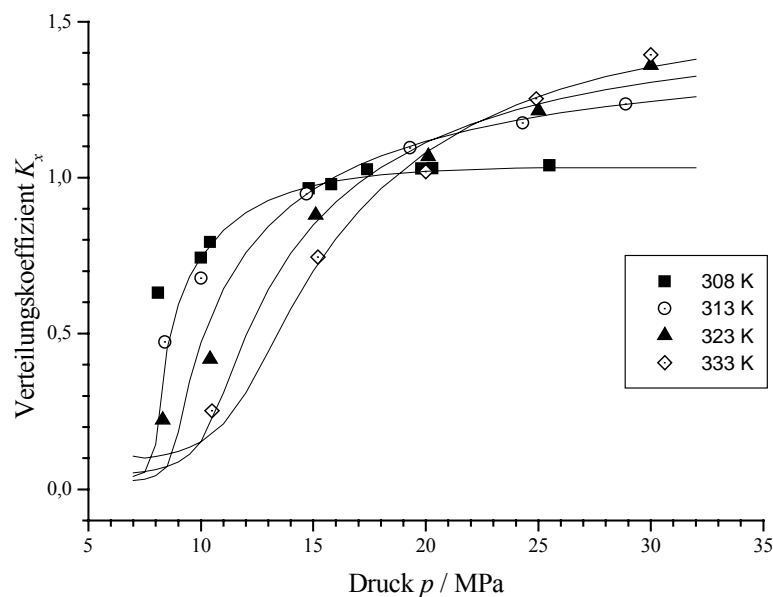


Abb. 15: Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Kohlendioxid in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [107]

K_c nimmt mit dem Druck zu, da in gleicher Weise das Lösungsvermögen mit der Dichte ansteigt. Bei Drücken und Temperaturen in der Nähe des UCE von Phenol + CO_2 , unweit des kritischen Punktes von reinem Kohlendioxid, werden analog zu den $\rho(p)$ -Isothermen und der Löslichkeit die größten Änderungen beobachtet. Bei höheren Drücken kreuzen sich die Isothermen. Während mit zunehmender Temperatur die Dichte und damit die Löslichkeit in CO_2 abnimmt, nimmt der Dampfdruck von Phenol zu. Diese beiden Effekte wirken entgegengesetzt und können zu einem Minimum in der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten führen. Daraus resultieren die beobachteten Überkreuzungen der Isothermen. Ein Vergleich mehrerer publizierter Verteilungsdaten für Phenol findet sich bei [107]. Das Phasenverhalten von Phenol-Wasser- CO_2 bei hohen Temperaturen wird in [108] beschrieben.

2.4.3 Einflüsse von Salzen

2.4.3.1 Änderung der Aktivität, Setschenow-Gleichung

In einem System aus zwei Phasen und beliebig vielen Komponenten, das sich im Gleichgewicht befindet, ist das chemische Potential eines Stoffes :

$$\mu_N^I = \mu_N^{II} \quad (2.50)$$

wobei μ_N^I das chemische Potential eines Nichtelektrolyten N in der wäßrigen Phase ist und μ_N^{II} das chemische Potential des selben Nichtelektrolyten in der organischen Phase, mit

$$\begin{aligned} \mu_N^I &= \mu_N^{I,0} + RT \ln a_N^I \\ \mu_N^{II} &= \mu_N^{II,0} + RT \ln a_N^{II} \end{aligned} \quad (2.51)$$

Dabei ist a_N die Aktivität des Nichtelektrolyten in der jeweiligen Phase. Aus

$$a_N = \gamma_N \cdot x_N \quad (2.52)$$

mit dem Aktivitätskoeffizienten γ und dem Molenbruch x folgt, daß die Zugabe von Salz über den Aktivitätskoeffizienten Einfluß auf die Konzentration des Nichtelektrolyten nimmt. Bei gleichbleibender Aktivität des Nichtelektrolyten in der wäßrigen Phase ist die Veränderung des Aktivitätskoeffizienten durch Salzzugabe gleich γ_N/γ_N^0 wobei γ_N den Zustand in der Elektrolytlösung, γ_N^0 den Referenzzustand in reinem Wasser beschreibt. 1889 fand SETSCHENOW [109] den folgenden, nach ihm benannten empirischen Zusammenhang :

$$\log \frac{\gamma_N}{\gamma_N^0} = k_S \cdot c_S \quad (2.53)$$

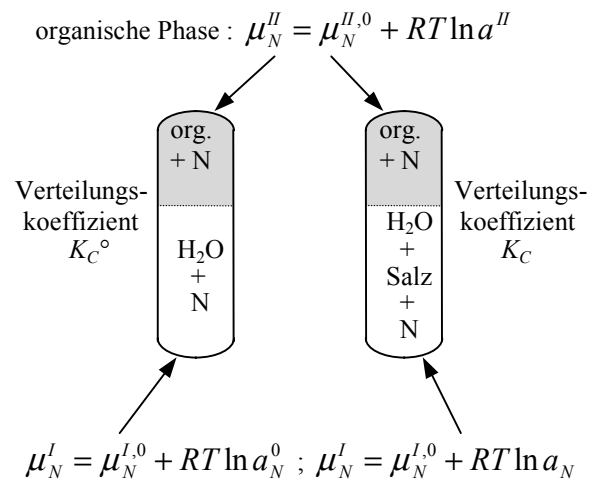
mit

$$k_S = \lim_{c_S \rightarrow 0} \frac{d \log \gamma_N / \gamma_N^0}{d c_S} \quad (2.54)$$

c_S ist die Konzentration des Salzes, k_S ist die Setschenow-Konstante. Sie gibt den spezifischen Einfluß eines bestimmten Salzes auf die Verteilung eines bestimmten Nichtelektrolyten an, abhängig von Temperatur und Druck aber unabhängig von der Art der organischen Phase. Im Falle einer Zunahme von γ_N mit c_S nimmt k_S positive Werte an und man spricht von einem Aussalzeffekt. Ist k_S dagegen negativ, d.h. die Konzentration eines Nichtelektrolyten wird durch die Zugabe von Salz in der wäßrigen Phase erhöht, spricht man von einem Einsalzeffekt. Dies ist z.B. bei Salzen mit großen Ionen, wie Kaliumrhodanid oder Tetraalkylammoniumsalzen [110, 111], der Fall. Die Einheit der Setschenow-Konstante lehnt sich an die Einheit der Salzkonzentration an, also in der Regel [l/mol] oder [kg/mol]. Mit ihrer Hilfe lassen sich Löslichkeiten und Verteilungskoeffizienten vorhersagen.

2.4.3.2 Möglichkeiten zur experimentellen Bestimmung der Setschenow-Konstante

Die Änderung des Aktivitätskoeffizienten läßt sich durch einen Vergleich der Verteilungskoeffizienten K des Nichtelektrolyten zwischen einer organischen Phase und reinem Wasser bzw. Salzlösungen bestimmen [112]. Da das chemische Potential des Nichtelektrolyten in beiden Experimenten gleich groß ist, wenn seine Konzentration und damit sein chemisches Potential in der organischen Phase jeweils gleich groß ist, lassen sich die Aktivitäten der wäßrigen Lösungen gleichsetzen. Die organische Phase dient also als Referenzphase.



Mit Gleichung (2.44) folgt

$$\frac{\gamma_N}{\gamma_N^0} = \frac{c_N^{0,I}}{c_N^I} = \frac{K_c \cdot c_N^{0,II}}{K_c^0 \cdot c_N^{II}} = \frac{K_c}{K_c^0} \quad (2.55)$$

und damit

$$\log \frac{K_c}{K_c^0} = k_s \cdot c_s \quad (2.56)$$

Die Setschenow-Konstante läßt sich außer über Verteilungskoeffizienten auch mit Hilfe von Löslichkeits- oder Dampfdruckmessungen bestimmen [112]. Die Vorteile der Verteilungsmethode sind die leichte Durchführbarkeit und hohe Genauigkeit der Experimente sowie die geringe Konzentration des Nichtelektrolyten. Problematisch dagegen ist die Tatsache, daß sich sowohl Wasser als auch Salz in der organischen Referenzphase lösen können.

Erste derartige Experimente unter hohem Druck zwischen Wasser und CO₂ wurden mit Phenol durchgeführt [113, 114].

2.4.3.3 Berechnung der Setschenow-Konstante

Zur Berechnung von k_s wurden einige Theorien aufgestellt: die elektrostatische Theorie von DEBYE und MCAULAY [115] und darauf aufbauend die Theorie von CONWAY, DESNOYERS und SMITH [116], die thermodynamische Internal Pressure Theory [112] sowie die Scaled Particle Theory [117], die der statistischen Thermodynamik entspringt.

Eine interessantes Modell zur Beschreibung von k_s ist das Surface Tension Model (STM).

Die Änderung des Aktivitätskoeffizienten durch Salzzugabe (2.51) führt zu einer Änderung des chemischen Potentials [118] in Höhe von

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{x_N^0}{x_N} = 2,303 \cdot RT \log \frac{\gamma_N}{\gamma_N^0} \quad (2.57)$$

Dem steht die Arbeit gegenüber, die notwendig ist, um ein Mol Nichtelektrolyt bei konstanter Konzentration aus Wasser in die Salzlösung zu transportieren [112]. Diese wird berechnet als die Arbeit zur Bildung von einem Mol Lösungsmittelkäfige mit dem Volumen v_N^∞/N_A , mit v_N^∞ als partiellem Molvolumen des Nichtelektrolytes bei unendlicher Verdünnung:

$$\Delta\mu = N_A \cdot \Omega \cdot \Delta\sigma \quad (2.58)$$

Ω ist dabei die Oberfläche des Molekularkäfigs und $\Delta\sigma$ die Änderung der Grenzflächenspannung durch die Zugabe von Salz. Gl.(2.58) setzt voraus, daß Grenzflächenspannung an der Käfigwand genau so groß ist wie die makroskopische Grenzflächenspannung und daß keine Wechselwirkungen zwischen dem Molekül im Inneren des Käfigs mit der Umgebung bestehen. Mit Gl.(2.53) ergibt sich für eine Salzkonzentration $c_S = 1 \text{ mol/l}$ [119]

$$k_S = \frac{N_A \cdot \Omega \cdot \Delta\sigma_{(c_S=1\text{mol/l})}}{2,303 \cdot RT} \quad (2.59)$$

Ω wird aus dem Molvolumen des reinen Nichtelektrolyten $V_{N,m}$ unter der Annahme einer dichtesten Kugelpackung berechnet nach:

$$\Omega = \pi^{\frac{1}{3}} \left(\frac{4,44 \cdot V_{N,m}}{N_A} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.60)$$

Unter Verwendung von Gl.(2.59) kann mit Hilfe einer Gruppenbeitragsmethode der k_S -Wert von n-Alkanolen berechnet werden:

$$k_S = \frac{N_A}{2,303 \cdot RT} (\Omega_c \Delta\sigma_c + \Omega_h \Delta\sigma_h) \quad (2.61)$$

Der Index c steht dabei für die Kohlenwasserstoffgruppe, h für die Hydroxylgruppe. Ω wird anteilig aus der Größe der beiden Gruppen berechnet, $\Delta\sigma$ wird aus Messungen der Grenzflächenspannung in den Systemen n-Decan/Wasser und n-Decanol/Wasser übernommen.

2.4.4 Bedeutung des Verteilungskoeffizienten für die Extraktion

Nachdem man sich für die Extraktion entschieden hat, stellt sich in der Praxis im Rahmen eines Trennproblems entweder die Frage, ob eine ausreichende Trennung eines Stoffgemisches in einer vorhandenen Extraktionskolonne erreicht werden kann oder die, nach der Höhe einer zu errichtenden Kolonne, in welcher eine ausreichende Trennung erzielt wird [120]. Die Lösung dieses Problems kann in drei Teilen erfolgen:

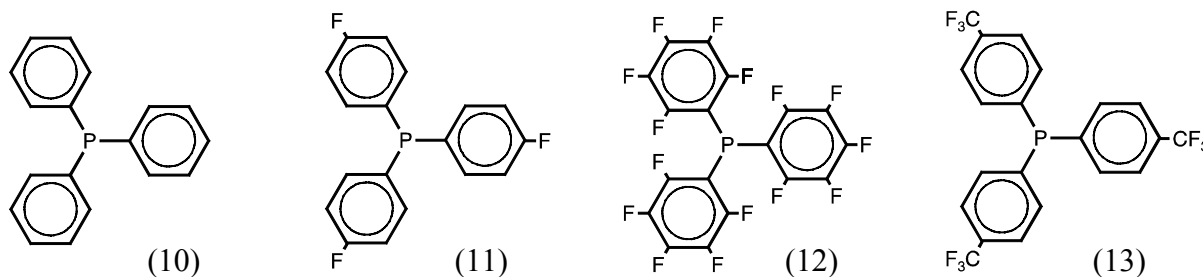
- 1.) Aus der Bestimmung des Phasengleichgewichts ergibt sich die Zahl der theoretischen Böden ($NTS = \text{number of theoretical stages}$). Diese ist eine charakteristische Größe für eine bestimmte Kolonne (z.B. Füllkörperkolonne).
- 2.) Aus der Art und der Effizienz des Stoffaustausches in der Kolonne bestimmt sich die Höhe eines theoretischen Bodens ($HETS = \text{height equivalent of a theoretical stage}$).
- 3.) Die Kapazität der Kolonne muß im Hinblick auf den Durchsatz festgelegt werden.

Die Zahl der theoretischen Böden (NTS) und die benötigte Menge des Extraktionsmittels zum Erreichen einer bestimmten Trennung hängt vom Verteilungskoeffizient und von den eingesetzten Stoffströmen ab [44]. Da der Verteilungskoeffizient mit Druck, Temperatur und der Zusammensetzung der Phasen variieren kann, ist die genaue Kenntnis dieser Abhängigkeiten für die korrekte Auslegung einer Extraktionskolonne unerlässlich. Unter Berücksichtigung des Stofftransportes ergibt sich die Höhe der Kolonne als Produkt von $NTS \cdot HETS$. Der gewählte Durchmesser der Kolonne bestimmt deren Kapazität. Hier spielen hydrodynamisches Verhalten, das Füllmaterial bzw. die Innenausstattung und die Höhe der Stoffströme eine große Rolle.

3 AUFGABENSTELLUNG

In [107] war das Verteilungsverhalten mehrerer organischer Verbindungen zwischen Wasser und Kohlendioxid bei verschiedenen Drücken und Temperaturen gemessen worden und sollte mit den Löslichkeiten der jeweiligen Verbindungen in CO_2 verglichen werden. Nachdem in der Einfluß von Salzen, z.B. von Natriumchlorid, auf die Verteilung von Phenol zwischen 7 und 30 MPa bei 313 K untersucht worden war [113], sollten die Verteilungsmessungen im Hinblick auf Salze, die einen Einsalzeffekt bewirken, fortgesetzt werden. Zu diesem Zweck wurde die Setschenow-Konstante unter Zugabe von bis zu 2 mol/l Tetramethylammoniumbromid $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ für Phenol zwischen Wasser und CO_2 in Abhängigkeit vom Druck bei 313 K bestimmt werden. In der Literatur finden sich nur wenige Experimente, in welchen die Temperaturabhängigkeit der Setschenow-Konstanten berücksichtigt ist. Die meisten Daten wurden bei Raumtemperatur ermittelt [112]. Um einen Vergleich der Hochdruck- mit Atmosphärendruckdaten zu ermöglichen, wurden für Phenol und Natriumchlorid Setschenow-Konstanten zwischen Wasser und Cyclohexan von 293 bis 333 K bei Atmosphärendruck gemessen.

Die Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens potentiell reaktiver Systeme in überkritischem Kohlendioxid erfolgte im Hinblick auf die Vorbereitung einer Laboranlage zur Synthese des ungesättigten δ -Lactons (2) (siehe 2.1.3) aus CO_2 und 1,3-Butadien. Die Stoffauswahl sollte dabei so getroffen werden, daß über den Vergleich der untersuchten Systeme mehr über die Wechselwirkungen zwischen organischen Molekülen und CO_2 zu erfahren wäre. Im Rahmen dieser Aufgabe sollten die Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte von 1,3-Butadien bzw. 1-Butin und CO_2 untersucht und aufbauend auf [64] berechnet werden. Zum Test der einzusetzenden Apparatur konnte das in der Literatur gut bekannte Standardsystem n-Butan und CO_2 dienen (siehe Kapitel 2.3.1). Zusammen mit den Literaturdaten von Gemischen anderer, ungesättigter C_4 -Verbindungen mit CO_2 ermöglichten die neuen Messungen einen Hinweis auf den Einfluß der Doppel- und Dreifachbindungen auf die Phasengleichgewichte. Da sowohl für die in situ-Bildung als auch für die Löslichkeit des Palladium-Katalysators (Kapitel 2.1.3) die gute Löslichkeit der betreffenden Phosphin-Liganden eine wichtige Voraussetzung ist, sollten die Löslichkeiten der potentiellen Komplexliganden Triphenylphosphin (10), Tris(para-fluorophenyl)phosphin (11), Tris(pentafluor)phenylphosphin (12) und Tris(para-trifluoromethylphenyl)phosphin (13) bestimmt werden. Die Stoffauswahl orientierte sich an der leichten kommerziellen Erhältlichkeit, an dem Stellenwert für die Synthese in CO_2 (2.3.5) sowie daran, einen zunehmenden Fluorierungsgrad bei gleichbleibender Grundstruktur der Moleküle vorliegen zu haben. Durch die Ermittlung der Verstärkungsfaktoren E (2.32) in Abhängigkeit von Druck und Temperatur könnte eine Änderung der Wechselwirkungen zwischen CO_2 und Phosphin bei verschiedenen Fluorierungsgraden festgestellt werden.



4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 PRAKTISCHE UMSETZUNG

4.1.1 *Meßmethode*

Die Messungen der Phasengleichgewichte erfolgten analytisch nach einem statischen Meßprinzip. In einer druckfesten Zelle wurde ein Gleichgewichtszustand zwischen den interessierenden Substanzen eingestellt und aus den einzelnen Phasen Proben entnommen, die nach geeigneten Methoden untersucht wurden. Das hatte den Vorteil, daß die eingesetzte Substrat- und Gasmenge nicht bekannt sein mußte und mit einer Zellenfüllung über einen großen Zustandsbereich gemessen werden konnte. Außerdem konnten auch Systeme mit mehr als zwei Komponenten untersucht werden. Nachteilig war dagegen, daß die Probennahme z.T. recht aufwendig gestaltet werden mußte.

Das Volumen der Zellen wurde möglichst groß gegenüber dem der Probe gehalten, damit im Moment der Entnahme einer Probe keine hohen Drucksenkungen und Störungen des Gleichgewichts auftraten. Da große Zellenvolumen aber teure Autoklavenkonstruktionen erfordern um eine gleichmäßige Temperaturverteilung in der Zelle zu gewährleisten, wurden kleine Proben entnommen, die ihrerseits wiederum hohe Anforderungen an die Analyse stellten.

Die Schwächen der analytischen Methode lagen vor allem in der Messung des kritischen Bereiches. Bei Messungen in der Nähe der kritischen Punkte eines Gemisches wird in der Literatur eher auf die synthetische Methode zurückgegriffen, bei der die Zusammensetzung der eingefüllten Komponenten genau bekannt ist und die Gleichgewichtslage durch Änderung von Druck und Temperatur so lange geändert wird bis eine Auflösung der Phasengrenze erfolgt. Der Phasenübergang wurde visuell durch Sichtfenster bestimmt.

4.1.1.1 Apparatur zur Messung von Verteilungsgleichgewichten bei Atmosphärendruck

Zur Messung von Verteilungsgleichgewichten bei Atmosphärendruck diente ein doppelwandiges, zylindrisches Planflanschgefäß (250 ml). Auf den Planflanschdeckel (Schott) waren Saugrohr und Rotationsverteiler mit Magnet und Drehpunktnippel (Normag) eines Ludwig Rotations-Perforators zur Flüssig-Flüssig-Extraktion adaptiert. Deckel und Gefäß waren mit einem Schnellverschluß verbunden und mittels eines Silikon O-Ringes gedichtet. Die wäßrige Phenollösung und die organische Phase wurden über den Deckel bis maximal zum Ende der Doppelwand eingefüllt und mit Hilfe eines Thermostaten (Haake K15) über die Doppelwand auf $\pm 0,1$ °C temperiert. Mit einem Magnetrührer wurde der Rotationsverteiler angetrieben und die weniger dichte, organische Phase in feinen Tröpfchen durch die wäßrige Phase geleitet. Nach 10 Minuten Mischen und Separation der Phasen erfolgte die Probennahme durch den Hahn an der Unterseite des Gefäßes sowie mit Hilfe einer Spritze durch den Deckel. Um eventuell gebildete Emulsionen zu trennen, wurden die Proben vor der Analyse zentrifugiert. Die Konzentration an Phenol in der wäßrigen Phase wurde mittels UV-VIS-Spektrometer (Shimadzu UV-160 A) und die in der organischen Phase mit GC (HP Series 2 5890) und vorangegangener SPME (Solid Phase Micro Extraction) bestimmt.

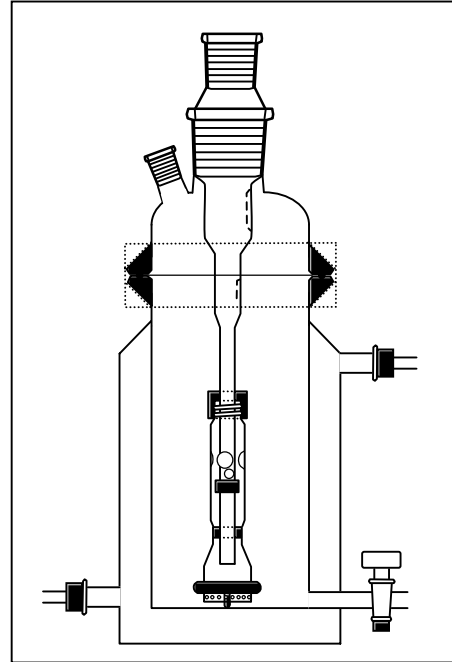


Abb. 16: Apparatur zur Messung von Verteilungsgleichgewichten bei Atmosphärendruck

4.1.1.2 Apparatur zur Messung von Verteilungsgleichgewichten unter hohen Drücken

Die Messungen wurden an der bereits in [107] verwendeten Apparatur durchgeführt (Abb. 17): Das Kernstück der Anlage war ein liegender, zylinderförmiger Autoklav (a) (200 ml). Dieser war an beiden Enden mit Leuko-Saphir-Fenstern (b) verschlossen, so daß der gesamte Innenraum überblickt werden konnte. So war es möglich, z.B. die Bildung einer dritten Phase im System festzustellen. Über das Ventil (c') erfolgte die Beladung mit der wäßrigen Lösung über eine Schlauchpumpe. Kohlendioxid wurde durch eine pneumatische Pumpe über einen Vorratsbehälter (g) bis zum gewünschten Druck in dem Autoklav verdichtet. Zum schnelleren Erreichen des Gleichgewichtes wurde die fluide Phase mit der Zahnradpumpe (e) durch die flüssige Phase geleitet. Mit dem Ventil (c'') konnte die Pumprichtung umgeschaltet werden. Der Leitungsfiter (d) schützte die Kapillaren vor Verstopfungen durch Abrieb in der Pumpe. Der Autoklav sowie die gesamten Rohrleitungen waren in einem Ölbad installiert, dessen Temperatur über den Thermostaten (f) auf $\pm 0,1$ K genau geregelt wurde. Die Temperatur in der Zelle (a) wurde unter Verwendung eines in der Wand eingebauten Widerstandsthermometers PT-100 bestimmt. Die Druckmessung erfolgte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ MPa totvolumenfrei mit einem kalibrierten Druckaufnehmer, dessen Membran mit der inneren Zellenwand bündig abschloß. Über die Ventile (c, c') erfolgte die Probennahme aus den beiden Phasen. Die Probenschleifen konnten wahlweise ein Volumen von 25 μ l bis 1 ml einschließen. Sie wurden zum einen über den Kreislauf der Zahnradpumpe (e) bzw. durch Öffnen des Ventils bei (c') beladen. Je vier Proben aus beiden Phase wurden mit einem UV-VIS-Spektrometer (CADAS 200, Dr. Lange) analysiert. Der Verteilungskoeffizient K_c ergab sich als Verhältnis der Konzentrationen in der CO₂-reichen zur wäßrigen Phase (Gl.(2.44)). Das System wurde nach den Messungen über das 3-Wege-Ventil bei (c) entspannt.

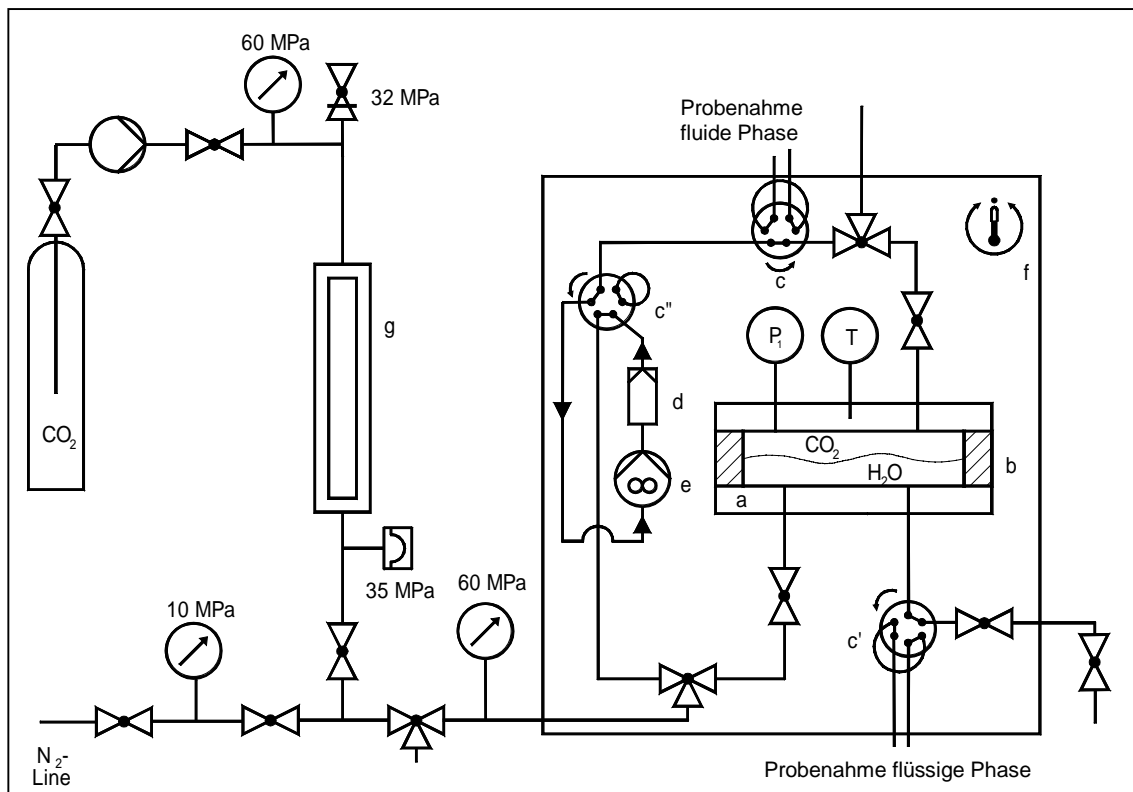


Abb. 17: Apparatur zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten bei hohen Drücken

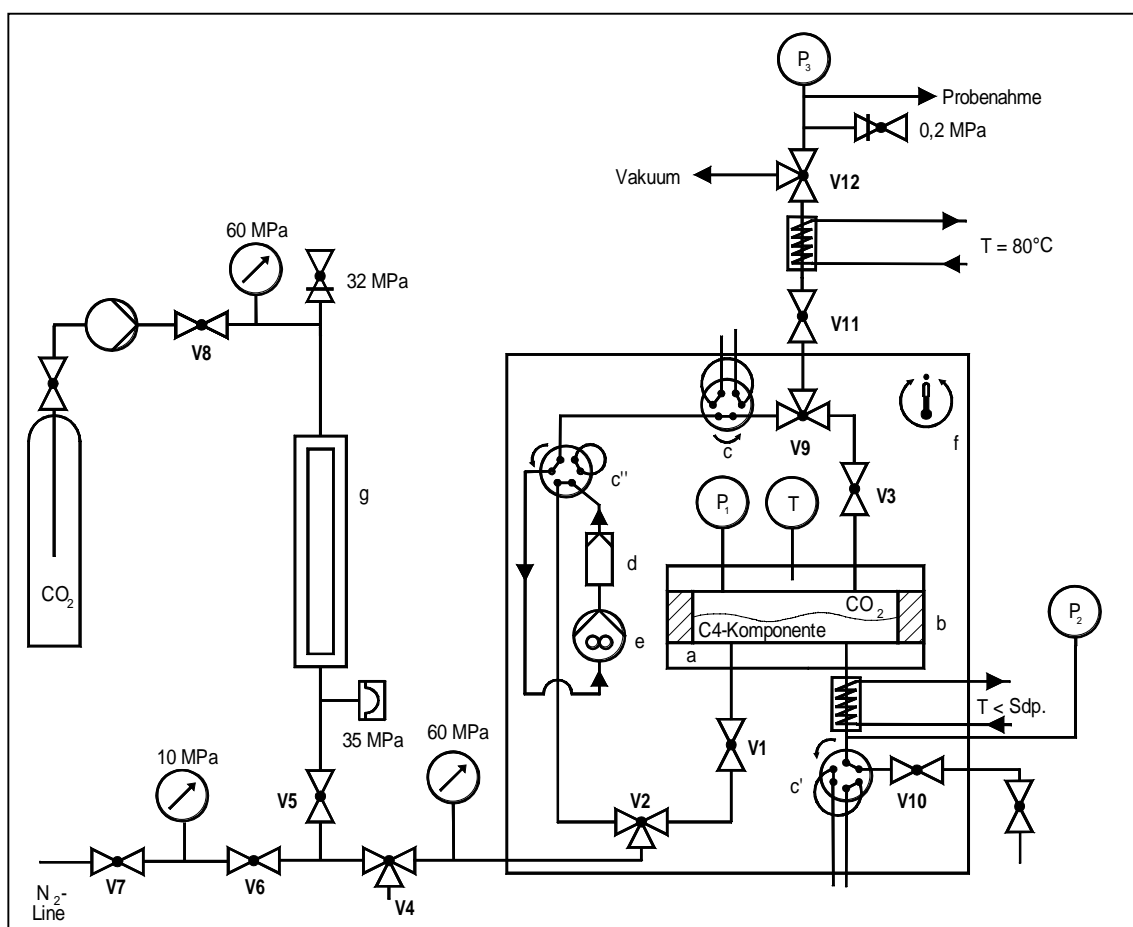


Abb. 18: Apparatur zur Messung von Hochdruck-Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

4.1.1.3 Modifikationen zur Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Bei der Messung der Phasengleichgewichte der binären Mischungen von n-Butan, 1,3-Butadien und 1-Butin mit Kohlendioxid wurde ebenfalls nach der analytischen Methode gearbeitet. Die Probengemische wurden jedoch gravimetrisch oder gaschromatographisch untersucht.

Zur Messung der Phasengleichgewichte von C₄-Kohlenwasserstoffen und Kohlendioxid wurde die Apparatur wie folgt modifiziert (Abb. 18) [121]: Die Zuleitung zwischen V10 und Meßzelle konnte zur Befüllung des Autoklaven mit dem C₄-Kohlenwasserstoff auf -10°C gekühlt werden. Es wurde ein zusätzlicher Druckaufnehmer P₂ (WIKA Tronic Line 891.23.510, Maximaldruck 40 MPa, Anzeigegerät Fa. Dynisco) eingebaut, der zuvor bei Raumtemperatur an einer Druckwaage (Haenni & Cie m.b.H.) kalibriert worden war und einen Fehler von ±0,01 MPa aufwies. Um eine Temperaturkompensation zu vermeiden, befand sich der Druckaufnehmer außerhalb des Ölbad. Die Probennahme erfolgte über das ursprüngliche Ablaßventil V9. Bei GC-Analytik wurde der Inhalt des Autoklaven direkt in eine Gasmaus entspannt und mit einer Sperrflüssigkeit (wäßrige Lösung von ca. 200 g/l NaCl und dem Farbstoff Methylenblau) auf Atmosphärendruck gebracht. Die Zusammensetzung der Probe wurde unmittelbar nach der Probennahme mit einem GC, Typ HP 5880A, mit einer Poropak-Säule (2m Poropak Q) und einem Molsieb (2m 13xMesh 60-80) in einer Säulenschaltung zwischen einem WLD- und einem FID-Detektor bestimmt.

Für die gravimetrische Analyse wurde ein Probenkolben bekannten Volumens (hergestellt aus einem 250 ml Glaskolben mit Teflonschraubstopfen) mittels HV-Flansch leicht abnehmbar an der Probennahme angeschlossen. Das exakte Volumen des Kolbens war durch Auslitern mit Wasser auf 286,780 ± 0,005 ml bestimmt worden. Er konnte mittels einer Vakuumpumpe über das Dreiwegeventil V12 evakuiert und über V11 vorsichtig mit der Probe befüllt werden. Der Weg zwischen V11 und V12, der sich außerhalb des Ölbad befand, war zusätzlich beheizbar. Damit wurde vermieden, daß während der Probennahme die C₄-Kohlenwasserstoffe an den Kapillarwänden adsorbiert werden. Mit einem Widerstandsthermometers PT-100, das in Kontakt mit der Außenwand des Probenkolbens steht, wurde die Temperatur der Gas Mischung im Probenkolben ermittelt. Der Nullpunkt des PT-100 war in Eiswasser überprüft worden. Der Temperaturfehler betrug ± 0,1 K. Der Druckaufnehmer P₃ (externer Drucksensor PDCR, Anzeigegerät: DPI 280962, Fa. Druckmeßtechnik Bad Nauheim) erlaubte die Druckmessung im Probenkolben. Er war von Druckmeßtechnik Bad Nauheim bei 23°C bis 100 kPa kalibriert worden und zeigte einen Fehler ± 0,02 kPa.

Die Wägung des Kolbens erfolgte auf einer Waage (Fa. Sartorius BP 210 S mit einer Auflösung von 0,1 mg.) in einer speziellen Wägebox [121]. Diese ermöglichte es, die Massen der Gasmischungen auf ± 0,4 mg genau zu bestimmen. Die Außenwände der Box waren aus Holz gefertigt, die Frontscheibe aus Plexiglas. Dadurch konnte, im Gegensatz zu einer kompletten Konstruktion aus Plexiglas, statische Aufladung vermieden werden. Die Innenwände der Box waren mit ca. 0,6 cm dicken Teflonplatten ausgekleidet, so daß innerhalb der Box konstante Luftfeuchtigkeit herrschte. Ohne Tefloninnenwände wäre während der Wägung kontinuierlich Luftfeuchtigkeit, die auch an der Kolbenoberfläche adsorbiert war, aus dem Innenraum der Box ins Holz entwichen. Das Kolbengewicht hätte sich dadurch ständig verändert, so daß eine reproduzierbare Wägung unmöglich gewesen wäre. In die Plexiglasfrontscheibe war ein Glove-Boxen-Eingriff mit Schraubdeckel eingearbeitet. Diese Konstruktion hatte den Vorteil, daß im Moment des Öffnens und Schließens der Box kein Luftzug im Inneren entstand. Dadurch war ein störungsfreies Trieren und Wägen möglich. Die Plexiglasfrontscheibe ließ sich abschrauben, so daß auch Einstellungen an der Waage, wie etwa das Ausrichten mit Hilfe der Dosenlibelle, problemlos möglich waren.

4.1.1.4 Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeiten von Feststoffen in CO_2

Zur Messung der Löslichkeit von Feststoffen, die nur in geringen Mengen vorhanden sind, wurde eine neue Apparatur (Abb. 19) mit einer 10 ml großen Sichtzelle (Abb. 20) aufgebaut. Der Autoklav wurde über ein Saphir-Fenster (SITEC, \varnothing 12 mm) (a) an der Oberseite mit Feststoff gefüllt. Durch das Fenster konnte der gesamte Innenraum des Autoklaven mit einer CCD-Kamera, die an ein Endoskop mit Kaltlichtquelle angeschlossen war, beobachtet werden. So konnte die Existenz einer zweiten Phase und deren Aggregatzustand festgestellt werden. Die Unterscheidung zwischen der Anwesenheit von zwei oder mehr fluiden Phasen war allerdings wegen des Einblickes durch die Oberseite der Hochdruckzelle nicht möglich. Kohlendioxid wurde durch eine pneumatische Pumpe (Pickel PM 101) bis zum gewünschten Druck verdichtet. Um die Ablagerung von Feststoff in den Kapillaren zu vermeiden, wurde während einer Meßreihe der Druck meist erhöht und das Kohlendioxid ausgehend vom 3-Wege-Ventil über den langen Kapillarweg durch das 6-Wege-Ventil (c) und die Zahnradpumpe (d) in die Zelle eingefüllt. Die gesamte Anordnung befand sich in einem thermostatisierten Ölbad (Haake N6, W26 und DK15). Um die Einstellung des Gleichgewichtes schneller zu erreichen, wurde die weniger dichte, fluide Phase mit der Zahnradpumpe (d) (Micropumps 1805C) durch die Phase am Boden des Autoklaven geleitet werden. Üblicherweise waren fünf Minuten Umpumpen ausreichend, wenn der Druck in der Apparatur nach dem Einfüllen von weiterem CO_2 zur Druckerhöhung auf dem neuem Niveau konstant blieb. Der Druckaufnehmer (WIKA 891.23.510, Maximaldruck 60 MPa) war mit einer Druckwaage (Haenni & Cie m.b.H.) bei Umgebungstemperatur kalibriert worden. Um die Notwendigkeit einer Temperaturkompensation zu vermeiden war der Druckaufnehmer außerhalb des Ölbades plaziert und über eine 20 cm lange Kapillare, Innendurchmesser 1/16“, mit der Apparatur verbunden. Der Druckaufnehmer zeigte unter diesen Bedingungen eine Genauigkeit von $\pm 0,1$ MPa. Die Temperaturmessung erfolgte über ein PT-100 Widerstandsthermometer in der Autoklavenwand mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ K. Die Konzentration der gelösten Substanz wurde online über ein HPLC-System mit einem UV-Detektor (Knauer Variable Wavelength Detector) mit Integrator (Schimadzu CR6A Chromatopac) bzw. einem Diode Array Detector DAD (g) (LaChrom L-7455) bestimmt [122]. Hierzu wurde eine Probenschleife (Volumen 25 μl) durch das 2-Positions-6-Wegeventil (c) aus dem Hochdruckbereich in den HPLC-Bereich der Apparatur überführt. Nach der Probenahme wurde das CO_2 aus der Probenschleife als Gas vor der HPLC-Säule (Vydac RPC18, 14 cm) über das Dreiwegeventil (f) abgelassen. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit dem Laufmittel (Acetonitril) aus der Probenschleife auf die HPLC-Säule aufgebracht. Nach jeder Messung wurde die Probenschleife (c) mit flüssigem CO_2 aus dem Ventil (e) gereinigt bevor sie in den Hochdruckbereich zurück geschaltet wurde. Der HPLC-Detektor wurde über das externe Ventil (h) (Valco 6UW) kalibriert, in welches eine Probenschleife gleichen Volumens wie bei (c) eingebaut war.

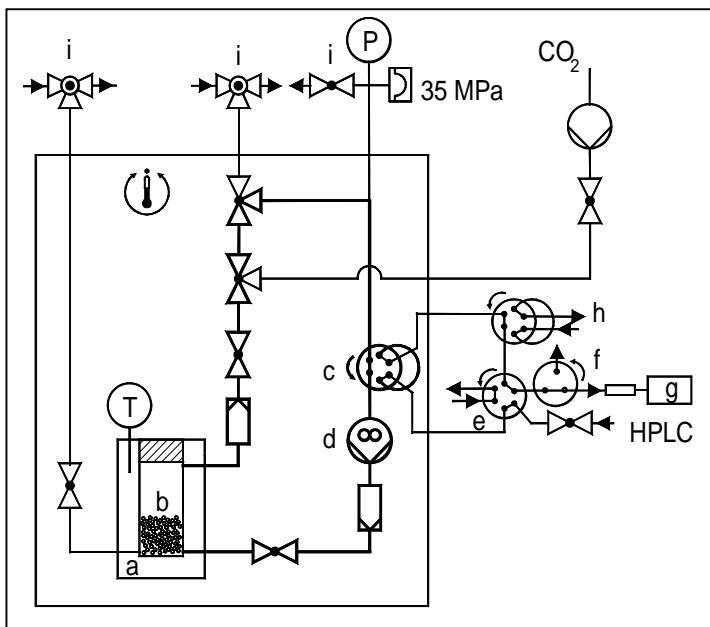


Abb. 19: Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit von Feststoffen in komprimiertem Kohlendioxid

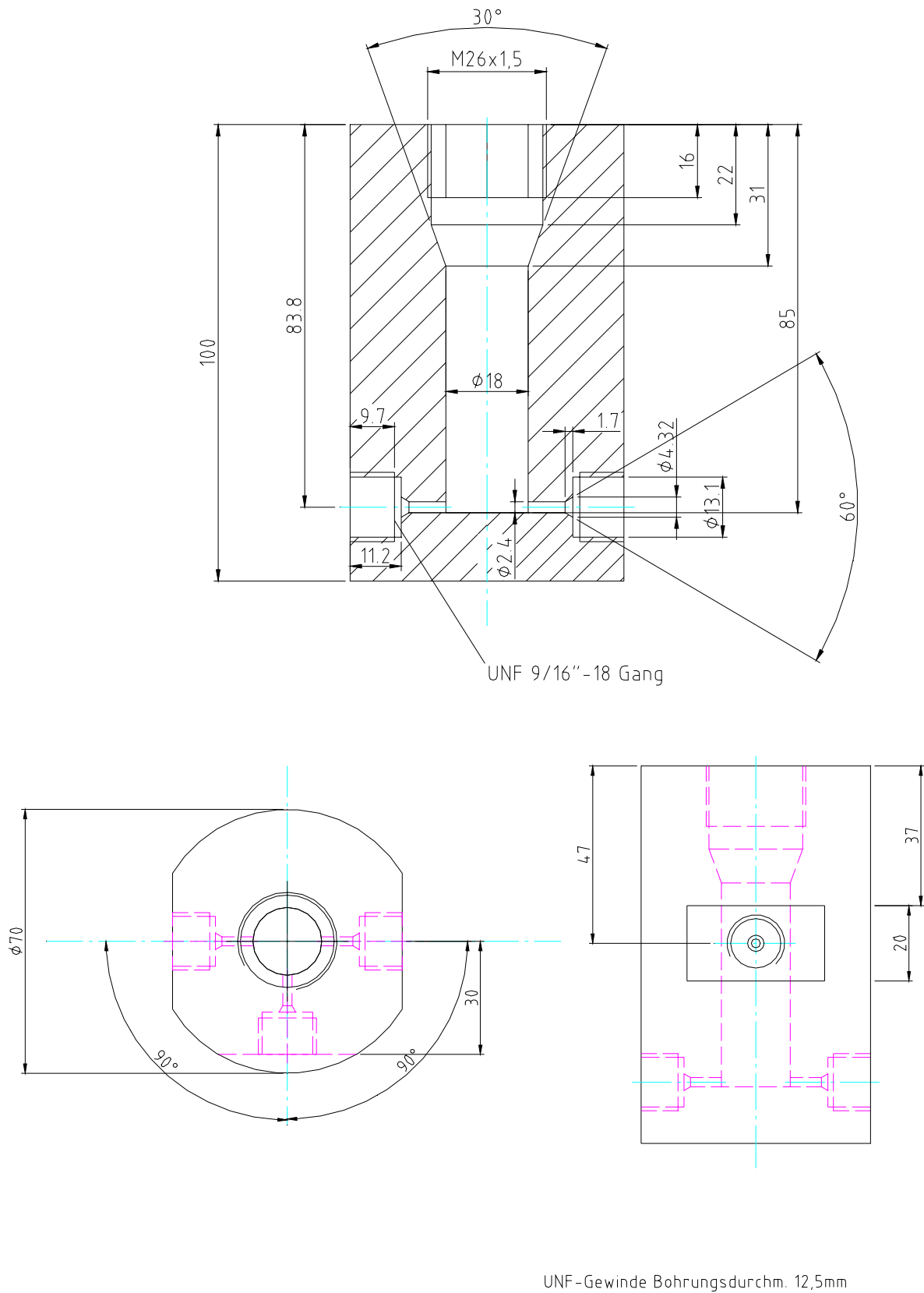


Abb. 20: Technische Zeichnung der Hochdruck-Sichtzelle

4.1.2 Vorschriften zur Durchführung der Messungen

Für eine detaillierte Beschreibung der Messung von Verteilungsgleichgewichten bei hohen Drücken siehe [107, 113].

4.1.2.1 Messung von Dampf-Flüssig-Gleichgewichten

Vor Beginn eines Versuches wird die Apparatur mit Kohlendioxid gespült und die C₄-Komponente bei Atmosphärendruck in den Autoklaven kondensiert. Dazu muß die Zuleitung auf ca. -10°C gekühlt und gleichzeitig die Gasflasche mit der C₄-Verbindung in einem Wasserbad auf ca. 45°C erwärmt werden. Durch gelegentliches Öffnen des Ventils V11 bei geöffneten Ventilen V3, V9 und V12 (Abb. 18) kann das Nachströmen des C₄-Kohlenwasserstoffs erleichtert werden. Nachdem der Autoklav etwa bis zur Hälfte gefüllt ist, wird das Ölbad temperiert. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, kann man den Dampfdruck des reinen Kohlenwasserstoffs aufnehmen. Dabei ist zu beachten, daß während dieser Zeit auf der CO₂-Zuleitung kein Druck ist, da sonst, trotz geschlossenem Ventil V2, der Dampfdruck verfälscht werden könnte. Es erweist sich als zweckmäßig, mit einer Füllung der Apparatur jeweils nur Flüssigproben oder nur Gasproben zu nehmen, da nach der Entnahme von flüssigen Proben an den Kapillarwänden noch Flüssigkeit haftet, welche anschließende Gasproben verfälschen würde. Bei hohen Drücken könnte die Gasphase zwar zur Reinigung umgepumpt werden, da aber die Flüssigphase gegen die Pumprichtung in die Kapillaren steigt, vermag dies keine Abhilfe zu schaffen. Dieser Effekt ist umso stärker ausgeprägt je höher der Druck im Autoklaven ist. Bei niedrigen Drücken ist wegen der geringen Gasdichte eine Zirkulation der Gasphase ohnehin nicht möglich. Aus den genannten Gründen sollte das Pumpen der gasförmigen Phase vermieden werden.

4.1.2.1.1 Messung der Flüssigphase

Die Messung der Flüssigphase erfolgt mit zunehmenden Drücken. Da mit der Zugabe von Kohlendioxid auch das Volumen an Flüssigphase zunimmt, muß gelegentlich etwas Flüssigkeit über das Ventil V10 abgelassen werden. Nach jeder neuen Einstellung des Druckes wird die flüssige Phase zur Erreichung des Gleichgewichts für fünf Minuten durch die Gasphase gepumpt. Hierfür ist eine ausreichende Menge Flüssigkeit (mindestens das untere Fünftel des Autoklavenvolumens) notwendig, da sonst das Kapillarsystem nicht einphasig gefüllt ist. Die Probenahme muß direkt nach dem Unterbrechen des Umpumpvorgangs bei geschlossenem V3 erfolgen. Bei Drücken bis 2 MPa erweist sich das Umpumpen der Flüssigphase als schwierig, da zeitweise der Flüssigkeitsstrom abreißt und die Pumpe nicht weiter fördern kann. Um die Pumpe wieder mit Flüssigkeit zu füllen, werden V1 und V3 geschlossen und das dazwischen liegende Kapillarsystem über V9 entleert oder leicht evakuiert, so daß im Pumpkreislauf ein niedrigerer Druck als im Autoklaven herrscht. Durch Öffnen von V1 steigt Flüssigkeit in das Kapillarsystem und die Pumpe kann wieder fördern. Bei einer Unterbrechung des Pumpvorgangs sollte vor dem Ausschalten der Zahnradpumpe das Ventil V3 geschlossen sein, damit die Flüssigkeit in den Kapillaren bleibt. Beim Einleiten von Kohlendioxid sollte V3 darum auch geschlossen und V1 geöffnet sein, um nicht die gesamte Flüssigkeit aus dem Pumpkreislauf herauszudrücken.

4.1.2.1.2 Messung der Gasphase

Für die Messungen der Gasphase wird gleich zu Beginn der Meßreihe Kohlendioxid bis zu einem Druck von etwa 4,5 MPa verdichtet. Unmittelbar danach sollte der Druck wieder um ca. 0,2 MPa über V9 herabgesetzt werden, da sonst im Kapillarsystem eine zu hohe CO₂-Konzentration vorherrschen würde. Die Messungen der Gasphase werden also mit abnehmenden Drücken durchgeführt, d.h. bei geschlossenem V1 muß über V9 bis zum gewünschten Druck CO₂ und Kohlenwasserstoff aus der Gasphase abgelassen werden. Das Gleichgewicht

hat sich ohne Pumpen nach etwa 20 Minuten eingestellt. Um den Kapillarweg zu spülen wird der Probenkolben einmal gefüllt und der Inhalt verworfen. Nach weiteren 10 Minuten erfolgt die Probennahme bei geschlossenem V1. Ist die Gasphase so bis fast zum Dampfdruck der reinen C₄-Komponente vermessen, wird erneut Kohlendioxid bis etwa 6,5 MPa bzw. annähernd bis zum kritischen Druck aufgegeben und wie beschrieben der mittlere und obere Teil der Taukurve bestimmt. In unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes muß der Druck zwischen den Meßpunkten erhöht werden, um so möglichst dicht an den kritischen Druck zu gelangen. Dabei muß aber nach jedem Einleiten von Kohlendioxid wieder etwas Druck über V9 abgelassen werden.

4.1.2.1.3 Probennahme

Für die GC-Analyse wird der Inhalt des Autoklaven direkt in eine Gasmaus entspannt, in welcher eine Sperrflüssigkeit (wäßrige Lösung von ca. 200 g/l NaCl und dem Farbstoff Methylenblau) verdrängt wird. Auf diese Weise herrscht in der Gasmaus Atmosphärendruck. Die Probe muß unverzüglich analysiert werden.

Bei der gravimetrischen Analyse wird der Probenkolben vor der Probennahme zunächst evakuiert gewogen. Anschließend wird bei angeflanschem Kolben das Leitungssystem bis V9 auf 0,2 kPa evakuiert und damit gereinigt. Nach Schließen von V11 wird der Probenkolben selbst bis auf einen Restdruck von 0,06 kPa evakuiert, der vom späteren Gesamtdruck der Probe abzuziehen ist. Dann wird V12 geschlossen und die Apparatur vom Vakuum getrennt. Im Falle einer Flüssigprobennahme wird jetzt die Zahnradpumpe abgeschaltet. Durch Öffnen von V9 und vorsichtigem Dosieren mittels V11 kann der Kolben befüllt werden. Der Fülldruck sollte etwa 99,5 kPa betragen. Nach ca. drei Minuten ändern sich der Druck im Probenkolben und die Temperatur an der Kolbenwand nur noch sehr langsam und werden abgelesen. Jetzt kann der Kolben mit dem Teflonschraubstopfen verschlossen und anschließend gewogen werden. Durch das Eindrehen des Teflonschraubstopfens steigt der Druck im Probenkolben um ca. 0,15 kPa an, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muß. Bei der Wägung werden Baumwollhandschuhe verwendet. Als Unterlage für den Kolben dient ein Schraubdeckel aus Kunststoff.

4.1.2.1.4 Auswertung

Mit dem Druck p , der Temperatur T , dem Volumen V und der Gesamtmasse m_{ges} der binären Mischung im Probenkolben läßt sich die Zusammensetzung im einfachsten Fall über das ideale Gasgesetz berechnen. Es gilt:

$$n_{ges} = n_1 + n_2 \quad (4.1)$$

und

$$m_{ges} = n_1 M_1 + n_2 M_2 \quad (4.2)$$

Dabei sind n_i die Stoffmengen in der Mischung. Wenn die Molmassen M_1 und M_2 nicht identisch sind, können Gl.(4.1) und (4.2) zusammengefaßt werden zu:

$$n_1 = \frac{m_{ges} - n_{ges} \cdot M_2}{M_1 - M_2} \quad (4.3)$$

bzw. unter Berücksichtigung des idealen Gasgesetzes zu:

$$n_1 = \frac{m_{ges} - \frac{pV}{RT} \cdot M_2}{M_1 - M_2} \quad (4.4)$$

Für den Molenbruch der Komponente 1 gilt somit

$$x_1 = \frac{n_1}{n_{ges}} = \frac{m_{ges} \cdot RT}{pV(M_1 - M_2)} - \frac{M_2}{M_1 - M_2} \quad (4.5)$$

Da sich die zu untersuchenden Gasmischungen nicht ideal verhalten, kann bei der Bestimmung der Zusammensetzung nicht nach der idealen Gasgleichung gerechnet werden. Stattdessen muß die Virialgleichung, abgebrochen nach dem zweiten Glied, herangezogen werden:

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{B \cdot n}{V} \right) \quad (4.6)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Virialkoeffizienten B wird durch Gl.(4.7) beschrieben

$$B = \sum a(i) [(T_D / T) - 1]^{i-1} \quad (4.7)$$

T_D ist eine Referenztemperatur mit $T_D = 298,15$ K. Die Parameter $a(i)$ sind für eine Reihe von Stoffen tabelliert [123, 124]. Da es sich bei der zu untersuchenden Probe um ein Gemisch handelt, muß der Virialkoeffizient B_{ges} nach einer Mischungsregel berechnet werden:

$$B_{ges} = \sum_i x_i B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \delta_{ij} \quad (4.8)$$

mit

$$\delta_{ij} = 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \quad (4.9)$$

B_{ii} und B_{jj} sind hierbei die Reinstoffvirialkoeffizienten. B_{ij} beschreibt den Mischungsvirialkoeffizienten, der ebenfalls für viele Mischungen tabelliert ist [124]. δ_{ij} ist der Exzeßvirialkoeffizient, der die Abweichung des Mischungsvirialkoeffizienten vom arithmetischen Mittel ($\delta_{ij} = \delta_{ji} = 0$) beschreibt. Für den binären Fall ergibt sich aus Gl.(4.8):

$$B_{ges} = x_1 B_{11} + x_2 B_{22} + x_1 x_2 \delta_{12} \quad (4.10)$$

Da B_{ges} von der Zusammensetzung der Mischung abhängt, erfolgt die Berechnung der Molenbrüche iterativ. Dazu wird eine Annahme für die Zusammensetzung x_1 gemacht nach der B_{ges} und n_{ges} (Gl.(4.11)) berechnet werden.

$$n_{ges} = -\frac{V}{2B_{ges}} - \sqrt{\left(\frac{V}{2B_{ges}} \right)^2 + \frac{pV^2}{B_{ges}RT}} \quad (4.11)$$

Mit Gl.(4.3) ergibt sich n_1 sowie der Molenbruch $x_1 = n_1/n_{ges}$. Die berechnete Zusammensetzung wird nun mit der Annahme verglichen werden. Bei einer Abweichung $\Delta x_1 < 0,0001$ kann die Iteration abgebrochen werden, ansonsten dient der berechnete Wert x_1 als neue Annahme. Die Virialkoeffizienten B und die Parameter $a(i)$ für die in dieser Arbeit verwendeten Substanzen finden sich in Tabelle 5. Für den Reinstoffvirialkoeffizienten von 1-Butin lagen in der Literatur keine $a(i)$ -Parameter vor. Sie wurden aus den für verschiedene Temperaturen gemessenen Reinstoffvirialkoeffizienten B_i [124] ermittelt.

	CO ₂ <i>B_i</i>	n-Butan <i>B_i</i>	1-Butin <i>B_i</i>	CO ₂ + n-Butan <i>B_{ij}</i>
<i>a</i> (1)	-127	-735	-523,9	-195,3
<i>a</i> (2)	-288	-1835	-11585	-920,9
<i>a</i> (3)	-118	-1922	114428	-4068
<i>a</i> (4)	0	-1330	-809422	-6864
<i>a</i> (5)	0	0	3000000	0

Tabelle 5: Parameter zur Berechnung des Virialkoeffizienten nach (4.7)

Für den Gemischtvirialkoeffizienten B_{ij} von 1-Butin + Kohlendioxid lagen ebenfalls keine genauen Daten vor. Er mußte aus einer Reihe von Proben, die sowohl gaschromatographisch, als auch gravimetrisch untersucht wurden, bestimmt werden (siehe 7.3.2.1). Für eine Durchschnittstemperatur von 297,2 K ergab sich $B_{ij} = -0,175 \pm 0,050$ l/mol.

Für reines 1,3-Butadien lagen keine Virialkoeffizienten vor. Zur Ermittlung des Reinstoffvirialkoeffizienten wurde der Probenkolben mit 1,3-Butadien befüllt und gewogen. Für eine Temperatur von 296,15 K ergab sich $B_{ij} = 0,563 \pm 0,018$ l/mol. Für B_{ij} von 1,3-Butadien + Kohlendioxid findet sich in [125] bei 313,15 K $B_{ij} = -0,155$ l/mol.

4.1.2.2 Messung der Löslichkeiten von Feststoffen

Vor den eigentlichen Experimenten muß für jeden Feststoff eine Kalibrierung des HPLC Detektors erfolgen. Die notwendigen Ventilstellungen sind in Abb. 21 erkennbar. Es wird nur Ventil (h) betätigt, alle anderen Ventile bleiben in den dargestellten Positionen:

- 1) Das Ventil (h) steht auf „LOAD“ und die Probenschleife kann mittels Schlauchpumpe befüllt werden.
- 2) Gleichzeitig mit dem Umschalten von (h) auf „SAMPLE“ wird die Analyse am Detektor gestartet. Zur Identifikation der eigentlichen Meßsubstanz und eventueller Verunreinigungen werden Naphthalin und die Phosphine am DAD in einem Spektralbereich von 200 bis 400 nm detektiert. Die ermittelten Kalibrierdaten sind in Tabelle 6 aufgelistet. Alle gemessenen Löslichkeiten liegen im kalibrierten Konzentrationsbereich.

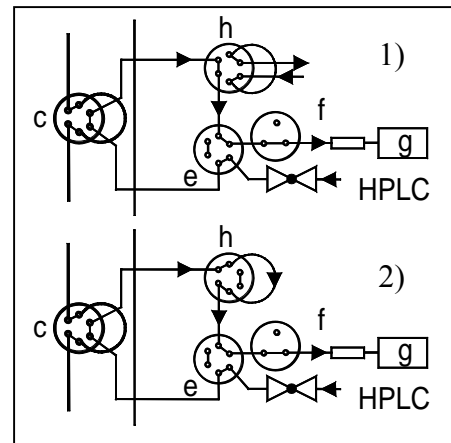


Abb. 21: Positionen der Ventile zur Kalibrierung

Substanz	Detektor	λ / nm	S / g/l	a_5	a_4	a_3	a_2	a_1	a_0
C ₁₀ H ₈	UV/VIS	320	1-50	0	$-3,7 \cdot 10^{-27}$	$5,06 \cdot 10^{-20}$	$1,996 \cdot 10^{-13}$	$2,6956 \cdot 10^{-6}$	0
C ₁₀ H ₈	DAD	318	0,1-100	0	$-6,3672 \cdot 10^{-27}$	$1,0271 \cdot 10^{-19}$	$1,6977 \cdot 10^{-13}$	$5,0355 \cdot 10^{-6}$	-0,17643
P(C ₆ H ₅) ₃	UV/VIS	320	0,2-30	0	0	0	$5,7797 \cdot 10^{-14}$	$1,7357 \cdot 10^{-6}$	0
P(C ₆ H ₅) ₃	DAD	315	0,1-50	0	0	$4,037 \cdot 10^{-21}$	$2,179 \cdot 10^{-15}$	$2,313 \cdot 10^{-6}$	0
P(C ₆ H ₄ F) ₃	DAD	315	0,1-150	$5,80698 \cdot 10^{-35}$	$-4,9591 \cdot 10^{-28}$	$-1,576 \cdot 10^{-20}$	$2,8386 \cdot 10^{-13}$	$4,5714 \cdot 10^{-6}$	0,093
P(C ₆ F ₅) ₃	DAD	315	0,1-100	0	0	0	$-1,4841 \cdot 10^{-12}$	$6,4061 \cdot 10^{-5}$	-0,3672
P[4-(CF ₃)C ₆ H ₄] ₃	DAD	333	0,1-200	0	$1,6502 \cdot 10^{-27}$	$-2,5783 \cdot 10^{-20}$	$4,3918 \cdot 10^{-13}$	$6,5075 \cdot 10^{-6}$	0,036158

Tabelle 6: Kalibrierdaten der HPLC-Detektoren $S[\text{g/l}] = \sum_{i=0}^5 a_i I^i$ mit I als der Fläche unter dem Detektorsignal bei der Wellenlänge λ

Die Messungen der Feststofflöslichkeiten werden wie folgt durchgeführt (Abb. 22):

- Wenn der Druck nach Einfüllen oder teilweisem Ablassen von CO_2 in dem Autoklaven konstant bleibt, kann die Zahradpumpe zur Einstellung des Gleichgewichts in den Kapillaren eingeschaltet werden. Die Regelung der Pumpengeschwindigkeit erfolgt an der Pumpe und mit den Ventilen im Kapillarkreislauf. Die Probenschleife ist mit flüssigem CO_2 gefüllt, das Ventil (e) steht auf „ CO_2 “. Im Autoklaven sind zwei Phasen zu erkennen.
- Durch Umschalten des Ventils (c) („LOAD“) gelangt die Probenschleife zum Beladen für eine Minute in den Hochdruckbereich. Die Zeit, und ob gepumpt wird, ist von der zu messenden Substanz abhängig: ist die Zeit zu kurz, wird keine Gleichgewichtskonzentration gemessen, ist sie zu lange können sich Feststoffe in der Probenschleife anreichern. Nach Ausschalten der HPLC-Pumpe wird das Ventil zwischen HPLC-Pumpe und (e) geschlossen und Ventil (f) umgeschaltet. Außerdem wird die $\text{CO}_{2(l)}$ -Zufuhr abgestellt.
- Durch Umschalten des Ventils (e) auf „HPLC“ entweicht restliches $\text{CO}_{2(l)}$ über Ventil (f).
- Ventil (c) wird auf „Inject“ geschaltet, das CO_2 aus der Probenschleife entweicht über (f).
- Nach Umstellen von (f) wird die HPLC-Analyse gestartet. Dazu muß das Ventil zwischen HPLC-Pumpe und (e) wieder geöffnet werden. Während der Analyse kann unter Umständen schon wieder ein neuer Druck in der Meßzelle eingestellt werden.
- Nach der Analyse wird Ventil (e) auf „ CO_2 “ geschaltet und die Probenschleife zur Reinigung mit $\text{CO}_{2(l)}$ für mindestens fünf Minuten gespült (anderes Laufmittel als Acetonitril evtl. länger!). Danach kann mit a) beginnend ein neuer Meßpunkt aufgenommen werden.

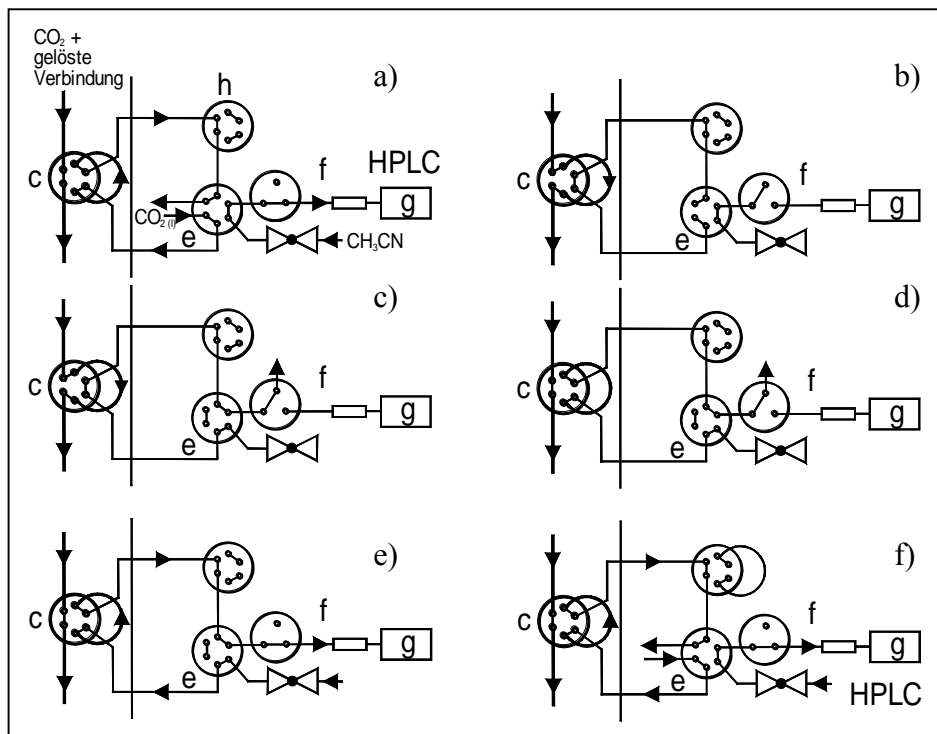


Abb. 22: Positionen der Ventile bei der Messung von Löslichkeiten

Nach jedem Entspannen der Apparatur auf Atmosphärendruck muß die Apparatur mit einem geeigneten Lösungsmittel, z.B. Acetonitril, gespült werden, um eine Anreicherung von fester Substanz in den Kapillaren zu verhindern. Prinzipiell wird das Lösungsmittel vom tiefsten Punkt der Apparatur aus eingefüllt. Durch entsprechende Ventileinstellungen wird sichergestellt, daß die gesamte Apparatur (Autoklav, Kapillarkreislauf und der Kapillarweg zum Druckaufnehmer) gereinigt wird. Eventuelle Verstopfungen in den Kapillaren werden mit der HPLC-Pumpe aufgelöst. Die Anlage wird anschließend mit einem Luftstrom bei 60°C über Nacht getrocknet und mit einer Analyse nach Einfüllen von CO_2 auf Sauberkeit überprüft.

4.1.3 Meßsubstanzen

Die folgenden Substanzen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Substanz	Formel	Reinheit	Hersteller
Kohlendioxid	CO ₂	Reinheitsstufe 4.5	Messer-Griesheim
Phenol	C ₆ H ₅ OH	zur Analyse	Merck
Tetramethylammoniumbromid	(CH ₃) ₄ NBr	zur Polarographie	Merck
Natriumchlorid	NaCl	zur Analyse	Merck
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	zur Analyse	Merck
n-Butan	C ₄ H ₁₀	zur Analyse	Merck
1,3-Butadien	C ₄ H ₆	zur Analyse	Merck
1-Butin	C ₄ H ₆	zur Analyse	Air Products
Naphthalin	C ₁₀ H ₈		Merck
Triphenylphosphin	P(C ₆ H ₅) ₃	99 %	Merck
Tris(para-fluorophenyl)phosphin	P(C ₆ H ₄ F) ₃	99 %	Strem Chemicals
Tris(pentafluorophenyl)phosphin	P(C ₆ F ₅) ₃	97 %	Aldrich
Tris(para-trifluoromethylphenyl)phosphin	P[4-(CF ₃)C ₆ H ₄] ₃	97%	Strem Chemicals

Tabelle 7: Meßsubstanzen

4.2 FEHLERBETRACHTUNG

4.2.1 Fehler der Verteilungsgleichgewichte

Die Ungenauigkeiten der in der Apparatebeschreibung angegebenen Komponenten für die Messung von Verteilungsgleichgewichten sind wie folgt:

Meßgröße	Meßgerät	Fehler
Druck p	WIKA 881.09.1913	0,1 MPa
Temperatur T	PT-100	0,1 K

Zur Ermittlung des Fehlers der Verteilungskoeffizienten ΔK_c wird der Fehler der Konzentrationen Δc in den jeweiligen Phasen herangezogen. Aus je vier Meßwerten pro Phase (im Falle der C₆H₁₂-reichen nur zwei Proben)) ergibt sich Δc als maximale Abweichung der Meßwerte vom Mittelwert. Die Fehlergrenzen ΔK_c werden wie folgt berechnet:

$$\Delta K_c = \sqrt{\left(\frac{K_c}{c^I} \cdot \Delta c^I\right)^2 + \left(\frac{K_c}{c^{II}} \cdot \Delta c^{II}\right)^2} \quad (4.12)$$

Die daraus resultierenden Häufigkeiten der Fehler sind in Abb. 23 dargestellt. 90% der K_c -Werte bei hohen Drücken zwischen CO₂ und Wasser werden also durch einen maximalen Fehler von 7% beschrieben, bei Atmosphärendruck zwischen Cyclohexan und Wasser durch 5%. Da in den Hochdruckexperimenten der Einsalzeffekt und damit die Herabsetzung von K_c untersucht wurde, verwundert der größere, relative Fehler, hervorgerufen durch niedrigere Konzentrationen in der CO₂-Phase, nicht. Die größten Δc -Beträge finden sich bei 8 MPa in der fluiden Phase (18, 20 und 27%). Der Grund könnte in der geringen Dichte des Kohlendioxids unter diesen Bedingungen liegen, die dazu führt, daß das Probennahmesystem nur unzureichend gespült wird. Der Fehler ΔK_c ist in den Abbildungen in Kapitel 5.1 eingezeichnet.

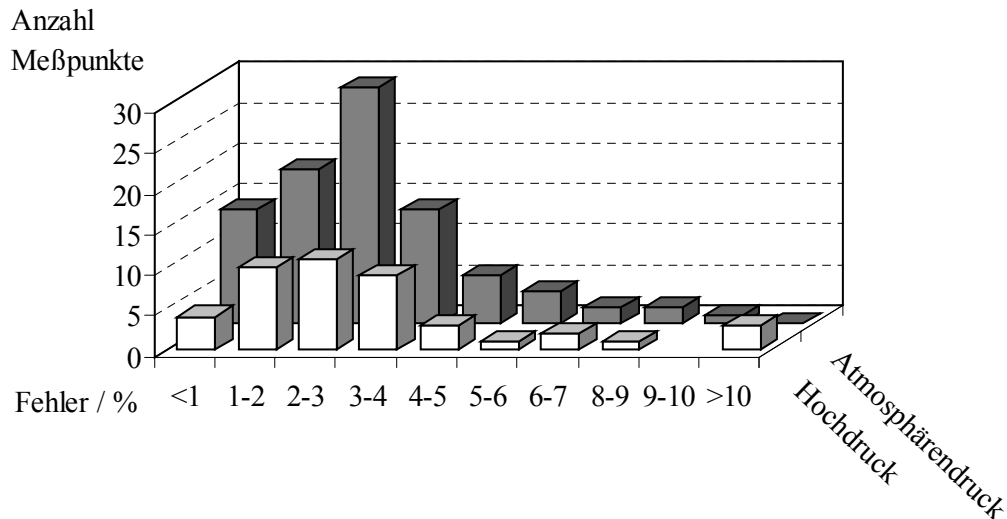


Abb. 23: Fehlerhäufigkeiten bei Verteilungsexperimenten

Fehler, die aus Druckschwankungen während der Zeit der Probennahme resultieren, sind nur schwer einzuschätzen. Die gute Reproduzierbarkeit der Daten spricht jedoch gegen eine große Bedeutung dieser Fehlerquelle. Der Fehler der Salzkonzentrationen in der Ausgangslösung war so klein, daß er nicht berücksichtigt wurde.

Zur Überprüfung der Analytik wurden bei den Hochdruckexperimenten Massenbilanzen erstellt. Der Vergleich zwischen der eingebrachten und der aus den gemessenen Konzentrationen errechneten Phenolmenge ergab, begründet durch den Meßfehler, für den jeweils ersten Punkt einer Meßreihe etwas über 100% Übereinstimmung. Bei den folgenden Punkten wurde ein zunehmend geringerer Anteil gefunden, teilweise bis unter 80%. Dieser Rückgang spiegelt die Abnahme der Phenolmenge in der Apparatur wieder, der zum einen durch die Probenahme, zum anderen durch Leckagen zustande kommt.

Bei gleicher Durchführung der Experimente zeigen die Verteilungskoeffizienten für Phenol in dieser Arbeit gute Übereinstimmung mit [107], liegen aber rund 10% unter denen aus [113] (siehe Kapitel 5.1.3). Unterschiede, wie die Änderung des Volumens von Probenschleifen oder Verwendung von einfach destilliertem Wasser als Lösungsmittel anstelle von bidestilliertem, können den Sachverhalt nicht erklären. Die Ursache für diese systematische Abweichung der K_c -Werte liegt vermutlich in voneinander abweichenden Kalibrierungen für die verwendeten UV-VIS-Spektrometer.

Die Fehlergrenzen bei der Bestimmung der Setschenow-Konstanten errechneten sich wie folgt

$$\Delta \log \frac{K_c}{K_c^0} = \sqrt{\left(\frac{\Delta K_c}{K_c \cdot \ln(10)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta K_c^0}{K_c^0 \cdot \ln(10)} \right)^2} \quad (4.13)$$

Die Fehler der Setschenow-Konstanten ergeben sich aus der Fehlergerade in den Auftragungen von K_c gegen die Salzkonzentration unter der Annahme der maximalen Fehler ΔK_c . Der relative Fehler Δk_S ist bei 8 MPa mit 57% am größten (s.o.), nimmt aber mit zunehmendem Druck ab:

Druck / MPa	8	10	12	15	20	25	30
Fehler Δk_S	57%	14%	8%	8%	6%	5%	5%

4.2.2 Fehler der Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

Die Ungenauigkeiten der in der Apparatebeschreibung angegebenen Komponenten für die gravimetrische Methode sind wie folgt:

Meßgröße		Meßgerät	Fehler
Autoklav:	Druck p	WIKA Tronic Line 891.23.510	0,01 MPa
	Temperatur T	PT-100	0,1 K
Probenkolben:	Volumen V	Sartorius: Mod. LC 5101 S	0,005 ml
	Druck p	Druckmeßtechnik Bad Nauheim: PDCR und DPI 280962	0,02 kPa
	Temperatur T	PT-100	0,1 K
	Masse m_{ges}	Sartorius: BP 210 S	0,4 mg

Das Volumen des Probenkolbens kann im Rahmen der Schwankungen der Raumtemperatur von höchstens 4 K innerhalb dieser Fehlergrenzen als konstant betrachtet werden. Die Temperaturschwankungen zwischen Leer- und Vollwägung liegen in der kurzen Zeitspanne nur bei max. 0,3 K, so daß Änderungen des Volumens und deren Auswirkungen auf den Auftrieb nicht berücksichtigt werden muß.

Durch Umformen von Gl.(4.11) ergibt sich die Gesamtstoffmenge n_{ges} als:

$$n_{ges} = -\frac{V}{2B_{ges}} - V \sqrt{\frac{1}{4B_{ges}^2} + \frac{p}{B_{ges}RT}} \quad (4.14)$$

Der Fehler Δn_{ges} kann nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz gerechnet werden:

$$\begin{aligned} \Delta n_{ges} &= \sqrt{\left(\frac{\partial n_{ges}}{\partial V} \Delta V\right)^2 + \left(\frac{\partial n_{ges}}{\partial T} \Delta T\right)^2 + \left(\frac{\partial n_{ges}}{\partial p} \Delta p\right)^2 + \left(\frac{\partial n_{ges}}{\partial B_{ges}} \Delta B_{ges}\right)^2} \\ &= \sqrt{(V - Term)^2 + (T - Term)^2 + (p - Term)^2 + (B - Term)^2} \end{aligned} \quad (4.15)$$

mit

$$V - Term = \left(-\frac{1}{2B_{ges}} - \left(\frac{1}{4B_{ges}^2} + \frac{p}{B_{ges}RT} \right)^{1/2} \right) \cdot \Delta V \quad (4.16)$$

$$T - Term = -V \cdot \left(-\frac{p}{B_{ges}RT^2} \right) \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4B_{ges}^2} + \frac{p}{B_{ges}RT} \right)^{-1/2} \cdot \Delta T \quad (4.17)$$

$$p - Term = -V \cdot \left(\frac{1}{B_{ges}RT} \right) \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4B_{ges}^2} + \frac{p}{B_{ges}RT} \right)^{-1/2} \cdot \Delta p \quad (4.18)$$

$$B - Term = \left(\frac{V}{2B_{ges}^2} - V \cdot \left(-\frac{1}{2B_{ges}^3} - \frac{p}{B_{ges}^2RT} \right) \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{1}{4B_{ges}^2} + \frac{p}{B_{ges}RT} \right)^{-1/2} \right) \cdot \Delta B_{ges} \quad (4.19)$$

Ausgehend von Gl.(4.5) lassen sich für den Molenbruch x_1 und dessen Fehler Δx_1 folgende Gleichungen berechnen:

$$x_1 = \frac{m_{ges}}{n_{ges}(M_1 - M_2)} - \frac{M_2}{M_1 - M_2} \quad (4.20)$$

$$\Delta x_1 = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_{ges}} \cdot \Delta m_{ges}\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial n_{ges}} \cdot \Delta n_{ges}\right)^2} \quad (4.21)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{1}{n_{ges}(M_1 - M_2)} \cdot \Delta m_{ges}\right)^2 + \left(-\frac{m_{ges}}{(M_1 - M_2) \cdot n_{ges}^2} \cdot \Delta n_{ges}\right)^2}$$

Für Mischungen im Probenkolben ($V = 286,780 \cdot 10^{-3} \pm 0,005 \cdot 10^{-3}$ l) im Verhältnis 1:1 bei $T = 298,15 \pm 0,1$ K und $p = 99,5 \pm 0,02$ kPa ergeben sich für die verschiedenen Stoffsysteme folgende Fehler:

4.2.2.1 n-Butan + Kohlendioxid

Für n-Butan ($M_1 = 58,12$ g/mol) und CO_2 ($M_2 = 44,01$ g/mol) errechnet sich der Virialkoeffizient (siehe: Tabelle 5) zu $B_{ges} = -0,313 \pm 0,005$ l/mol und die Gesamtmasse im Kolben zu $m_{ges} = 0,5954 \pm 0,0004$ g. Daraus folgen für die Fehlerbeiträge zu Δn_{ges} :

$$\begin{aligned} V\text{-Term} &= 4,0655 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l} \cdot \Delta V &= 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \\ T\text{-Term} &= -3,9616 \cdot 10^{-5} \text{ mol/K} \cdot \Delta T &= 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \\ p\text{-Term} &= 1,1871 \cdot 10^{-4} \text{ mol/kPa} \cdot \Delta p &= 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \\ B\text{-Term} &= -4,8129 \cdot 10^{-4} \cdot \text{mol}^2/\text{l} \cdot \Delta B_{ges} &= 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned}$$

Die Gesamtstoffmenge beträgt also $n_{ges} = 1,16592 \cdot 10^{-2} \pm 5,2 \cdot 10^{-6}$ mol und der Molenbruch $x_1 = 0,500 \pm 0,003$. Der Fehler bei den n-Butan + Kohlendioxid-Messungen ist mit $\Delta x_1 = \pm 0,003$ kleiner als bei den übrigen Systemen. Dies hängt mit der größeren Molmassendifferenz von 14,11 g/mol zusammen.

Allgemein erkennt man an den Beiträgen der einzelnen Terme zum Gesamtfehler ein ausgeglichenes Verhältnis in der Genauigkeit der eingesetzten Meßgeräte.

4.2.2.2 1,3-Butadien + Kohlendioxid

Für 1,3-Butadien ($M_1 = 54,09$ g/mol) und CO_2 ($M_2 = 44,01$ g/mol) errechnet sich der Virialkoeffizient (siehe: 4.1.2.1.4) zu $B_{ges} = -0,250 \pm 0,005$ l/mol und die Gesamtmasse im Kolben zu $m_{ges} = 0,5704 \pm 0,0004$ g. Die Gesamtstoffmenge beträgt also $n_{ges} = 1,16287 \cdot 10^{-2} \pm 5,2 \cdot 10^{-6}$ mol und der Molenbruch $x_1 = 0,500 \pm 0,004$.

4.2.2.3 1-Butin + Kohlendioxid

Für 1-Butin ($M_1 = 54,09$ g/mol) und CO_2 ($M_2 = 44,01$ g/mol) errechnet sich der Virialkoeffizient (siehe Tabelle 5) zu $B_{ges} = -0,250 \pm 0,005$ l/mol und die Gesamtmasse im Kolben zu $m_{ges} = 0,5704 \pm 0,0004$ g. Die Werte sind identisch mit denen im System 1,3-Butadien + Kohlendioxid, woraus auch Fehler in der gleichen Höhe resultieren.

Da der Gesamtvirialkoeffizient B_{ges} jedoch mit einem sehr großen Fehler von $\pm 0,03$ l/mol bestimmt wurde (siehe: 4.1.2.1.4), ergibt sich für den Molenbruch ein Fehler von $\Delta x_l = \pm 0,007$. Die Streuung der gemessenen Molenbrüche wird zutreffender durch den Fehler der ersten Betrachtung mit $\Delta x_l = \pm 0,004$ beschrieben.

Der Fehler der GC-Methode wurde im Rahmen eines Experiments ermittelt, das zur Bestimmung der Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts vorgesehen war. Bei 303 K wurde in den mit 1,3-Butadien zur Hälfte gefüllten Autoklaven CO_2 bis zu einem Druck von 4,3 MPa aufgegeben und die Zusammensetzung der flüssigen Phase mittels GC bestimmt (Abb. 24). Neben dem sehr schnellen Erreichen des Gleichgewichts innerhalb der ersten Minuten erkennt man die Reproduzierbarkeit des Molenbruchs in der flüssigen Phase mit $\Delta x = \pm 0,03$. Der wesentlich größere Fehler als bei der gravimetrischen Methode wird in erster Linie auf eine noch nicht optimierte Probennahme zurückgeführt (z.B. Heizen und Spülen von Kapillaren).

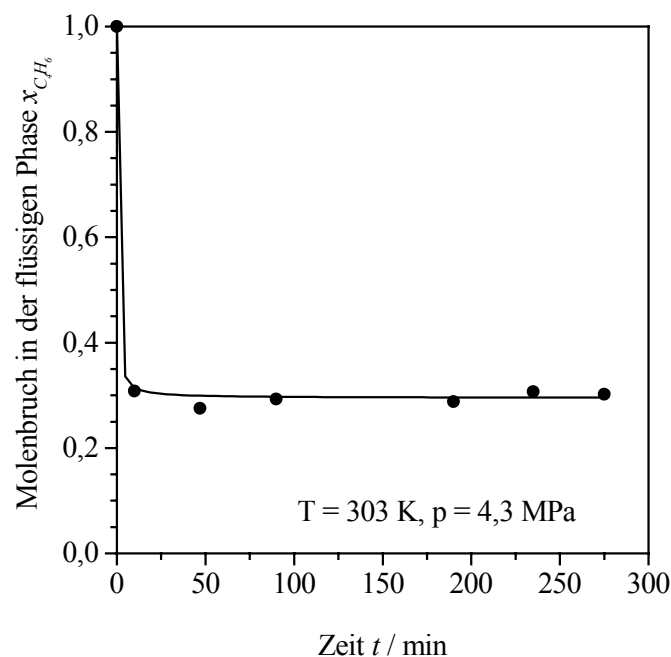


Abb. 24: Einstellung des Gleichgewichts im System 1,3-Butadien/Kohlendioxid

4.2.3 Fehler der Löslichkeiten von Feststoffen in CO_2

Die eingesetzten Meßgeräte weisen die folgenden Ungenauigkeiten auf:

Meßgröße	Meßgerät	Fehler
Druck p	WIKA 891.23.510	0,1 MPa
Temperatur T	PT-100	0,1 K

Die Volumina der beiden Probenschleifen an den Ventilen (c) und (h) (Abb. 19) stimmen mit einer Abweichung von 1% überein. Die Kalibrierkurven der HPLC-Detektoren (Tabelle 6) beschreiben die Konzentrationen der angesetzten Standardlösungen bis auf einen Fehler von durchschnittlich 4%. Tests der Reproduzierbarkeit einzelner Meßdaten sowie der Vergleich der gemessenen Naphthalin-Löslichkeiten mit Literaturdaten ergeben einen generellen Fehler von 7% der Konzentration für alle Meßpunkte.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

5.1 VERTEILUNGSGLEICHGEWICHTE

5.1.1 Interpolation von Verteilungsdaten [126]

Im folgenden soll eine Korrelation zur Interpolation, und in einem eingeschränkten Maße auch Interpretation, des Verteilungsverhaltens organischer Verbindungen zwischen Wasser und CO₂ hergeleitet werden [126]. Analog zu Fest-Fluid-Phasengleichgewichten (Gl.(2.32)) wird ein Verstärkungsfaktor E' für Verteilungsgleichgewichte definiert. E' wird als das Verhältnis von partiellem Dampfdruck $x_i^{CO_2} \cdot p$ der organischen Verbindung i in der fluiden Phase bei einer Verteilung zu deren partiellem Dampfdruck p_i über einer wäßrigen Lösung gleicher Konzentration $x_i^{H_2O}$ angesetzt.

$$E' = \frac{x_i^{CO_2} p}{p_i} = \frac{x_i^{CO_2} p}{x_i^{H_2O} h_i} = K_x \frac{p}{h_i} \quad (5.1)$$

Unter der Annahme unendlicher Verdünnung kann p_i durch das Henry'sche Gesetz mit der Henry Konstante h_i ausgedrückt werden. Mit Hilfe von Gl.(2.43) kann nun der Verteilungskoeffizient K_x in Gl.(5.1) eingeführt werden. Ebenso wie für Fest-Fluid-Phasengleichgewichte in Gl.(2.33) [80], kann auch der Logarithmus von E' mit einer linearen Funktion der Dichte von reinem CO₂ beschrieben werden. Da, wie bereits in Kapitel 2.4.2 dargestellt, das Verteilungsverhalten in erster Linie von der Löslichkeit der organischen Verbindung in CO₂ abhängt, ist die gleichartige Behandlung des Verstärkungsfaktors gerechtfertigt.

$$\ln E' = a + b\rho \quad (5.2)$$

a und b sind auch hier wieder temperaturabhängige Größen. Da die Henry Konstante von schwerflüchtigen Verbindungen genauso selten bekannt ist wie deren Dampfdruck, wird h_i analog zu der Vorgehensweise in Abschnitt 2.3.4 durch einen Referenzdruck $p_{ref} = 1$ Pa substituiert und es wird eine Referenzdichte $\rho_{ref} = 700$ kg/m³ eingeführt.

$$\begin{aligned} \ln(K_x p / p_{ref}) &= \left(a + \ln(h_i / p_{ref}) + b\rho_{ref} \right) + b(\rho - \rho_{ref}) \\ &= A' + b(\rho - \rho_{ref}) \end{aligned} \quad (5.3)$$

mit $A' = \text{Konstante} + \ln h_i$ (5.4)

Aus $\mu_i^{Gas} = \mu^{H_2O}$ für die Dampfphase über der wäßrigen Lösung einer Verbindung folgt:

$$\mu_i^{Gas} = \mu_{0i}^{H_2O} + RT \ln a_{0i} \quad (5.5)$$

mit a_{0i} als Aktivität bei hoher Verdünnung, μ_i^{Gas} als chemisches Potential von i in der Gasphase über der Lösung und $\mu_{0i}^{H_2O}$ in der verdünnten Lösung. Durch differenzieren erhält man:

$$d\left(\frac{\mu_i^{Gas}}{T}\right) = d\left(\frac{\mu_{0i}^{H_2O}}{T}\right) + d(R \cdot \ln a_{0i}) \quad (5.6)$$

und mit $\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2}$:

$$-\frac{H_i^{Gas}}{T^2}dT = -\frac{H_{0i}^{H_2O}}{T^2}dT + d(R \cdot \ln a_{0i}) \quad (5.7)$$

Nach Umformen

$$\left(\frac{\partial \ln a_{0i}}{\partial T}\right)_p = \frac{H_{0i}^{H_2O} - H_i^{Gas}}{RT^2} \quad (5.8)$$

sowie Einführen der Hydratationsenthalpie $\Delta_{aq}^g H$ und Ersetzen der Aktivität durch die Henry-Konstante $1/h_i = a_{0i}/p_i$ ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \ln 1/h_i}{\partial T}\right)_p = -\frac{\Delta_{aq}^g H_i}{RT^2} \quad (5.9)$$

woraus folgt

$$\frac{d \ln h_i}{dT} = \frac{\Delta_{aq}^g H_i}{RT^2} \quad \text{bzw.} \quad \frac{d \ln h_i}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_{aq}^g H_i}{R} \quad (5.10)$$

Analog zur Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie zeigt ein Diagramm von A' gegen $1/T$ also eine lineare Funktion mit der Steigung $-\Delta_{aq}^g H/R$. In Abb. 25a ist $\ln(K_x p/p_{ref})$ gegen $(\rho - \rho_{ref})$ für die Verteilungsdaten von Phenol [7, 107] aufgetragen. Die Datenpunkte korrelieren bis zu relativen Dichten von $(\rho - \rho_{ref}) = -100 \text{ kg/m}^3$ adäquat mit der linearen Funktion (5.3). Die Interpolationskurven in Abb. 15 wurden mit Hilfe dieser Geraden berechnet. In Abb. 25b sind die entsprechenden Beträge von A' gegen $1/T$ eingezeichnet. Aus der Geradensteigung ergibt sich für Phenol eine Hydratationsenthalpie von $35 \pm 2 \text{ kJ/mol}$. Die Hydratations-, Mischungs- und Phasenübergangsenthalpien der anderen, in [107] untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 8 aufgelistet und in Abb. 26 dargestellt.

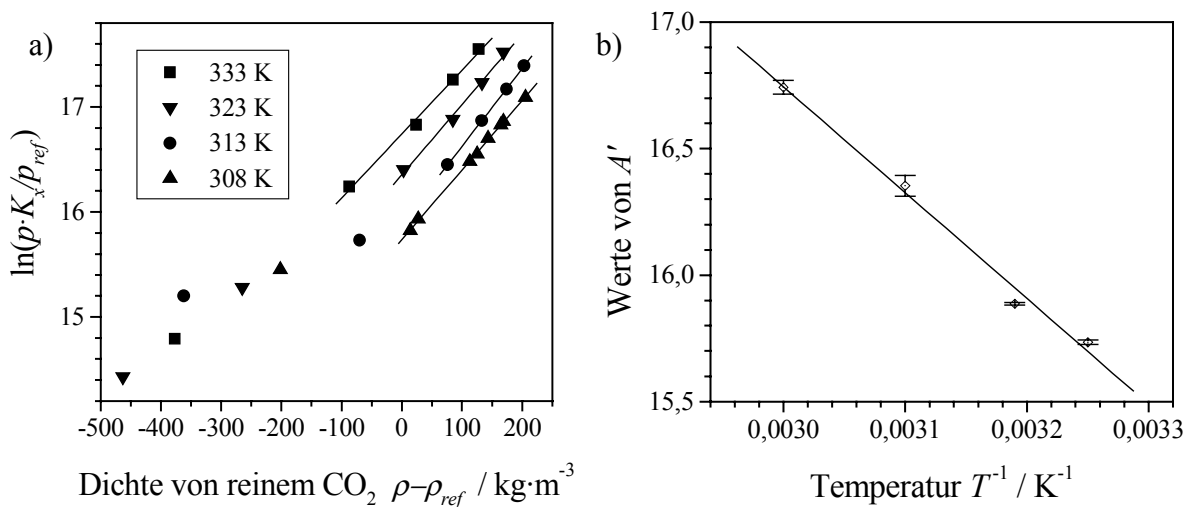


Abb. 25: a) Interpolation der Verteilungsdaten von Phenol [107] nach Gl.(5.3)
 b) Ermittlung der Hydratationsenthalpie nach Gl.(5.10)

Substanz	$\Delta_{aq}^g H^a$	$\Delta_{aq}^g H$ bei 298 K	$\Delta_l^{aq} H$ bei 298 K	$\Delta_l^g H^b$	$\Delta_l^g H$ bei 298 K
2-Hexanon	23 ± 6				42.22 ± 0.08 [127]
Cyclohexanon	24 ± 4	55.19 ± 1.13 ^c	-10.3 ± 0.5 [128]		44.89 ± 0.63 [129]
Anilin	38 ± 2	53.95 ± 0.16 ^c	1.88 ± 0.13 [130]		55.83 ± 0.03 [131]
Benzylalkohol	45 ± 6	59.75 ± 0.42 ^c	0.54 [132]	50 ± 4 [133]	60.29 ± 0.42 [134]
Benzaldehyd	24 ± 2			35 ± 5 [135, 136]	49.80 ± 0.80 [137]

Substanz	$\Delta_{aq}^g H^a$	$\Delta_{aq}^g H$ bei 298 K	$\Delta_l^{aq} H$	$\Delta_s^g H^b$	$\Delta_s^g H$ bei 298 K
Phenol	35 ± 2	56.94 ± 0.21 [138]	1.46 ^d	71 ± 7 [103, 139]	68.66 ± 0.50 [140]

Substanz	$\Delta_{aq}^g H^a$	$\Delta_{aq}^g H$ bei 298 K	$\Delta_s^{aq} H$	$\Delta_s^g H^b$	$\Delta_s^g H$ bei 298 K
Benzoessäure	22 ± 3			75 ± 4 [141, 142, 143]	89.30 ± 0.90 [144]
Vanillin	31 ± 1			73 [145]	90.2 ^e
Coffein	36 ± 7			74 ± 2 [146]	105.10 ± 0.70 [147]

Tabelle 8: Hydratations-, Mischungs- und Phasenübergangsenthalpien einiger organischer Verbindungen

^a aus Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und CO₂

^b aus Löslichkeit in CO₂

^c berechnet als die Differenz von $\Delta_{aq}^g H = \Delta_l^g H - \Delta_l^{aq} H$

^d berechnet als die Differenz von $\Delta_l^{aq} H = \Delta_s^{aq} H - \Delta_s^l H = 12.97$ [148] – 11.51 kJ/mol [149]

^e der beobachtete Wert $\Delta_s^g H = 88.70$ kJ·mol⁻¹ [150] wurde mit Hilfe der „Sidgwick Korrektur“ [151] auf 298.15 K extrapoliert

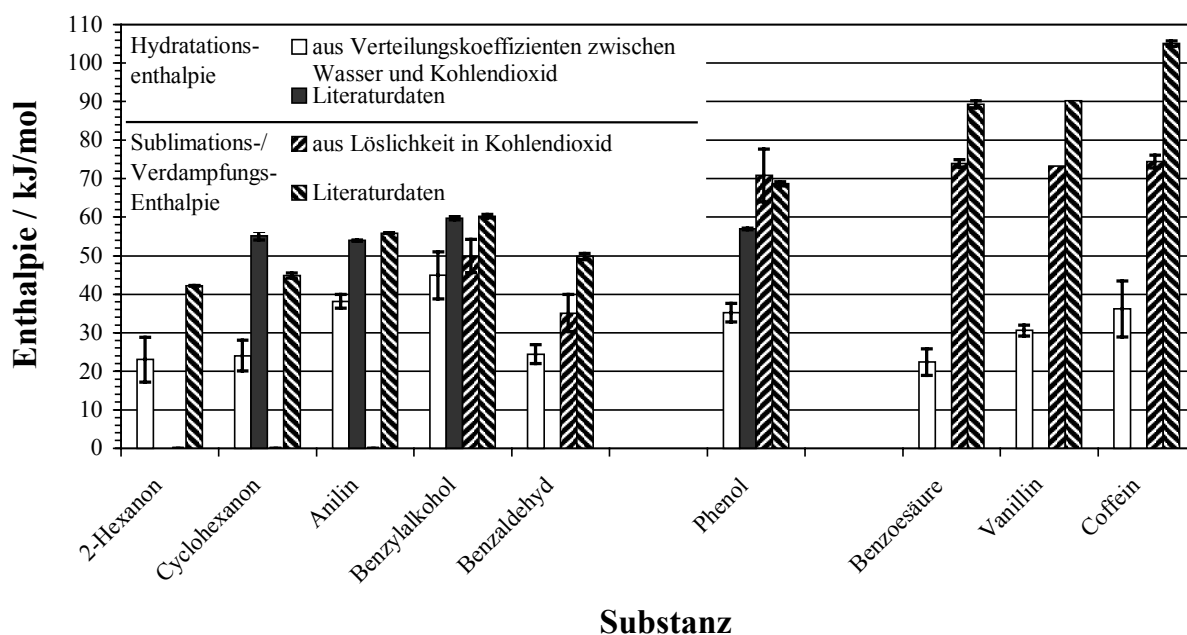


Abb. 26: Hydratations-, Mischungs- und Phasenübergangsenthalpien einiger organischer Verbindungen

Die so aus den Verteilungsdaten erhaltenen $\Delta^s_{aq}H$ -Beträge werden in Tabelle 8 und Abb. 26 mit Literaturdaten verglichen, die jeweils als Differenz von Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpie und Lösungs- bzw. Mischungsenthalpie für jede Komponente berechnet wurden. Der selbe Vergleich ist auch für Löslichkeitsdaten in Kohlendioxid dargestellt.

Für 2-Hexanon, Cyclohexanon, Anilin, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Phenol zeigen die $\Delta^s_{s,l}H$ - bzw. $\Delta^s_{aq}H$ -Beträge wie auch die $\Delta^s_{aq}H$ -Werte aus Literatur und Experiment innerhalb der Fehlergrenzen die selbe relative Reihenfolge. Allgemein ist $\Delta^s_{s,l}H$ aus den Löslichkeiten deutlich niedriger als die aus Literaturdaten erhaltenen Werte. Dieses Verhalten überträgt sich offensichtlich auf $\Delta^s_{aq}H$. Für die weniger flüchtigen Substanzen Benzoesäure, Vanillin und Coffein sind die Abweichungen deutlich größer.

Für den angestellten Vergleich sind Konzentrations-, Assoziations- und Temperatureffekte nicht berücksichtigt worden. Während die Enthalpiedaten in der Literatur für 298 K angegeben sind, decken die Löslichkeitsdaten der einzelnen Verbindungen verschieden weite Temperaturbereiche ab. Da die Verteilungsdaten außer für Phenol zwischen 313 K und 333 K bestimmt wurden, bezieht sich die Hydratationsenthalpie auf 323 K.

Die vorgestellten Gleichungen (5.3) und (5.4) stellen zwar keine geeignete Möglichkeit zur genauen Bestimmung von Enthalpiedaten dar, sind aber eine brauchbare Interpolation für Verteilungsdaten. Die Temperaturabhängigkeit von A' , dem Term in der Interpolationsgleichung (5.3), welcher den nicht von der Dichte abhängenden Anteil an dem Produkt $K_x \cdot p$ widerspiegelt, läßt sich mit Hilfe von Enthalpiedaten verstehen.

5.1.2 Verteilung und Salzeffekt bei Atmosphärendruck

Abb. 27 zeigt die Verteilungskoeffizienten von Phenol zwischen Wasser und Cyclohexan bei 298 K im Vergleich zu Daten aus der Literatur [152]. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung. Der komplexe Verlauf von K_c in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration in der wässrigen Phase läßt sich im Bereich höherer Konzentrationen (>5 g/l) mit Selbstassoziation erklären. Geht die Konzentration gegen null, so könnte K_x gegen eins und K_c (Gl.(2.44)) gegen das Verhältnis der Dichten beider Phasen mit $K_c = 0,79$ [153] streben.

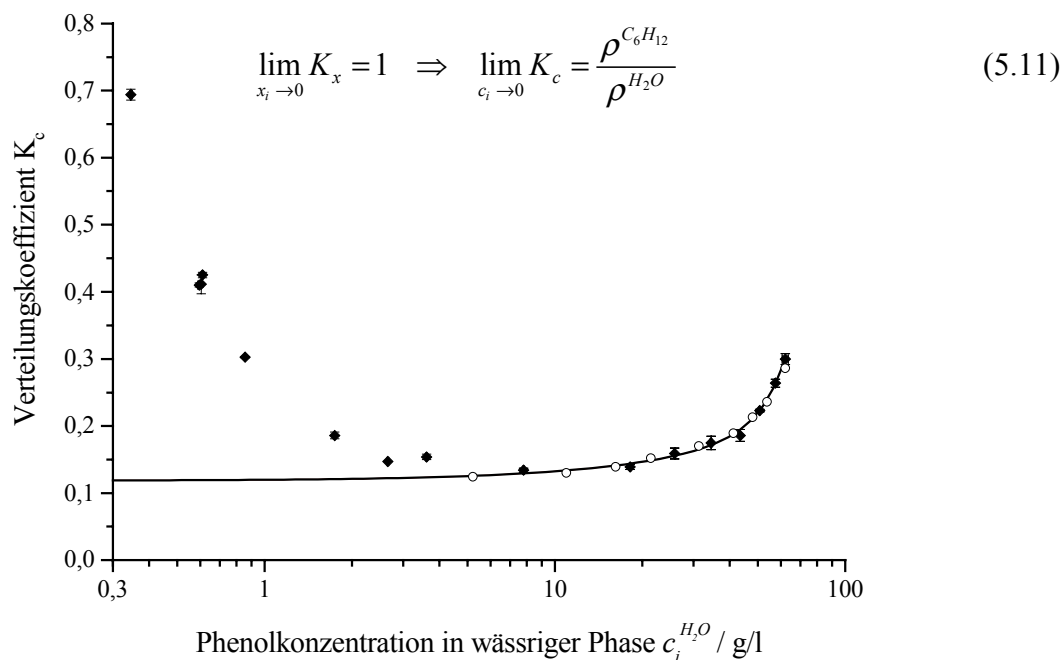


Abb. 27: Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Cyclohexan bei 298 K:
 (◆) eigene Daten und (○) Literaturdaten [152]

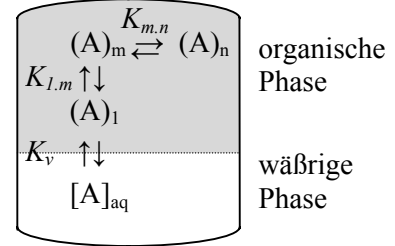
Neben dem in Kapitel 2.4.1 dargestellten 1-n-Modell kommen auch die folgenden beiden Modelltypen 1-n-m und 1-m- ∞ in Betracht [154]. Die Ansätze für K_v und $K_{1,m}$ können übernommen werden.

$$K_v = \frac{c_{A_1}^{org.}}{c_A^{H_2O}} \quad (2.45)$$

$$K_{1,m} = \frac{c_{A_m}^{org.}}{(c_{A_1}^{org.})^m} \quad (2.46)$$

Im 1-n-m-Modell wird zusätzlich die Gleichgewichtskonstante $K_{m,n}$ eingeführt.

$$K_{m,n} = \frac{c_{A_n}^{org.}}{(c_{A_m}^{org.})^n} \quad (5.12)$$



Für das Gleichgewicht $(A)_1 \in (A)_n$ gilt somit

$$K_{1,n} = \frac{c_{A_n}^{org.}}{(c_{A_1}^{org.})^n} = (K_{1,m})^{\frac{n}{m}} K_{m,n} \quad (5.13)$$

Bei gleichem Vorgehen wie in Kapitel 2.4.1 ergibt sich für die Gesamtkonzentration in der organischen Phase

$$\begin{aligned} c_{A,ges.}^{org.} &= c_{A_1}^{org.} + m \cdot c_{A_m}^{org.} + n \cdot c_{A_n}^{org.} \\ &= c_{A_1}^{org.} + m \cdot K_{1,m} (c_{A_1}^{org.})^m + n \cdot K_{1,n} (c_{A_1}^{org.})^n \end{aligned} \quad (5.14)$$

und für den Verteilungskoeffizienten

$$K_C = \frac{c_{A,ges.}^{org.}}{c_A^{H_2O}} = K_v + m \cdot K_{1,m} K_v^m (c_A^{H_2O})^{m-1} + n \cdot K_{1,n} K_v^n (c_A^{H_2O})^{n-1} \quad (5.15)$$

Im 1-m- ∞ -Modell gilt für $c_{A,ges.}^{org.}$ nach [154]:

$$c_{A,ges.}^{org.} = c_{A_1}^{org.} + \frac{K_{1,m} (c_{A_1}^{org.})^m (m - [m-1] K_{1,\infty} c_{A_1}^{org.})}{(1 + K_{1,\infty} c_{A_1}^{org.})^2} \quad (5.16)$$

und damit

$$K_C = \frac{c_{A,ges.}^{org.}}{c_A^{H_2O}} = K_v + \frac{K_{1,m} K_v^m (c_A^{H_2O})^{m-1} (m - [m-1] K_{1,\infty} K_v c_A^{H_2O})}{(1 + K_{1,\infty} K_v c_A^{H_2O})^2} \quad (5.17)$$

Das 1-n-Modell (Gl.(2.48)), das 1-n-m-Modell (Gl.(5.15)) und das 1-m- ∞ -Modell (Gl.(5.17)) wurden für verschiedene Werte von n und m an die gemessenen Verteilungsdaten mit Phenolkonzentrationen über 5 g/l in der wässrigen Phase angepasst. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 9 aufgelistet. χ^2 ist hierbei die Summe der Quadrate der Abweichungen der berechneten Verteilungskoeffizienten von den gemessenen, dividiert durch die Anzahl der Freiheitsgrade, welche der Anzahl experimentellen Meßpunkte minus der Anzahl der Parameter (K_v , $K_{1,m}$, $K_{1,n}$) entspricht.

1-m-n-Modell	K_V	$K_{l,m}/(\text{l/mol})^{m-1}$	$K_{l,n}/(\text{l/mol})^{n-1}$	χ^2
1-2	0,088 ± 0,017	17,8 ± 9,5		4,59·10 ⁻⁴
1-3	0,125 ± 0,006	63 ± 13		1,13·10 ⁻⁴
1-4	0,139 ± 0,003	367 ± 48		4,36·10 ⁻⁵
1-5	0,147 ± 0,005	2386 ± 481		9,10·10 ⁻⁵
1-6	0,153 ± 0,006	16,2·10 ³ ± 5,1·10 ³		1,89·10 ⁻⁴
1-2-4	0,134 ± 0,009	0,6 ± 1,1	393 ± 70	4,82·10 ⁻⁵
1-3-4	0,137 ± 0,006	5 ± 15	343 ± 86	5,10·10 ⁻⁵
1-2-5	0,127 ± 0,006	2 ± 1	3,6·10 ³ ± 0,7·10 ³	3,12·10 ⁻⁵
1-3-5	0,136 ± 0,005	23 ± 10	2,0·10 ³ ± 0,4·10 ³	4,09·10 ⁻⁵
1-4-5	0,139 ± 0,005	353 ± 190	0,1·10 ³ ± 1,3·10 ³	5,23·10 ⁻⁵
1-2-6	0,123 ± 0,005	3,80 ± 0,94	39,8·10 ³ ± 8,8·10 ³	2,66·10 ⁻⁵
1-3-6	0,135 ± 0,004	29,8 ± 8,2	14,9·10 ³ ± 3,1·10 ³	3,47·10 ⁻⁵
1-4-6	0,140 ± 0,005	344 ± 120	1,4·10 ³ ± 6,4·10 ³	5,18·10 ⁻⁵
1-3-∞	0,128 ± 0,010	56 ± 42	4·10 ⁻⁴ ± 3,8	1,46·10 ⁻⁴
1-4-∞	0,139 ± 0,005	364 ± 192	0,02 ± 2,6	5,27·10 ⁻⁵
1-5-∞	0,141 ± 0,005	7,4·10 ³ ± 3,9·10 ³	5,5 ± 2,2	6,48·10 ⁻⁵
1-6-∞	0,144 ± 0,005	11,2·10 ⁴ ± 5,4·10 ⁴	8,1 ± 1,3	8,47·10 ⁻⁵

Tabelle 9: Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Assoziaten aus der Anpassung der Verteilungsdaten von Phenol zwischen Cyclohexan und Wasser bei 298 K

Die Ergebnisse für das 1-2-3-Modell sind nicht dargestellt, da $K_{1,2}$ nur mit einem negativen Wert erhalten werden konnte. Aus dem 1-2-Modell ergibt sich eine lineare Funktion, welche die Krümmung der Meßwerte in Abb. 27 nicht wiedergeben kann. Für die Modelle 1-4-5, 1-4-6, 1-3-∞ und 1-4-∞ ist der Anpassungsfehler von $K_{l,n}$ so groß, daß die Modelle 1-3 und 1-4 wahrscheinlicher sind. Die Betrachtung der χ^2 -Werte zeigt, daß ein Modell, welches von der Bildung von Dimeren und Hexameren ausgeht (1-2-6), am wahrscheinlichsten ist, gefolgt von den Modellen 1-2-5 und 1-3-6.

Die Größe der Assoziat ist häufig vom organischen Lösungsmittel abhängig und kann auch mit anderen Methoden bestimmt werden (z.B. kalorimetrisch oder über Dampfdruckmessungen) [154]. Für Phenol in Cyclohexan bei 298 K werden das 1-3- [155] und das 1-5-Modell [156] vorgeschlagen, bei 295 K das 1-3-∞-Modell [156, 157].

Um den Salzeffekt von Natriumchlorid auf die Verteilung von Phenol zwischen Wasser und einem organischen Lösungsmittel bestimmen zu können, muß der Verteilungskoeffizient im System ohne Salz in Abhängigkeit von der Phenolkonzentration in der organischen Phase bekannt sein, damit μ_N^{II} bei der Berechnung von γ_N/γ_N^0 für beide Aktivitätskoeffizienten gleich groß ist (siehe Kapitel 2.4.3.2). Die gemessenen Verteilungskoeffizienten in einem Temperaturbereich von 293 K bis 333 K sind in Abb. 28 mit den entsprechenden Konzentrationsgrenzen abgebildet. Die Konzentrationsgrenzen ergeben sich aus den Verteilungsexperimenten mit NaCl (s.u.). Um die Minima im den Kurvenverläufen (außer bei 293 K) erfassen zu können, werden die Verteilungskoeffizienten durch Polynome 2. Grades beschrieben.

Temperatur	a_2	a_1	a_0
293 K	-0,0011	0,0044	0,1255
298 K	0,001	0,0049	0,1233
303 K	0,0045	- 0,0221	0,1979
313 K	0,0041	- 0,0121	0,1971
323 K	0,0009	- 0,0011	0,2258
333 K	0,0083	- 0,0297	0,2833

Tabelle 10: Daten der Trendkurven $K_c(c_{\text{Phenol}}^{\text{org.}}) = \sum_{i=0}^2 a_i (c_{\text{Phenol}}^{\text{org.}})^i$

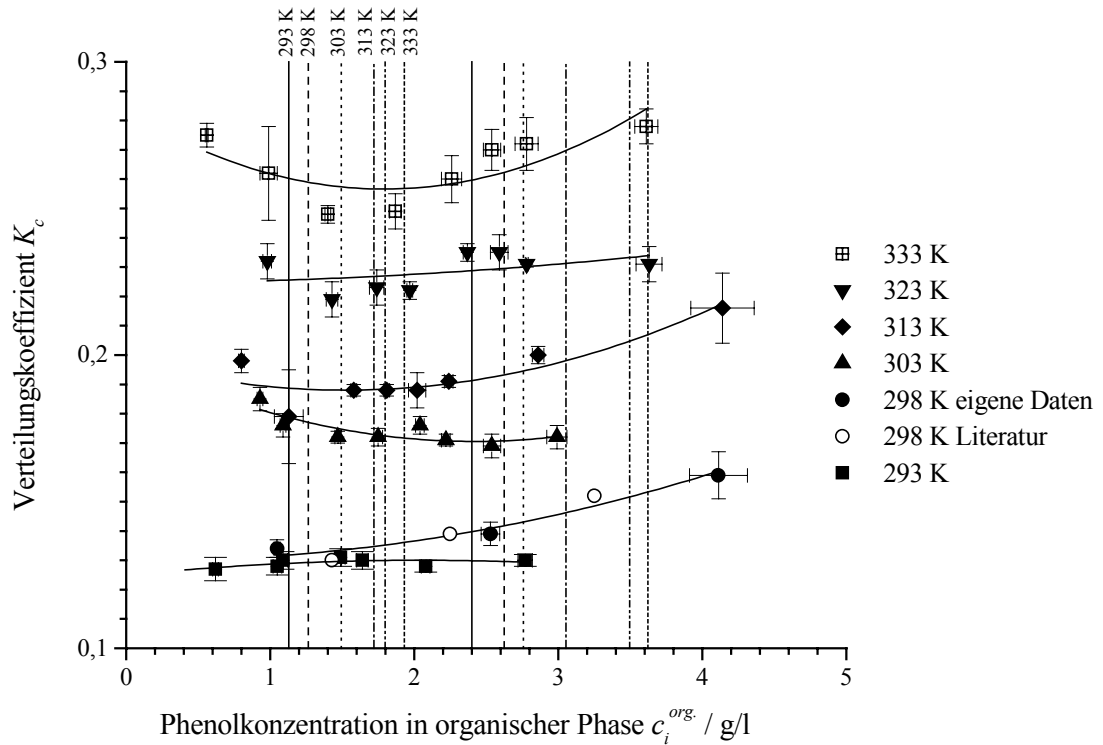


Abb. 28: Verteilung von Phenol zwischen Cyclohexan und Wasser (Literatur [152])

Bei Zugabe von NaCl wurden für eine Phenolkonzentration von 5 g/l im gesamten System (analog zu [113]) und einem Volumenverhältnis der beiden Phasen von 1:1 die dargestellten Verteilungskoeffizienten gefunden (Abb. 29, Abb. 30). Zum Vergleich sind mit 0 mol/l NaCl solche Verteilungsdaten aus Abb. 28 eingezeichnet, die der genannten Gesamtkonzentration am nächsten kommen.

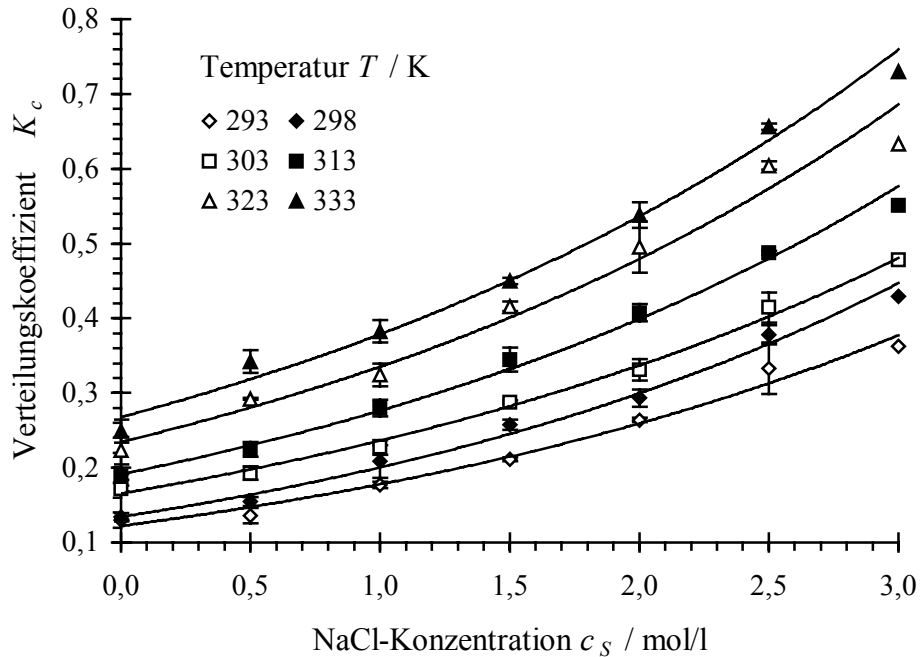


Abb. 29: Salzeinfluß von Natriumchlorid auf die Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Cyclohexan, (—) Berechnung nach (2.56)

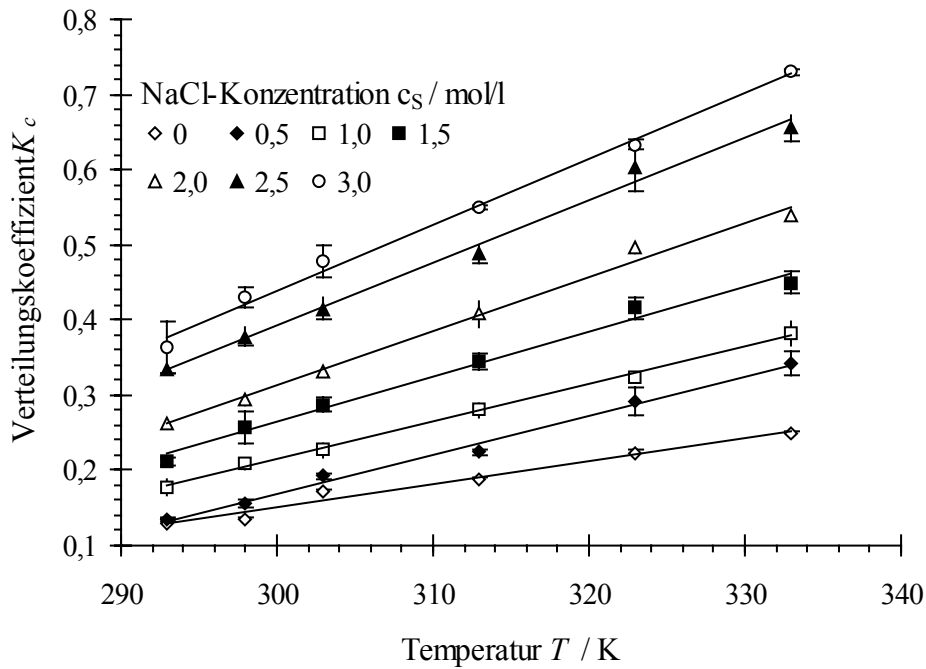


Abb. 30: Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur, (—) lineare Interpolation

Um aus den gewonnen Verteilungskoeffizienten die Setschenow-Konstante zu bestimmen, wird nach

$$\log \frac{K_c}{K_c^0} = k_s \cdot c_s \quad (2.56)$$

durch Auftragung von $\log(K_c/K_c^0)$ gegen die Salzkonzentration c_s die Steigung der resultierenden Geraden bestimmt. Dieses Verfahren findet in Abb. 31 für 298 K exemplarisch Anwendung. Die Funktionsgleichungen der Anpassungsgeraden sowie der Fehlergeraden sind angegeben.

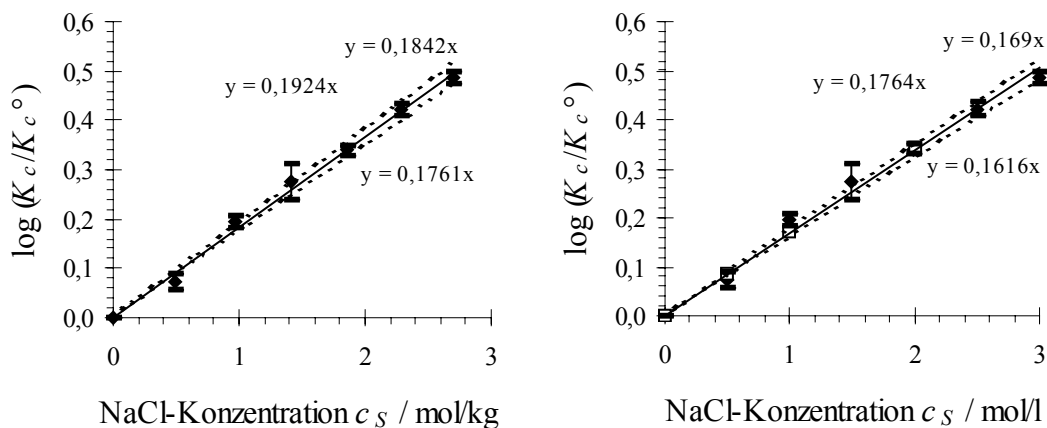


Abb. 31: Bestimmung des k_s -Wertes bei 298 K durch Auftragung von $\log(K_c/K_c^0)$ gegen c_s [mol/kg und mol/l]: (\square) Literaturdaten [158], (\blacklozenge) eigene Daten

Die so erhaltenen Setschenow-Konstanten k_S sind in Abb. 32 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

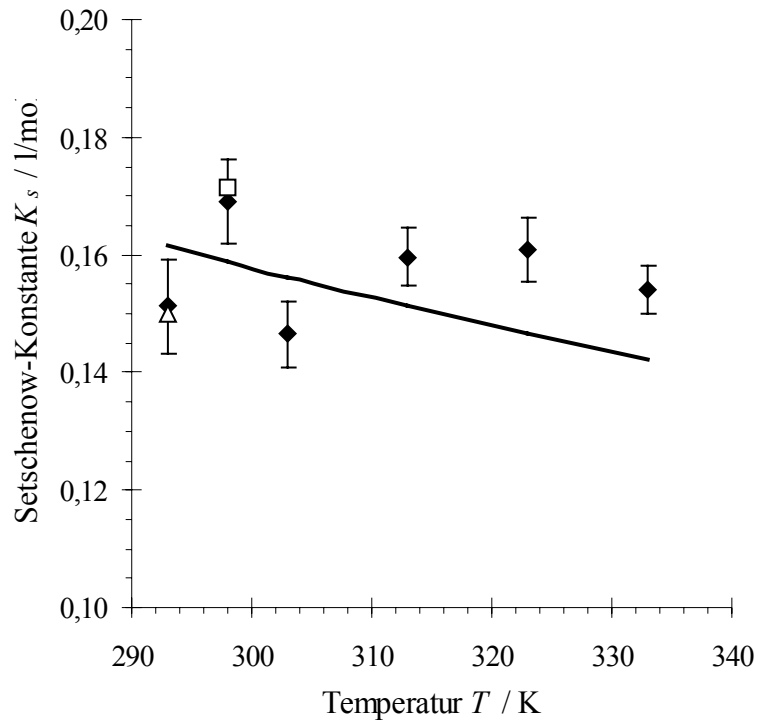


Abb. 32: k_S -Werte für Natriumchlorid und Phenol: Literaturdaten (□)[158], (Δ)[159]; eigene Werte (◆); (—) Berechnung mit STM

Zudem findet sich in Abb. 32 eine nach STM (siehe 2.4.3.3) berechnete Kurve der Setschenow-Konstante in Abhängigkeit von T . Zur Berechnung wird über die von der Temperatur abhängige Dichte von reinem Phenol das Molekülvolumen und mit (2.60) die Oberfläche Ω des Moleküls unter der Annahme dichtest gepackter Kugeln bestimmt. Ω wird im weiteren als Oberfläche des Molekularkäfigs angesetzt, die zu 70% dem aromatischen Ring und zu 30% der Hydroxygruppe zugerechnet wird. Das Produkt $\Omega \cdot \Delta\sigma$ in (2.58) wird also wie folgt aufgeteilt:

$$\Omega \cdot \Delta\sigma = (0,7 \cdot \Omega \Delta\sigma_{Benzol} + 0,3 \cdot \Omega \Delta\sigma_{Hydroxygruppe}) \quad (5.18)$$

Die Daten für $\Delta\sigma_{Benzol}$ und $\Delta\sigma_{Hydroxygruppe}$ sind in [118] und [119] veröffentlicht. Mit Hilfe von (2.61) kann dann die Setschenow-Konstante errechnet werden. Obwohl die experimentellen k_S -Werte in Abb. 32 nicht innerhalb ihrer Fehlergrenzen wiedergegeben werden, sind doch die Größenordnung und der mit zunehmender Temperatur abnehmende Trend der Daten richtig beschrieben.

In Abb. 33 ist der experimentelle Wert von k_S bei 313 K und Atmosphärendruck für Phenol und Natriumchlorid den Daten bei hohen Drücken im System Phenol/H₂O/CO₂ und NaCl, ebenfalls bei 313 K, [113] gegenüber gestellt. Man erkennt, daß sich bei höheren Drücken, wenn CO₂ organischen Lösungsmitteln vergleichbare Dichten aufweist, die Setschenow-Konstante immer weiter dem Wert bei Atmosphärendruck annähert. Dieses Ergebnis läßt sich damit erklären, daß die Setschenow-Konstante von der Natur der nichtwäßrigen Phase, des organischen Lösungsmittels, unabhängig ist.

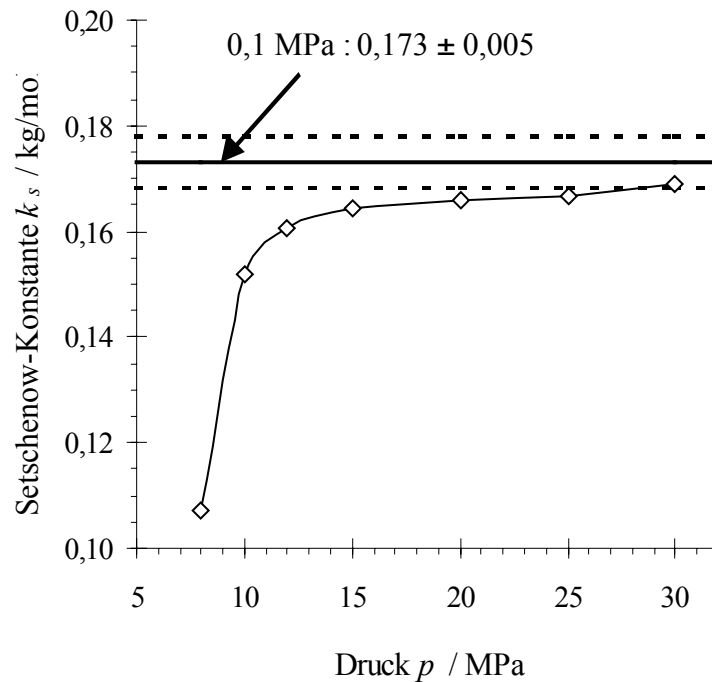


Abb. 33: k_S -Werte bei 313 K für Natriumchlorid und Phenol im System Wasser und CO_2 in Abhängigkeit vom Druck [113] (\diamond) im Vergleich mit dem Wert bei Atmosphärendruck

5.1.3 Verteilung von Phenol bei hohen Drücken

Aus dem Verhältnis der Konzentrationen von Phenol in der CO_2 -reichen und der wässrigen Phase ergeben sich bei den Hochdruck-Verteilungsexperimenten die Koeffizienten K_c , bzw. mit Gl.(2.44) K_x . In Abb. 34 sind für 313 K die Verteilungskoeffizienten von Phenol zwischen Wasser und CO_2 gegen den Druck aufgetragen. Die drei abgebildeten Datensätze wurden unter Verwendung der in Kapitel 4.1.1.1 beschriebenen Apparatur bei gleicher Versuchsführung gemessen. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen gute Übereinstimmung mit [107], liegen aber rund 10% unter denen aus [113]. Wie bereits in Kapitel 4.2.1 dargestellt, liegt die Ursache für diese systematische Abweichung der K-Werte vermutlich in voneinander abweichenden Kalibrierungen für die drei verwendeten UV-VIS-Spektrometer.

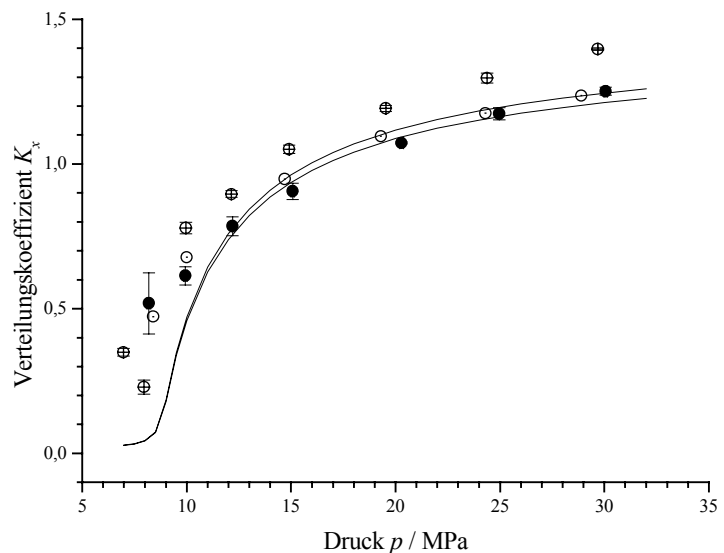


Abb. 34: Verteilung von Phenol zwischen Wasser und CO_2 bei 313 K: (O) Daten aus [107], (\oplus) aus [113] und (●) aus dieser Arbeit

5.1.4 Einsalzeffekt bei hohen Drücken

In Abb. 35 sind die Verteilungskoeffizienten von Phenol zwischen CO_2 und Wasser bei verschiedenen Konzentrationen von Tetramethylammoniumbromid $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, bei Drücken bis 30 MPa und bei 313 K dargestellt.

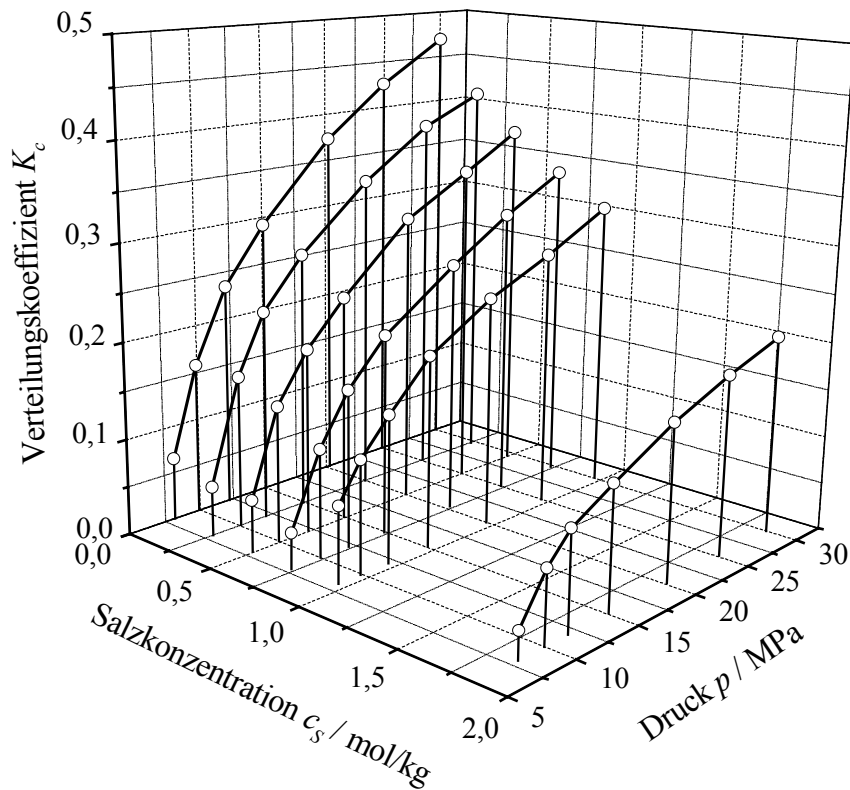
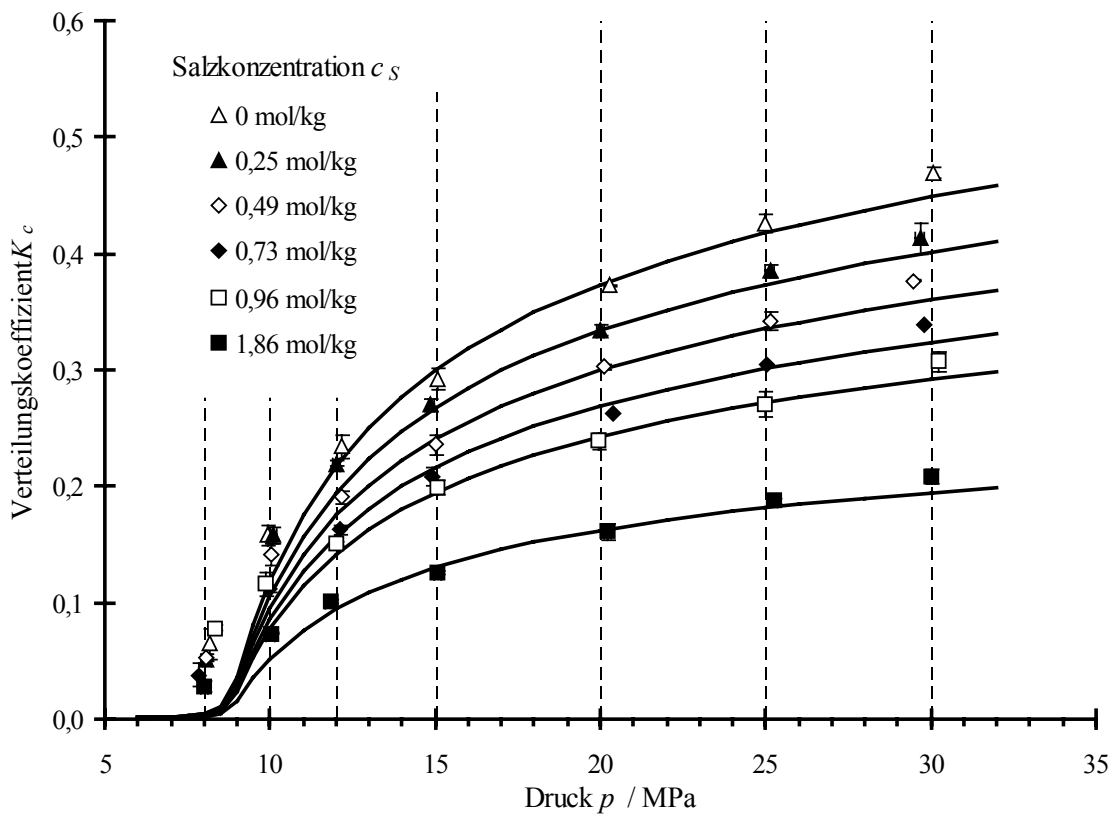
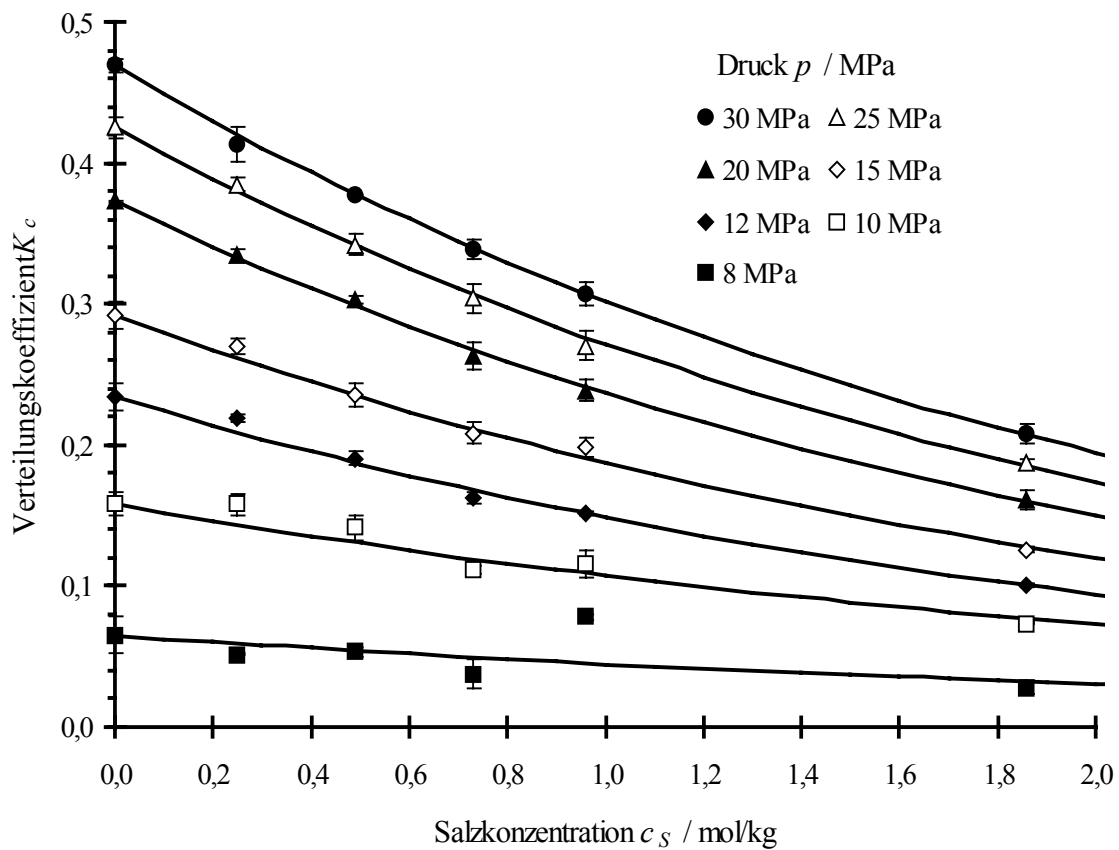


Abb. 35: Salzeinfluß von Tetramethylammoniumbromid auf die Verteilung von Phenol zwischen Wasser und Kohlendioxid bei 313 K

Deutlich ist die Abnahme von K_c , das Einsalzen, mit zunehmender Konzentration des Tetramethylammoniumbromids c_s zu erkennen. Warum quartäre Ammoniumsalze nicht den allgemein erwarteten Aussalzeffekt aufweisen, ist im Rahmen von STM leicht zu verstehen: grenzflächenaktive Substanzen, wie z.B. $(\text{R})_4\text{N}^+\text{X}^-$, führen zu einer negativen Änderung der Grenzflächenspannung $\Delta\sigma$ und nach (2.59) damit zu $k_S < 0$. Spezifische Wechselwirkungen zwischen Phenol und dem $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ -Ion [160] sind dabei nicht berücksichtigt, haben aber den gleichen Effekt zur Folge. Abb. 36 zeigt die Abhängigkeit der K_c -Werte vom Druck als Projektion der Kurven aus Abb. 35. Die Isothermen zeigen den typischen Verlauf, wie er bereits in Kapitel 2.4.2 diskutiert wurde. Die Interpolationskurve bei $c_s = 0$ mol/kg wurde nach Gl.(5.3) mit $A' = 15,86$ und $b = 0,0074$ berechnet. Von diesen Werten ausgehend ergeben sich die weiteren Kurven mit $k_S = -0,1947$ kg/mol. Die gegen die Salzkonzentrationen aufgetragenen Isobaren von K_c in Abb. 37 wurden durch exponentielle Funktionen beschrieben (2.56), die auf den jeweiligen K_c^0 -Daten und den ermittelten $k_S(p)$ -Werten (s.u.) basieren.

Abb. 36: Verteilungskoeffizient K_c (Abb. 33) in Abhängigkeit vom DruckAbb. 37: Verteilungskoeffizient K_c in Abhängigkeit von der $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ -Konzentration

Die Bestimmung der k_S -Werte erfolgte wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben. Die Ergebnisse sind in Abb. 38 dargestellt.

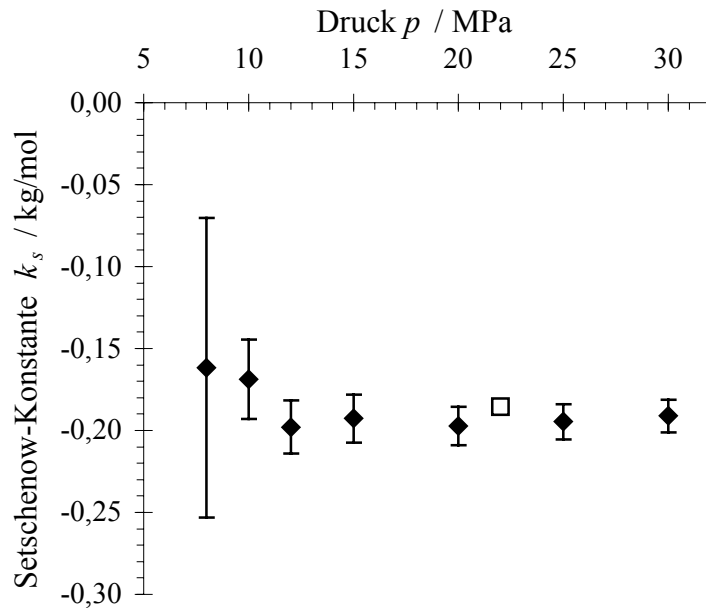


Abb. 38: k_S -Werte für Tetramethylammoniumbromid und Phenol im System Wasser und CO_2 in Abhängigkeit vom Druck bei 313 K: (□) aus [113], (◆) diese Arbeit

Abgesehen von $p = 8$ MPa, insbesondere bei $c_S = 0,96$ kg/mol (Abb. 37), werden die gemessenen Verteilungskoeffizienten gut durch Gleichung (2.56) und die dargestellten k_S -Daten beschrieben. Der einzelne, in [113] bestimmte Wert bei 22 MPa stimmt gut mit den Daten aus dieser Arbeit überein. Während bei NaCl und Phenol (Abb. 33) bei Drücken unter 12 MPa ein steiler Anstieg von k_S beobachtet werden konnte ($\Delta k_S \approx 0,05$), findet man in Abb. 38 einen etwas geringeren Abfall von k_S , der durch die großen Fehlergrenzen in Frage gestellt wird. Über 12 MPa ändert sich, wie bei NaCl/Phenol, k_S nur noch wenig. In Abb. 33 kann noch ein leichter Anstieg beobachtet werden, in Abb. 38 bleibt k_S innerhalb des Fehlers konstant. Ob sich k_S im höheren Druckbereich auch für Tetramethylammoniumbromid an den entsprechenden Wert bei Atmosphärendruck annähert, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft.

Die Berechnung der Kurven in Abb. 36 erfolgte mit dem Mittelwert der Setschenow-Konstanten für $p \geq 12$ MPa ($k_S = -0,1947$ kg/mol) und liefert über diesem Druck gute Ergebnisse. Für $p < 12$ MPa versagt die Berechnung nicht nur wegen der Abweichung der experimentellen k_S -Daten von dem mittleren Wert bei höheren Drücken, sondern vor allem wegen der schlechteren Beschreibung der Meßwerte bei $c_S = 0$ mol/kg durch die Interpolation in diesem Druckbereich.

Berücksichtigt man den Ansatz (2.49) [107] für K , so kann mit Gleichung (5.3) das Verteilungsverhalten organischer Verbindungen zwischen Wasser und komprimiertem Kohlendioxid über einen weiten Druck- und Temperaturbereich abgeschätzt werden. Die Ergebnisse für Natriumchlorid aus [113] und für Tetramethylammoniumbromid weisen bei höheren Drücken auf einen gleichbleibenden Salzeffekt in vergleichbarer Höhe wie für konventionelle, organische Lösungsmittel hin, der bei niedrigeren Drücken abnimmt.

5.2 DAMPF-FLÜSSIG-PHASENGLEICHGEWICHTE

Die Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichte von C_4H_n -Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit Kohlendioxid wurden von BARDAS [121] und REEPS [161] in wissenschaftlichen Arbeiten durchgeführt, die im Rahmen dieser Dissertation betreut wurden.

Analysemethode	System	Temperaturen
Gaschromatographisch	1,3-Butadien + CO ₂ [161]	303, 313, 333 K
	n-Butan + CO ₂ [121]	311 K
Gravimetrisch	1-Butin + CO ₂ [121]	303, 313, 333 K
	1,3-Butadien + CO ₂ [121]	313 K

Zunächst werden die Ergebnisse der einzelnen Systeme vorgestellt und anschließend mit Daten von anderen $C_4H_n + CO_2$ -Mischungen aus der Literatur verglichen. Alle Meßdaten wurden mit der Peng-Robinson-Zustandsgleichung (PR-EOS) (Kapitel 2.3.2) mit einem in [64] entwickelten Programm korreliert und berechnet. Die Wechselwirkungsparameter sind in Tabelle 11 aufgelistet.

5.2.1 n-Butan + CO₂ [121]

Zur Überprüfung der modifizierten Apparatur (Kapitel 4.1.1.3) und zur Optimierung der Probenahme wurde das in der Literatur häufig vermessene Phasengleichgewicht von n-Butan + CO₂ bei 311 K experimentell bestimmt. Es ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Daten aus [55, 162, 163, 164].

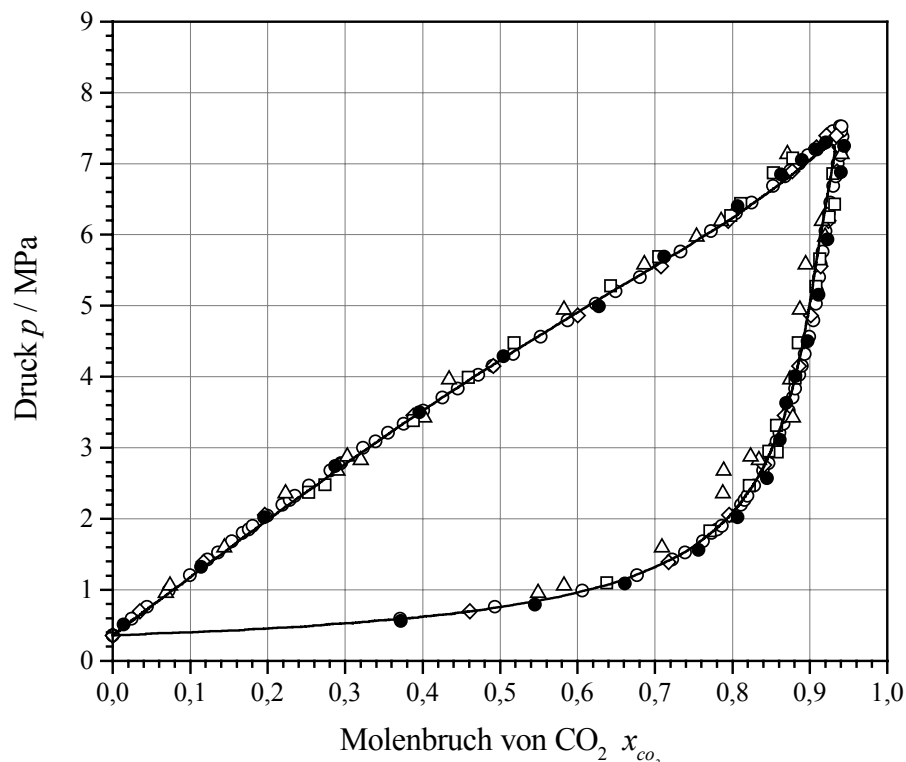


Abb. 39: Phasendiagramm von n-Butan + CO₂ bei 311 K:

Literaturdaten: (○) aus [55], (Δ) aus [162], (◇) aus [163], (□) aus [164],
 (●) eigene Daten, (—) berechnet mit PR-EOS

5.2.2 1,3-Butadien + CO₂ [161, 121]

Die binäre Mischung aus 1,3-Butadien und CO₂ wurde bei 303, 313 und 333 K untersucht, wobei bei 313 K sowohl die gaschromatographische als auch die gravimetrische Analyse- methode angewendet wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 40 dargestellt.

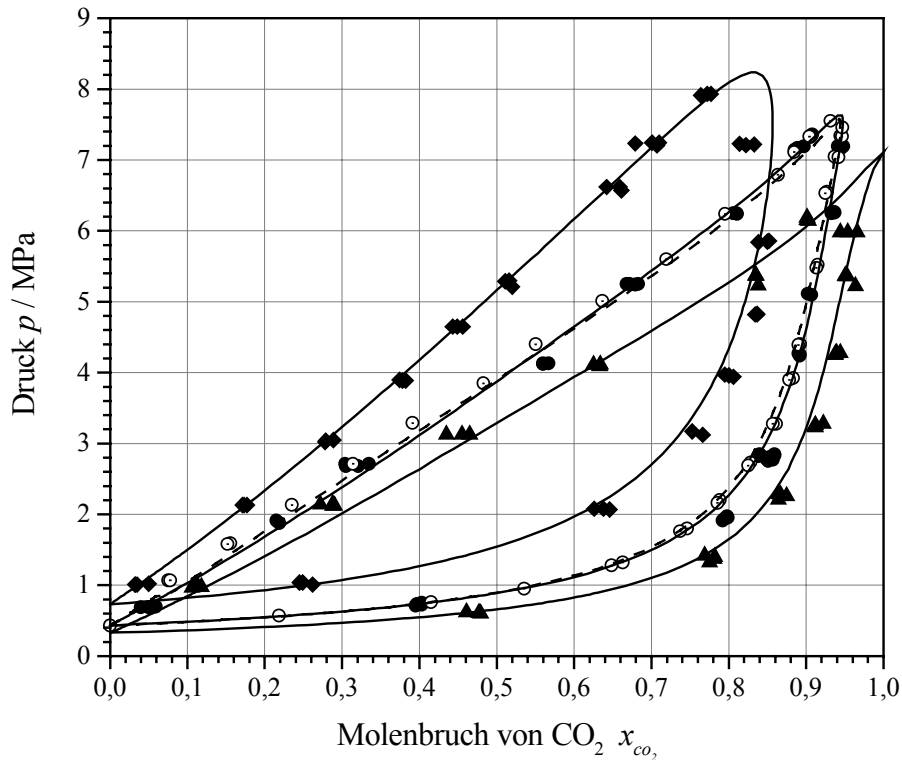


Abb. 40: Phasendiagramm von 1,3-Butadien + CO₂:
 gaschromatographisch: (▲) 303K, (●) 313 K, (◆) 333 K,
 gravimetrisch: (e) 313 K, (—, --) berechnet mit PR-EOS

Trotz zufriedenstellender Übereinstimmung weisen die Daten, welche der gaschromatographischen Analyse entspringen, deutlich größere Schwankungen auf als die der gravimetrischen Analyse. Dies wird in erster Linie auf eine verbesserte Probennahme bei dem gravimetrischen Verfahren zurückgeführt.

Während sich bei 303 K der zweiphasige Bereich über alle möglichen Zusammensetzungen mit $0 \leq x_{\text{CO}_2} \leq 1$ erstreckt, ist bei 313 und 333 K die kritische Temperatur des Kohlendioxids überschritten. Die Phasengleichgewichtsschleifen berühren bei diesen Temperaturen die Ordinate bei $x_{\text{CO}_2} = 1$ nicht. Das Maximum dieser Kurven entspricht dem binären kritischen Punkt. Deutlich ist zu erkennen (Abb. 40, Abb. 41), daß bei 333 K der Molenbruch der Gasphase ab einem bestimmten Druck bis hin zum kritischen Punkt wieder abnimmt.

5.2.3 1-Butin + CO₂ [121]

Das System 1-Butin + CO₂ wurde ebenfalls bei 303, 313 und 333 K untersucht, allerdings nur mit dem gravimetrischen Verfahren. Abb. 40 zeigt das Phasenverhalten.

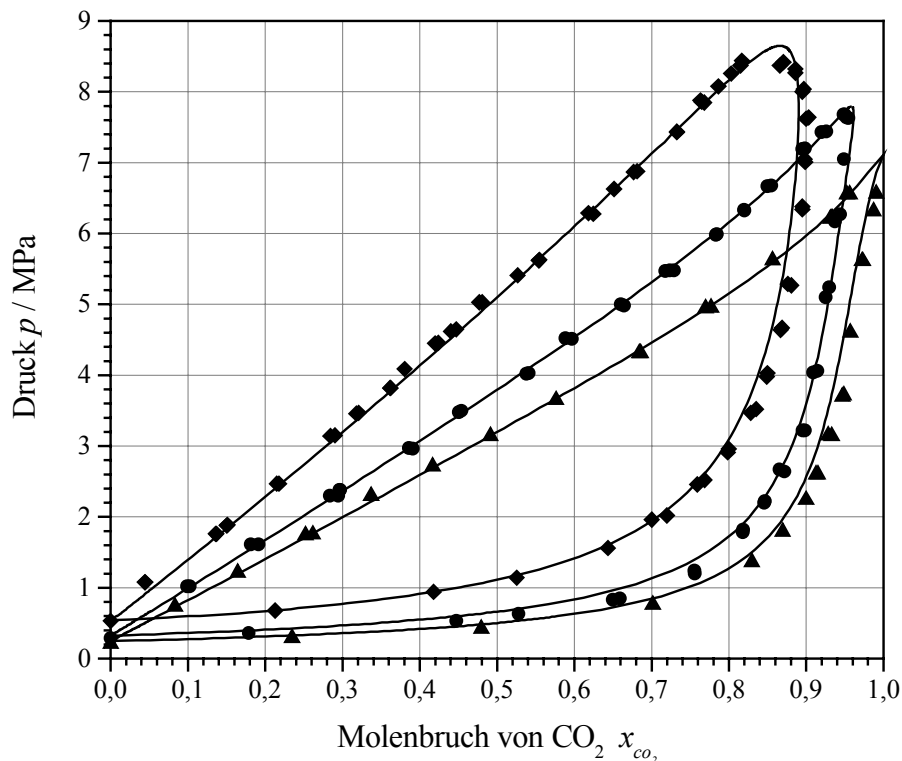


Abb. 41: Phasendiagramm von 1-Butin + CO₂: (▲) 303K, (●) 313 K, (◆) 333 K, (—) berechnet mit PR-EOS

Innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs zeigt dieses System, wie auch 1,3-Butadien + CO₂, ein Typ I-Verhalten (Kapitel 2.3.1), d.h. es kommt zu keiner flüssig-flüssig Entmischung und die binäre kritische Linie $\{l_1=g\}$ wird nicht unterbrochen. Da möglicherweise bei niedrigeren Temperaturen eine flüssig-flüssig Mischungslücke auftritt, kann eine klare Zuordnung zu Typ I oder II nicht erfolgen. Wie auch in Abb. 39 und Abb. 40 können die experimentellen Daten der wenig asymmetrischen Systeme C₄H_n + CO₂ gut durch die PR-EOS beschrieben werden. Dabei zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten der Flüssigphase. In der Gasphase liegen die berechneten Werte jedoch bei niedrigeren Molenbrüchen als die gemessenen. Im kritischen Gebiet führen die Berechnungen zu zu hohen kritischen Drücken (außer bei n-Butan + CO₂).

5.2.4 Vergleich der Systeme $C_4H_n + CO_2$

Die aus den Korrelationen mit der PR-EOS resultierenden Wechselwirkungsparameter k_{ij} sind zusammen mit den jeweiligen mittleren Abweichungen der gemessenen Zusammensetzungen von den berechneten $\Delta\bar{x}$ in Tabelle 11 zu finden.

System	T / K	k_{ij}	$\Delta\bar{x}$
n-Butan + CO₂	311	0,1162	0,013
1-Butin + CO₂	303	0,0372	0,013
	313	0,0399	0,026
	333	0,0454	0,008
	303-333	0,0422	0,015
1,3-Butadien + CO₂, grav.	313	0,0655	0,058
1,3-Butadien + CO₂, gc.	303	0,0568	0,016
	313	0,0441	0,013
	333	0,0414	0,015
	303-333	0,0475	0,015

Tabelle 11: Wechselwirkungsparameter k_{ij} und mittlere Abweichung der gemessenen

$$\text{Zusammensetzungen von den berechneten } \Delta\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_n |\Delta x|$$

Eine signifikante Temperaturabhängigkeit von k_{ij} in 1,3-Butadien + CO₂ und 1-Butin + CO₂ konnte innerhalb des experimentellen Bereiches nicht festgestellt werden. So führte eine Beschreibung der Phasengleichgewichte bei allen drei Temperaturen durch nur einen Wechselwirkungsparameter zu keiner deutlichen Zunahme von $\Delta\bar{x}$. Dies kann durch einen Vergleich mit den k_{ij} -Werten anderer $C_4H_n + CO_2$ -Systeme erklärt werden.

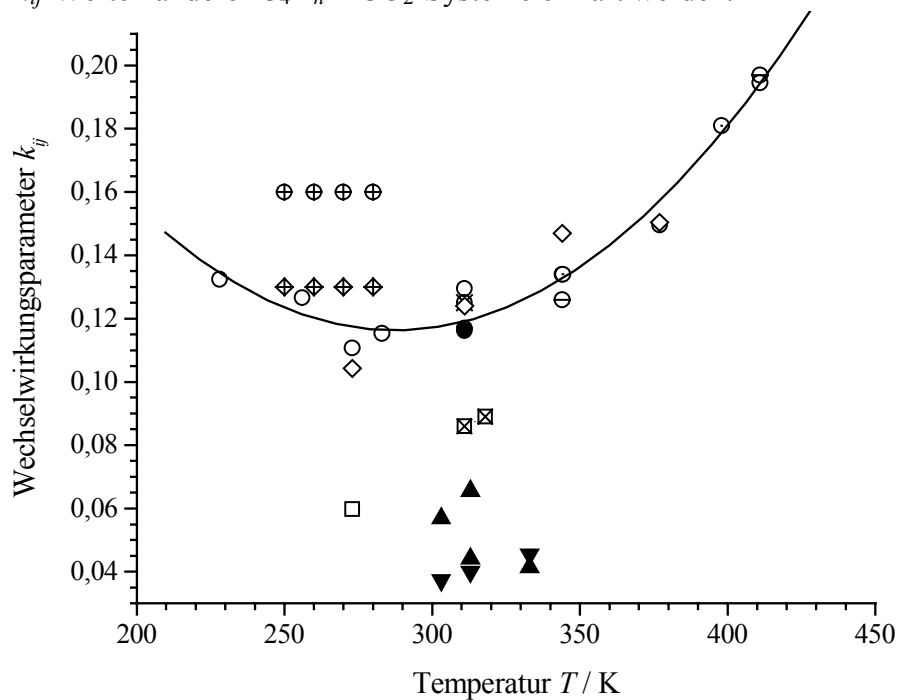


Abb. 42: Vergleich der k_{ij} -Werte einiger $C_4H_n + CO_2$ Systeme:

C_4H_n = n-Butan (O), i-Butan (◇), 1-Buten (□), 1,3-Butadien (▲), 1-Butin (▼),
 (—) quadratische Interpolation für n-Butan – CO₂,
 Symbole: offen [51], (+) [54], (•) [56], (x) [162], (-) [163], gefüllt: eigene Werte

Das Temperaturverhalten von k_{ij} für n-Alkan + Kohlendioxid-Gemische kann durch ein Polynom 2. Grades beschrieben werden [165]. Dies ist am System n-Butan + CO₂ in Abb. 42 gut zu erkennen (unter Vernachlässigung der Daten von [54]). Der in Tabelle 11 angegebene Wechselwirkungsparameter für n-Butan + CO₂ paßt gut zu den Werten aus der Literatur. Da die anderen C₄H_n + CO₂ Systeme nur in kleinen Temperaturbereichen untersucht wurden, kann keine Aussage über deren Temperaturverhalten gemacht werden. Unterstellt man ein ähnliches Verhalten wie bei n-Butan und CO₂, nur zu kleineren Werten hin verschoben, so kommen die Korrelationsdaten aus Tabelle 11 nahe des Minimums bei ca. 285 K zu liegen. Da für n-Butan und CO₂ hier auch nur kleine Änderungen von k_{ij} zu finden sind, verwundert die geringe Temperaturabhängigkeit des Parameters für 1,3-Butadien bzw. 1-Butin und CO₂ in diesem Temperaturbereich nicht.

Betrachtet man die relative Größe von k_{ij} für die einzelnen Systeme in Abb. 42, so ist deutlich zu erkennen, daß mit dem Grad der Ungesättigtheit die Beträge kleiner werden. Während k_{ij} -Daten von i-Butan + CO₂ im selben Bereich wie die von n-Butan + CO₂ liegen, befindet sich 1-Buten + CO₂ deutlich darunter. Für die Gemische mit den mehrfach ungesättigten Verbindungen 1,3-Butadien und 1-Butin ergeben sich noch niedrigere Werte. Die negative Abweichung des Attraktionsparameters von der Mischungsregel (Kapitel 2.3.2, Gl.(2.18)), die durch k_{ij} beschrieben wird, nimmt also mit zunehmendem Grad der Ungesättigtheit ab. Das bedeutet, daß mit zunehmendem Grad der Ungesättigtheit die C₄H_n + CO₂ Systeme immer besser der Van der Waals Mischungsregel gehorchen und die anziehenden Wechselwirkungen stärker werden.

Derselbe Trend ergibt sich aus der Betrachtung der Verteilungsfaktoren K_i der einzelnen Komponenten der binären Gemische bei 311 K (Abb. 43). K_i (Gl.(2.29)) ist ein Maß für die Tendenz einer Substanz, sich in der Gasphase anzureichern [166]. Am kritischen Punkt werden die K_i -Werte der Komponenten einer binären Mischung gleich eins. Wie man in Tabelle 12 erkennen kann, haben die Siedepunkte bzw. Dampfdrücke [167] und die Verteilungsfaktoren der C₄-Komponenten bei $K_{C_4H_n} \leq 1$ dieselbe Tendenz: 1-Butin mit dem niedrigsten Dampfdruck der Kohlenwasserstoffe im Vergleich hat auch die niedrigsten K -Werte, welche analog zu den Dampfdrücken bis zum i-Butan zunehmen. Die Werte bei $K_i < 1$ werden also durch die Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoffmolekülen untereinander erklärt. Die Lage der CO₂-Äste dagegen ($K_{CO_2} \geq 1$) wird durch unterschiedlich großen Kräfte zwischen Kohlenwasserstoff und CO₂ bestimmt. Auf Grund der geringeren zwischenmolekularen Abstände in der flüssigen Phase verringert eine stärkere Wechselwirkung zwischen CO₂ und C₄H_n den Verteilungsfaktor von CO₂. Die K_{CO_2} -Werte spiegeln denselben Trend wie die Wechselwirkungsparameter k_{ij} wider: mit zunehmendem Grad der Ungesättigtheit der C₄-Komponente des Gemischs nehmen die Kräfte zwischen dieser Komponente und CO₂ zu.

	Siedepunkt bei 0,1 MPa [168]	$p^{*,S}$ / MPa, mit Gl.(2.2) { ω [48]}	$p^{*,S}$ / MPa
i-Butan	261,5 K	0,516 {0,176}	0,497 bei 311 K [169]
1-Buten	266,7 K	0,406 {0,208}	0,4574 bei 313 K [44]
1,3-Butadien	268,7 K	0,411	0,4288 bei 313 K [44]
n-Butan	272,7 K	0,361	0,357 bei 311 K [55]
1-Butin	281,2 K	0,305	

Tabelle 12: Siedepunkte und Dampfdrücke der C₄-Komponenten

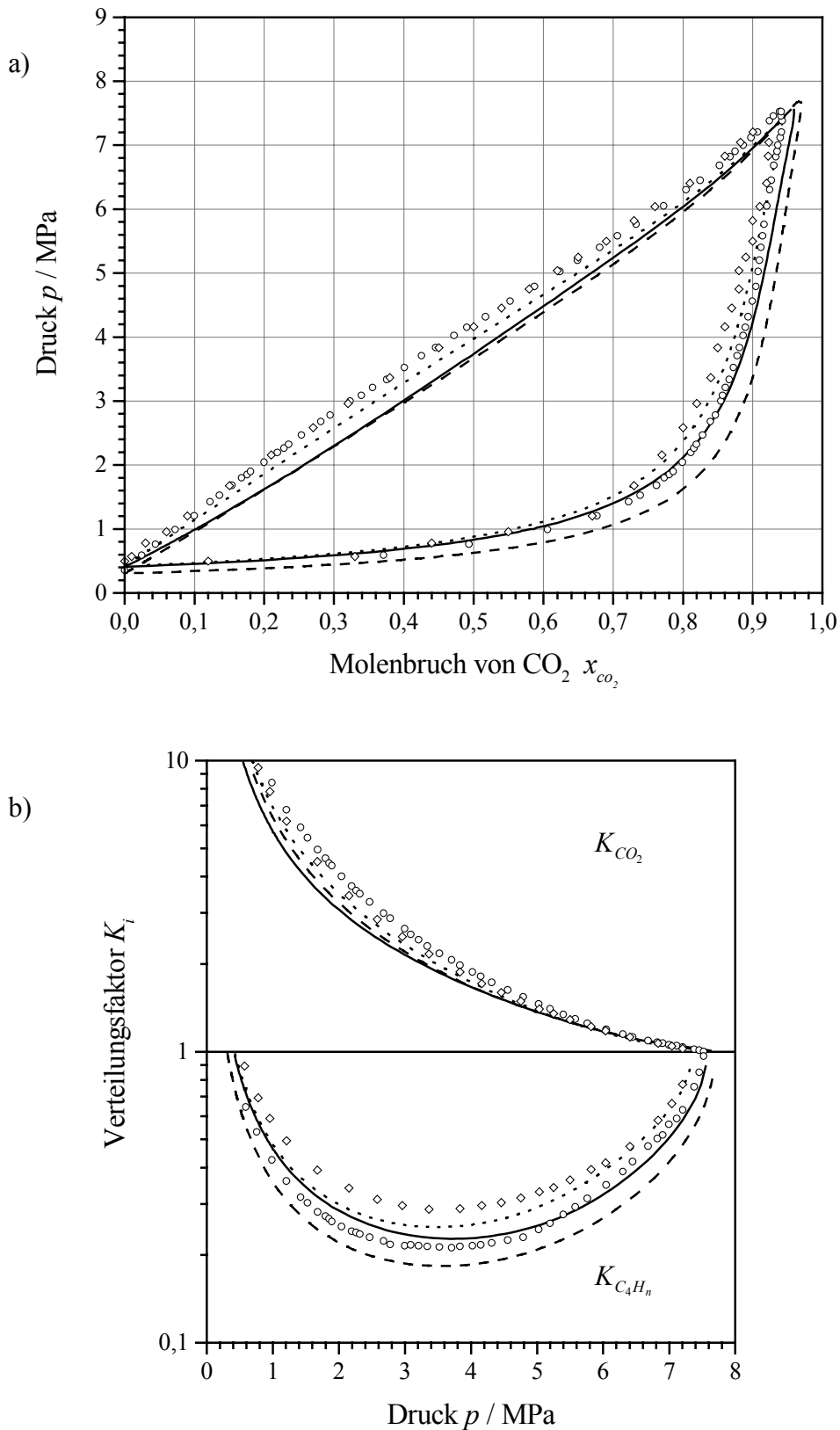


Abb. 43: Phasendiagramme (a) und Verteilungsfaktoren (b) bei 311 K:

(O) n-Butan + CO_2 [55], i-Butan + CO_2 (\diamond) [169],

Berechnung mit PR-EOS: (\cdots) 1-Buten + CO_2 mit $k_{ij} = 0,086$ [162],

(—) 1,3-Butadien + CO_2 mit $k_{ij} = 0,0475$,

(-- --) 1-Butin + CO_2 mit $k_{ij} = 0,0422$

5.3 LÖSLICHKEITEN VON FESTSTOFFEN IN KOHLENDIOXID

Die Löslichkeiten der folgenden Verbindungen in Kohlendioxid wurden mit Hilfe der in Kapitel 4.1.1.4 beschriebenen Apparatur durchgeführt:

Substanz	Temperaturen / K	Druckbereich / MPa
$C_{10}H_8$	308, 318, 328	< 30
$P(C_6H_5)_3$	300, 310, 320, 330	< 30
$P(C_6H_4F)_3$	310, 320, 330	< 12
$P(C_6F_5)_3$	310, 320, 330	< 19
$P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$	310, 320, 330	< 12

Nach der Darstellung der Löslichkeiten und Beobachtungen der einzelnen Verbindungen folgt der Vergleich der Substanzen untereinander. Die Löslichkeitsdaten in den Abbildungen wurden nach Chrastil [88] (Kapitel 2.3.4, Gl.(2.41)) interpoliert und die Parameter in Tabelle 13 aufgelistet.

5.3.1 Löslichkeit von Naphthalin in CO_2

Zur Überprüfung der Apparatur (Kapitel 4.1.1.4) wurde die Löslichkeit von Naphthalin bei drei Temperaturen experimentell bestimmt und mit Daten aus der Literatur verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 44 dargestellt und zeigen gute Übereinstimmung mit [68] und [70].

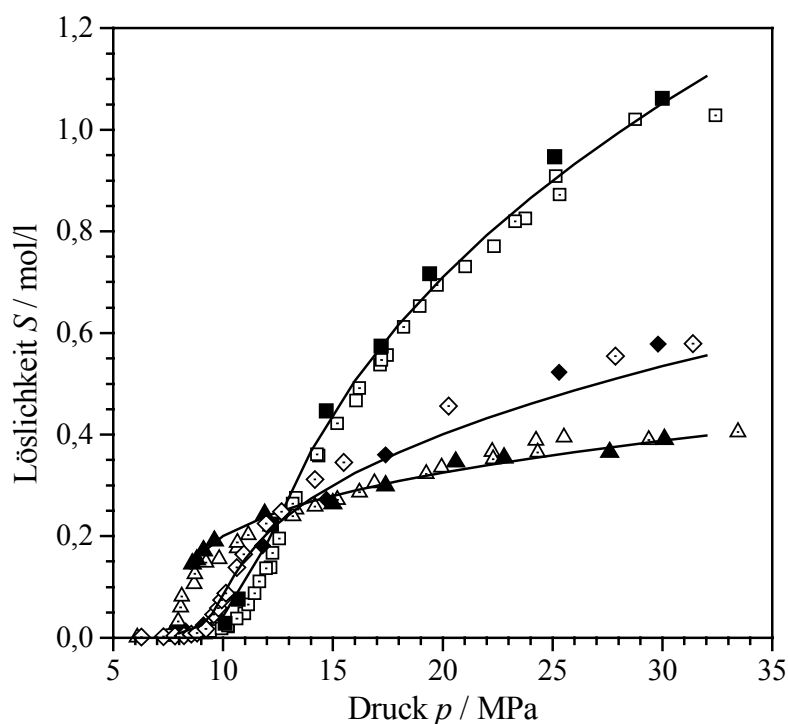


Abb. 44: Löslichkeit von Naphthalin in CO_2 gegen den Druck bei (Δ) 308 K, (\diamond) 318 K, (\square) 328 K; Symbole: offen [68], punktiert [70]; gefüllt: eigene Daten; Interpolation nach Gl.(2.41)

5.3.2 Löslichkeit von Triphenylphosphin in CO_2

In Abb. 45 ist die Löslichkeit von Triphenylphosphin in CO_2 in Abhängigkeit vom Druck und von der Dichte des reinen Kohlendioxids aufgetragen. In letzterem Diagramm ist eine doppelt logarithmische Skalierung verwendet, um den linearen Zusammenhang zwischen $\ln S$ und $\ln \rho$ zu verdeutlichen (Gl.(2.41)). Die Daten zeigen gute Übereinstimmung mit [141].

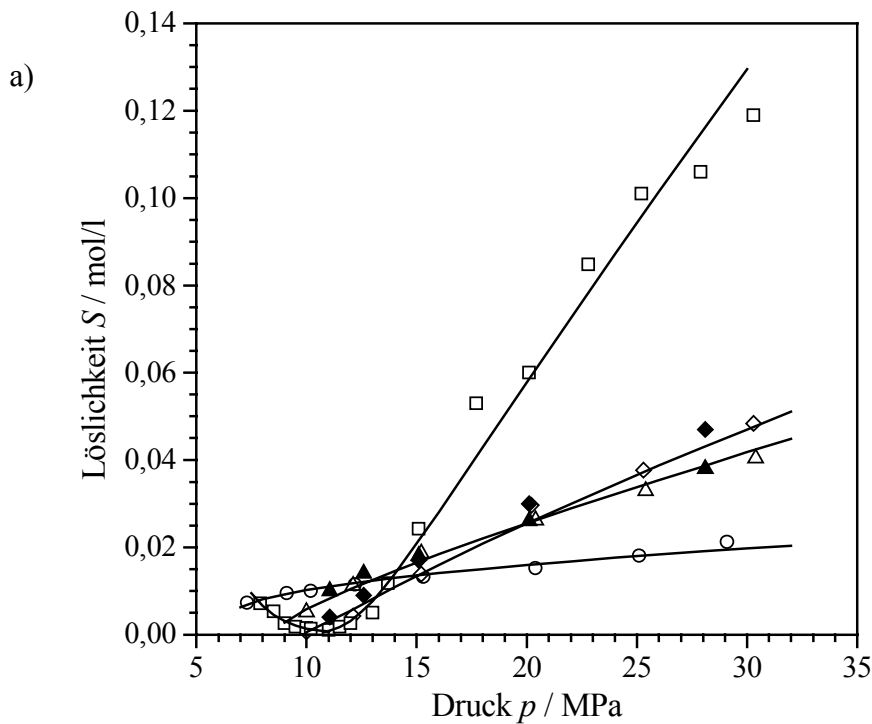


Abb. 45:

Löslichkeit von $P(C_6H_5)_3$ in CO_2 :

a) gegen den Druck

b) gegen die Dichte von CO_2

Lit.: (\blacktriangle) 310 K, (\blacklozenge) 320 K [141]

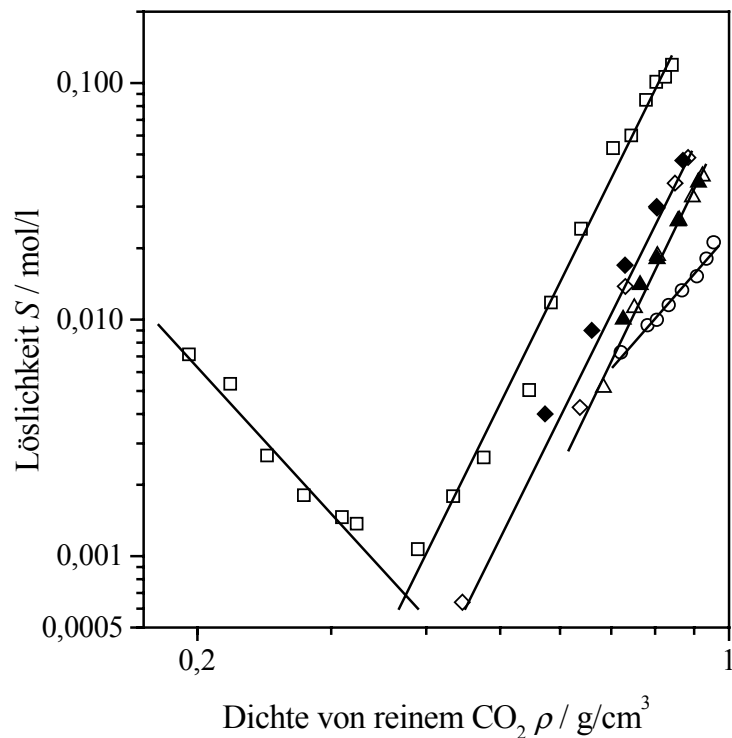
eigene Daten: (\circ) 300 K, (\triangle)

310 K, (\diamond) 320 K, (\square) 330 K;

Interpolation nach Gl.(2.41)

Die Isothermen zeigen über weite Strecken das bereits diskutierte Verhalten: bei niedrigen Drücken eine Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur, bei hohen Drücken Zunahme (Kapitel 2.3.3 und 2.4.2). Die Daten lassen sich gut mit Gl.(2.41) (Abb. 45b) beschreiben, wobei die Interpolationsgeraden mit Ausnahme von 300 K parallel sind. Auffällig ist auch die Abnahme der Löslichkeit mit zunehmendem Druck bei 330 K, die zu einer negativen Steigung in der linearen Interpolationsfunktion in Abb. 45b führt. Mit einer solchen Abnahme ist üblicherweise bei wesentlich höheren Dichten zu rechnen [2] und ein vergleichbares Verhalten konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Während die an Triphenylphosphin reiche Phase bei den niedrigeren Temperaturen fest blieb, wurde bei 330 K im Bereich der minimalen Löslichkeit Schmelzen der festen Phase beobachtet. Da sich die Steigung der Interpolationsfunktion in diesem Bereich ebenfalls ändert, wird angenommen, daß sich der Schmelzdruck am Schnittpunkt der beiden Anpassungsgeraden in Abb. 45b, also bei 10,9 MPa befindet. Der Schmelzpunkt ist trotz sonst unbekanntem Aussehen der p,T -Projektion des Systems ein Hinweis auf die Existenz einer slg-Dreiphasenlinie bei 330 K und 10,9 MPa (Kapitel 2.3.3).

b)



5.3.3 Löslichkeit von Tris(pentafluor)phenylphosphin in CO₂

In Abb. 46 wird die Löslichkeit von Tris(pentafluor)phenylphosphin in CO₂ dargestellt.

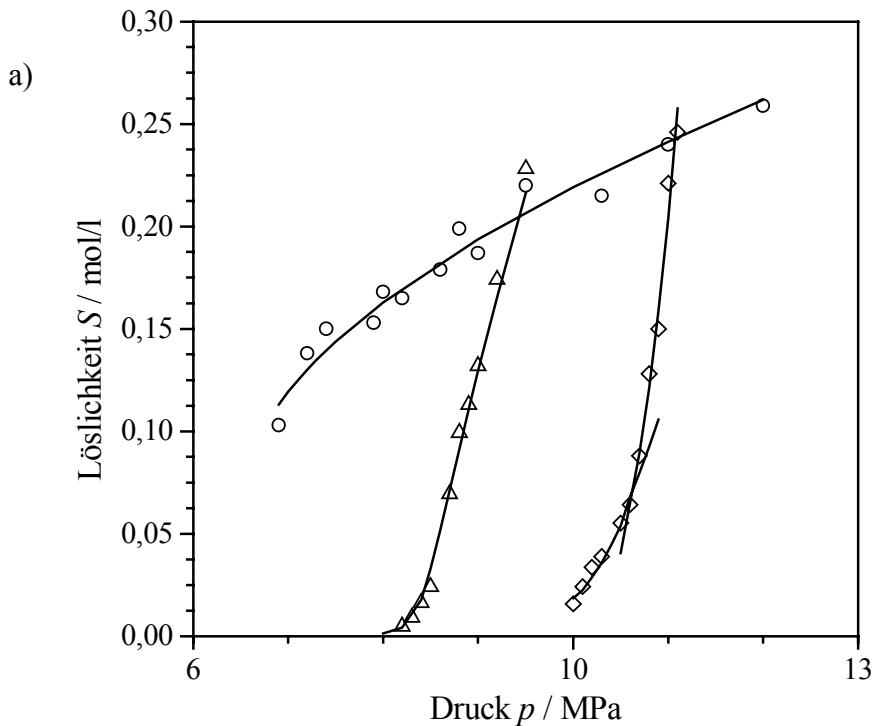


Abb. 46:

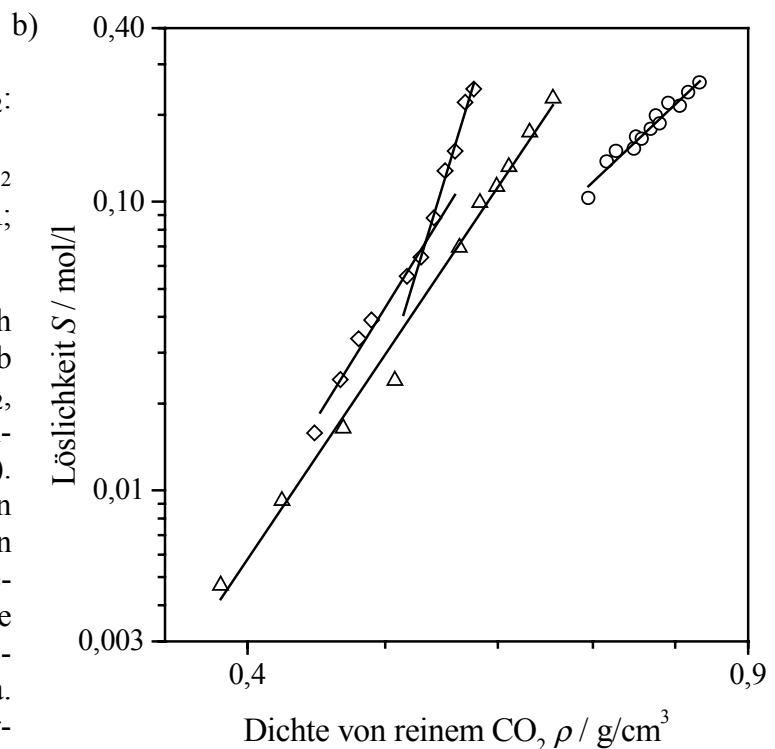
Löslichkeit von P(C₆F₅)₃ in CO₂:

a) gegen den Druck

b) gegen die Dichte von CO₂

(○) 300 K, (Δ) 310 K, (◇) 320 K;
Interpolation nach Gl.(2.41)

Wie schon bei P(C₆H₅)₃ konnte auch bei P(C₆F₅)₃ bei 300 K, unterhalb der kritischen Temperatur von CO₂, keine Dampf-Flüssig Linse gefunden werden (analog T_1 , Abb. 11). Bei 300 und 310 K wurde über den gesamten Druckbereich nur ein Fest-Fluid-Gleichgewicht festgestellt. Dagegen schmolz die feste Phase bei 320 K in einem Druckbereich zwischen 8,5 und 9,0 MPa. Obwohl der entsprechende Übergang nicht beobachtet werden konnte, weist eine Änderung der Steigung der Anpassungsfunktion in Abb. 46b auf einen zweiten Phasenübergang bei 320 K hin. Die entsprechende zweite Dreiphasenlinie bei dieser Temperatur wäre bei 0,537 g/cm³ bzw. 10,7 MPa und könnte einen flüssig-flüssig-Übergang (sll-Linie) zur Folge haben. Leider konnte die Koexistenz von drei Phasen, bedingt durch den Einblick von der Oberseite in den Autoklaven (Kapitel 4.1.1.4), nicht beobachtet werden.



5.3.4 Löslichkeit von Tris(para-fluorophenyl)phosphin in CO₂

Die Diagramme in Abb. 47 zeigen die Löslichkeit von Tris(para-fluorophenyl)phosphin in Kohlendioxid.

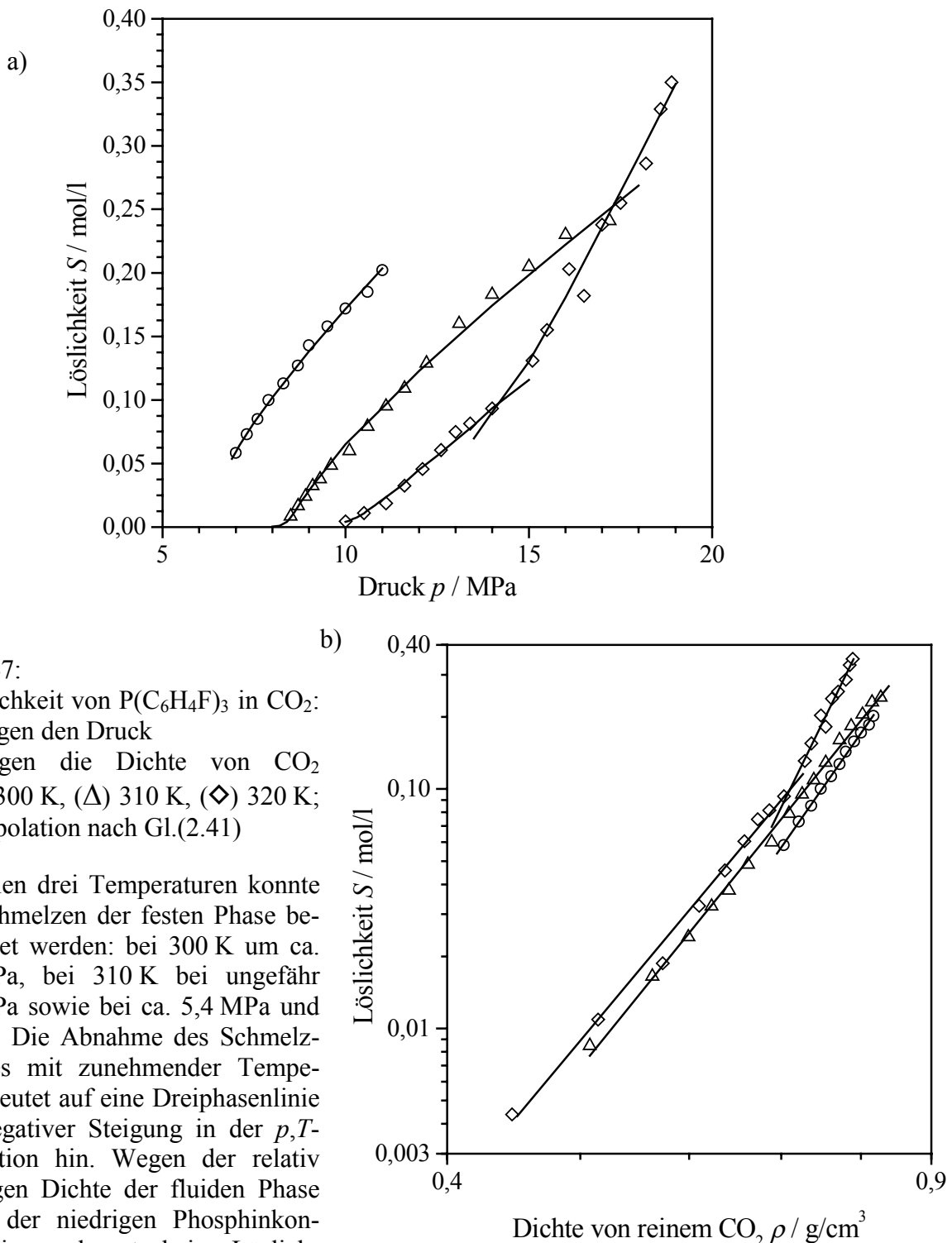


Abb. 47:

Löslichkeit von $P(C_6H_4F)_3$ in CO_2 :

a) gegen den Druck

b) gegen die Dichte von CO_2

(O) 300 K, (Δ) 310 K, (\diamond) 320 K;

Interpolation nach Gl.(2.41)

Bei allen drei Temperaturen konnte ein Schmelzen der festen Phase beobachtet werden: bei 300 K um ca. 7,5 MPa, bei 310 K bei ungefähr 6,1 MPa sowie bei ca. 5,4 MPa und 320 K. Die Abnahme des Schmelzdruckes mit zunehmender Temperatur deutet auf eine Dreiphasenlinie mit negativer Steigung in der p,T -Projektion hin. Wegen der relativ niedrigen Dichte der fluiden Phase sowie der niedrigen Phosphinkonzentrationen, konnte keine Löslichkeit im Bereich der Schmelzpunkte gemessen werden. In Abb. 47b ist bei 320 K wieder eine Änderung der Steigung der linearen Interpolation bei einer Dichte, die einem Druck von 14,3 MPa entspricht, zu finden. In diesem Druckbereich war eine Eintrübung der vorher klaren, phosphinreichen Flüssigphase zu beobachten, aber eine Kristallisation oder Bildung von Feststoff wurde nicht festgestellt. Das Phänomen läßt sich also analog zu dem bei $P(C_6F_5)_3$ gefundenen Verhalten erklären.

5.3.5 Löslichkeit von Tris(para-trifluoromethylphenyl)phosphin in CO_2

Die Löslichkeit von Tris(para-trifluoromethylphenyl)phosphin in CO_2 ist in Abb. 48 gegen Druck und Dichte aufgetragen.

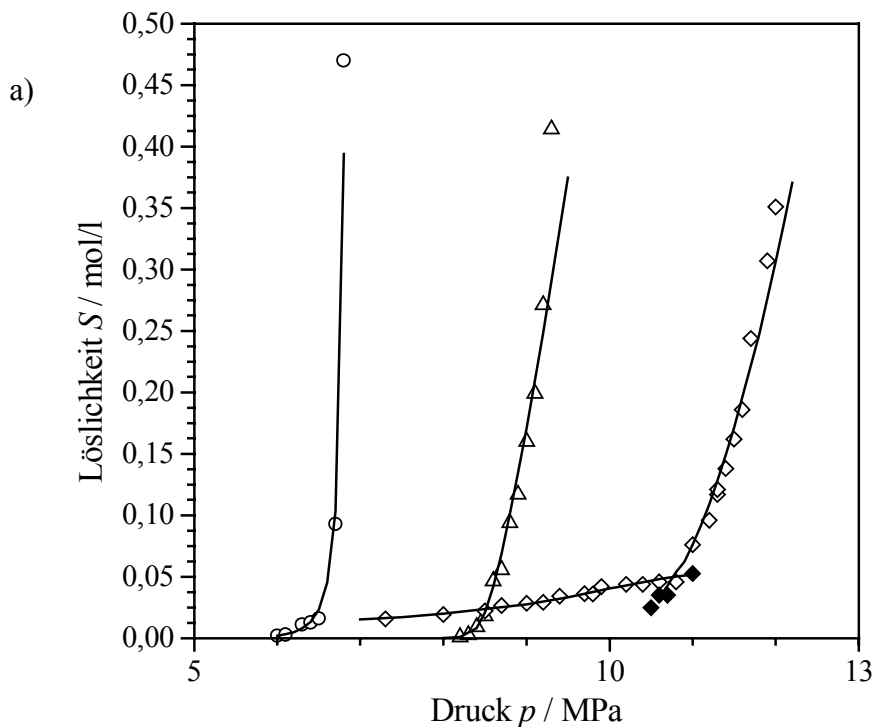


Abb. 48:

Löslichkeit von $\text{P}[(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4]_3$:

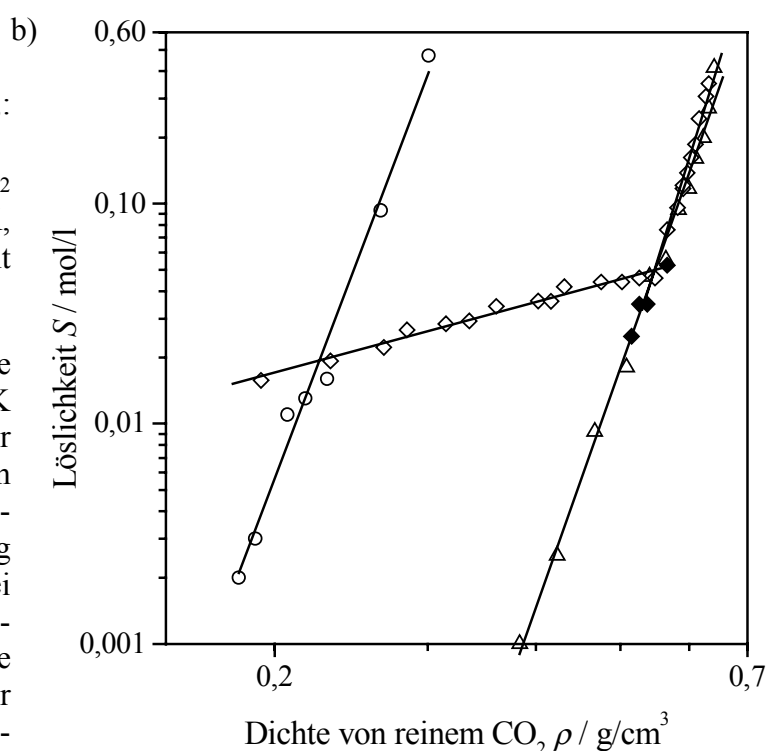
a) gegen den Druck

b) gegen die Dichte von CO_2

(○) 300 K, (△) 310 K, (◇) 320 K,

(◆) metastabiles Gleichgewicht
Interpolation nach Gl.(2.41)

In folgenden Bereichen wurde Schmelzen beobachtet: bei 300 K unter 2,5 MPa, bei 310 K unter 2,0 MPa und bei 320 K bei einem noch niedrigerem Druck. Ein Flüssig-Flüssig-Übergang wird, analog zu $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ und $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, bei 320 K und 10,8 MPa vermutet. Bemerkenswert ist die starke Zunahme der Löslichkeit bei 300 K unter 7 MPa, die zu einer hohen Löslichkeit bei vergleichsweise niedriger Dichte führt. Außerdem ist der angenommene flüssig-flüssig-Übergang mit einer sehr starken Änderung der Steigung verbunden: während unter 10,8 MPa die Konzentration von $\text{P}[\text{4}-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4]_3$ in CO_2 fast unverändert bleibt, findet man bei Drücken über 10,8 MPa einen steilen Anstieg von S . Bei 320 K konnten auch Löslichkeiten bei metastabilem Gleichgewicht bestimmt werden.



5.3.6 Vergleich der Phosphinlöslichkeiten

Die sich aus den Interpolationen nach Chrastil mit Gl.(2.41) ergebenden Parameter a und b sind in Tabelle 13 für die untersuchten Verbindungen unter Angabe der zugehörigen Temperaturen und Druckbereiche zu finden.

Substanz	T / K	a	b	Druck
$C_{10}H_8$	308	2,515	-0,762	
	318	3,207	-0,2503	
	328	3,364	0,605	
$P(C_6H_5)_3$	300	3,667	-3,772	
	310	6,725	-2,629	
	320	6,502	-2,236	
	330	-3,444	-10,591	< 10.9 MPa
		6,553	-0,900	> 10.9 MPa
$P(C_6H_4F)_3$	300	4,664	-0,480	
	310	7,359	1,574	
	320	7,955	2,363	< 10.7 MPa
		16,076	7,475	> 10.7 MPa
$P(C_6F_5)_3$	300	8,180	0,058	
	310	7,097	-0,060	
	320	6,900	0,049	< 14.3 MPa
		11,795	1,731	> 14.3 MPa
$P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$	300	10,456	11,629	
	310	11,222	3,752	
	320	1,065	-2,356	< 10.8 MPa
		12,673	4,638	> 10.8 MPa

Tabelle 13: Parameter für die Interpolation der Löslichkeitsdaten mit Gl.(2.41)

In Abb. 49 sind die Löslichkeiten der vier untersuchten Phosphine bei 300, 310 und 320 K in Abhängigkeit vom Druck einander gegenüber gestellt. Bei 300 K (Abb. 49a) erkennt man eine deutliche Zunahme der Löslichkeit mit dem Grad der Fluorierung für die Phosphine, die keine Seitenkette am Aromaten aufweisen. Einzig $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ weist den bereits erwähnten, frühen Anstieg der Löslichkeit auf. Bei 310 K (Abb. 49b) findet die starke Zunahme der Löslichkeit von $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ bei ähnlichen Drücken statt wie bei den anderen Phosphinen. Während die Relation zwischen $P(C_6H_5)_3$, $P(C_6H_4F)_3$ und $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ unverändert geblieben ist, löst sich $P(C_6F_5)_3$ bei dieser Temperatur fast so gut wie $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ in CO_2 . Dieser Trend hält zu 320 K (Abb. 49c) hin an. Das $P(C_6F_5)_3$ ist hier die am besten lösliche Verbindung und wird nur bei niedrigen Drücken durch $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ übertroffen. Alle drei Isothermen von $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$, die bei 310 und 320 K von $P(C_6F_5)_3$ sowie $P(C_6H_4F)_3$ bei 320 K erwecken in der in Abb. 49 gewählten Darstellung den Eindruck, zu einem binären kritischen Punkt hinzuführen. Da aber nicht bis zu höheren Konzentrationen in der CO_2 -reichen Phase gemessen wurde, kann ein Abknicken wie bei den anderen Isothermen nicht ausgeschlossen werden.

Die Interpretation der Korrelationsdaten in Bezug auf Kapitel 2.3.4 scheitert im Fall der Phosphine. Während für $P(C_6H_5)_3$ noch vernünftige Ergebnisse erhalten werden (Gl.(2.34): $\Delta^g_s H = 84 \pm 17$; Gl.(2.41): $\Delta^{solvs} H = 74 \pm 11$ und $k = 5,86$; vgl. Tabelle 14), ergeben sich für die fluorierten $P(C_6F_5)_3$ ($\Delta^g_s H = 186 \pm 33$; $\Delta^{solvs} H = 113 \pm 27$ und $k = 6,66$) und $P(C_6H_4F)_3$ ($\Delta^g_s H = 45 \pm 4$; $\Delta^{solvs} H = 0 \pm 5$ und $k = 7,39$) nur wenig sinnvolle Werte, die Daten von $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ lassen sich nicht weiter auswerten. Das Scheitern wird durch die Tatsache plausibel, das die vielen Phasenübergänge der vermessenen Systeme keinen einheitlichen Vergleich der Isothermen bei den unterschiedlichen Temperaturen zulassen.

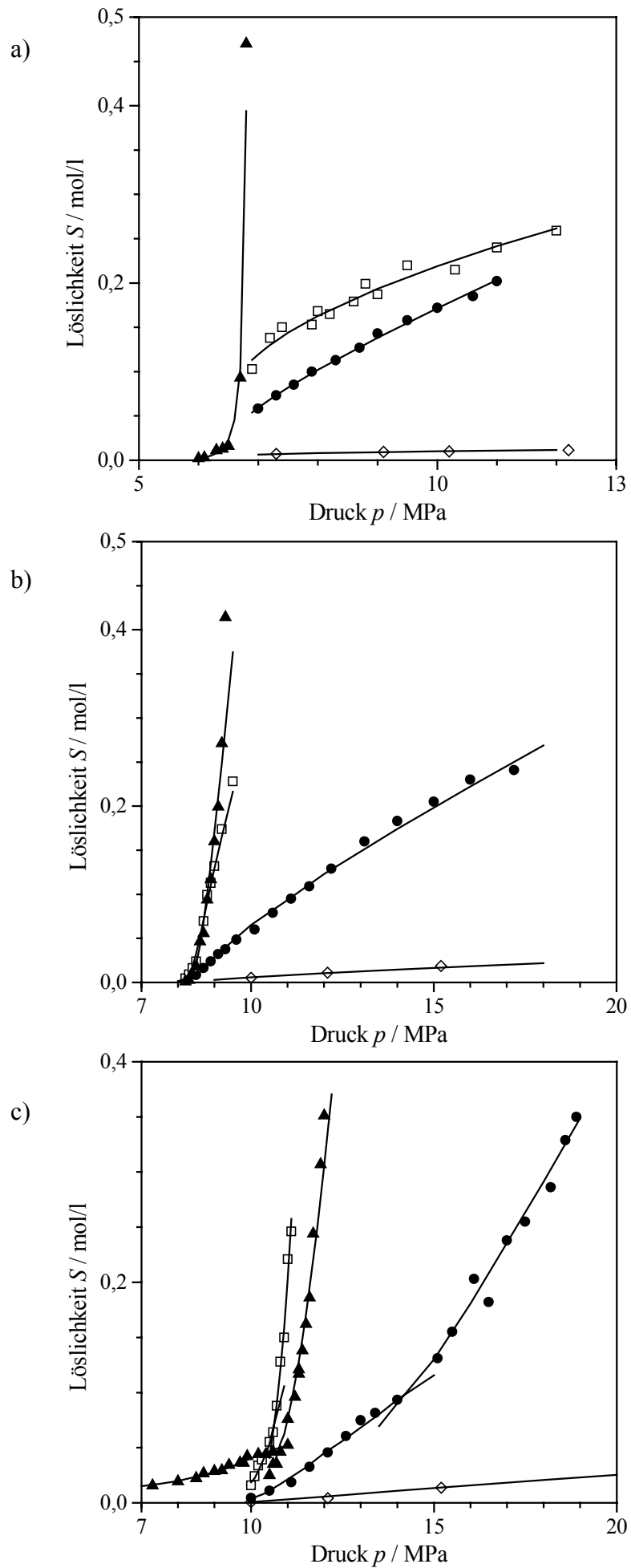


Abb. 49:

Löslichkeit von

(\diamond) $P(C_6H_5)_3$,(\bullet) $P(C_6H_4F)_3$,(\square) $P(C_6F_5)_3$ und(\blacktriangle) $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$

bei a) 300 K, b) 310 K

und c) 320 K

5.3.7 Effekte durch die Fluorierung

5.3.7.1 Einfluß der Fluorierung auf die Löslichkeit

Die zur Berechnung der Verstärkungsfaktoren E benötigten Dampfdrücke der Phosphine sind in Abb. 50 dargestellt [170]. Sie wurden von KABO mit Hilfe der Knudsen-Effusionsmethode zwischen 328 und 368 K mit einem Fehler $\Delta p^{*,S} < 5\%$ ermittelt [171].

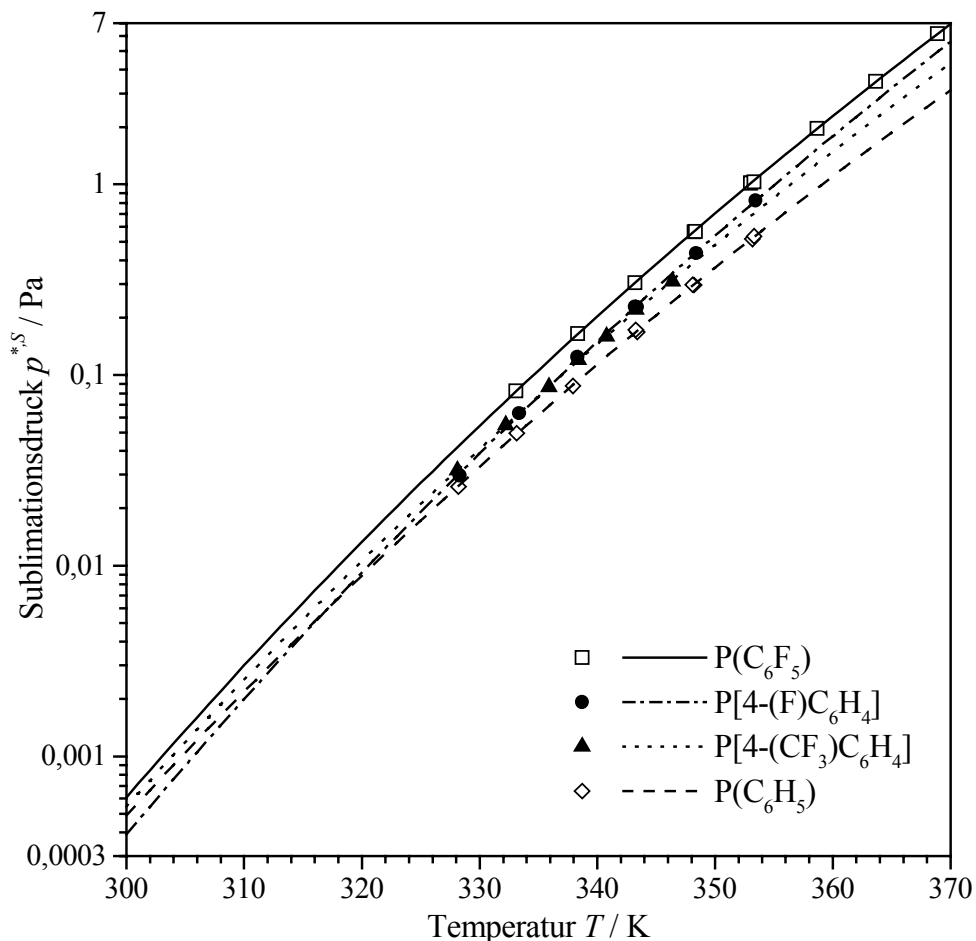


Abb. 50: Dampfdrücke der untersuchten Phosphine nach KABO [170]

Um die Sublimationsdrücke bei 300 bis 330 K zu bestimmen, wurden die Daten nach Clausius-Clapeyron mit der Gl.(5.19) extrapoliert. Die Sublimationsenthalpien $\Delta_s^g H$ und die Integrationskonstante I sind in Tabelle 14 angegeben.

$$\ln p^{*,S} = -\frac{\Delta_s^g H}{R \cdot T} + I \quad (5.19)$$

Substanz	$\Delta_s^g H$	I
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	$115,5 \pm 1,3$	$38,69 \pm 0,46$
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	$126,2 \pm 2,9$	$41,99 \pm 0,21$
$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	$123,1 \pm 0,6$	$42,74 \pm 1,03$
$\text{P}[4-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4]_3$	$118,4 \pm 1,8$	$39,94 \pm 0,64$

Tabelle 14: Werte von $\Delta_s^g H$ und I zur Extrapolation der Sublimationsdrücke mit Gl.(5.19)

Als ein Maß für Solvatationseffekte und somit für die Wechselwirkungen zwischen den aufgelösten Verbindungen und CO₂ (Kapitel 2.3.4) wird der Verstärkungsfaktor E nach Gl.(2.32) berechnet. Der Molenbruch des Phosphins in der CO₂-Phase wird vereinfacht nach Gl.(5.20) bestimmt.

$$x_i^{CO_2,S} \approx \frac{S_i}{\rho} \quad (5.20)$$

ρ ist hierbei die Dichte von reinem CO₂. Es wurde bereits erwähnt (Kapitel 2.3.4), daß die Auftragung von $\ln E$ gegen ρ meist parallele Geraden für unterschiedliche Temperaturen zeigt, nicht selten aber auch für manche Systeme nur eine Gerade für alle Temperaturen. Die Verstärkungsfaktoren der hier untersuchten Phosphine sind in Abb. 51 dargestellt.

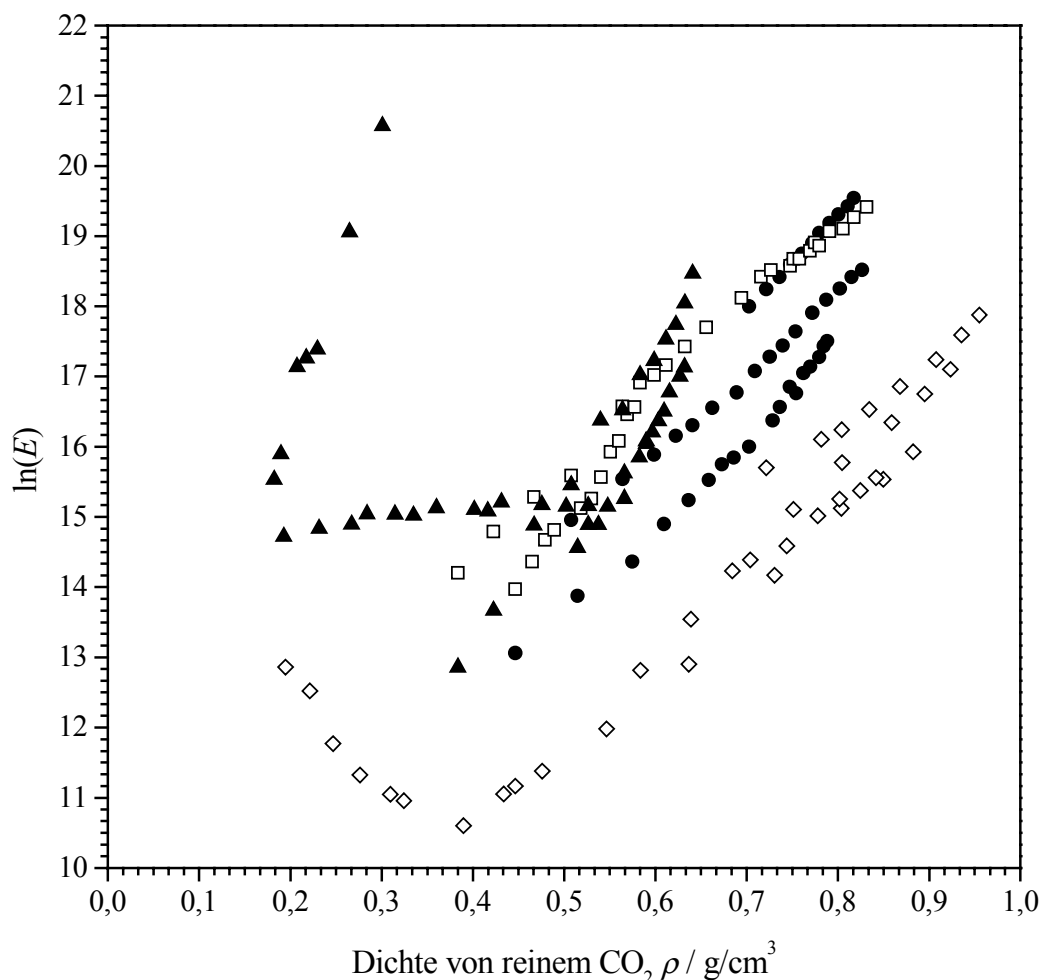


Abb. 51: Verstärkungsfaktoren der Phosphine bei allen untersuchten Temperaturen:
 (◇) P(C₆H₅)₃, (●) P(C₆H₄F)₃, (□) P(C₆F₅)₃ und (▲) P[4-(CF₃)C₆H₄]₃

Wie schon in Kapitel 5.3.6 erwähnt, verkompliziert sich die Darstellung durch die Phasenübergänge erheblich, da die Interpolationmodelle (Kapitel 2.3.4) nur Gleichgewichte zwischen Phasen bei verschiedenen Temperaturen vergleichen, deren Aggregatzustände sich nicht ändern. Trotzdem lassen sich in Abb. 51 wichtige Trends erkennen: die Verstärkungsfaktoren nehmen wie erwartet (Ausnahme P(C₆H₅)₃ bei 333 K) mit der Dichte zu, für $\ln E$ und ρ ist ein linearer Zusammenhang erkennbar. Ein höherer Fluorierungsgrad am aromatischen Ring der Phosphine führt zu höheren Werten von $\ln E$. Die Einführung einer CF₃-Gruppe in para-Stellung zeigt $\ln E$ -Werte von vergleichbarem Betrag wie bei P(C₆F₅)₃, bei niedrigeren

Dichten sogar deutlich darüber. Während die Logarithmen der Verstärkungsfaktoren von $P(C_6H_5)_3$ bei Dichten über $0,4 \text{ g/cm}^3$ und von $P(C_6F_5)_3$ noch durch eine einzige Gerade angepasst werden könnten, splitten sich die Daten der anderen Phosphine in mehrere parallele Geraden auf. Der starke Anstieg von $\ln E$ des $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ bei geringen Dichten spiegelt die hohe Löslichkeit bei 300 K wider, der Abfall von $\ln E$ des $P(C_6H_5)_3$ den der Löslichkeit bei 330 K.

Fluorierung erhöht die Löslichkeit der Phosphine in CO_2 erheblich. Mit Abb. 51 kann gezeigt werden, daß es sich dabei nicht um einen Effekt handelt, der Kräfte zwischen den Phosphin-Molekülen widerspiegelt, sondern daß die attraktiven Wechselwirkungen zwischen CO_2 und Phosphin durch die Fluorierung erhöht werden.

5.3.7.2 Diskussion der p,T -Projektionen

Zur Erstellung der p,T -Diagramme werden bei 310 K die folgenden flüssig-flüssig-Übergänge zusätzlich postuliert: für $P(C_6H_4F)_3$ bei 9,9 MPa und für $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ bei 9,1 MPa. Die zugehörigen, neuen Anpassungsgeraden sind in Abb. 52 den Interpolationen aus Abb. 47 und Abb. 48 gegenübergestellt.

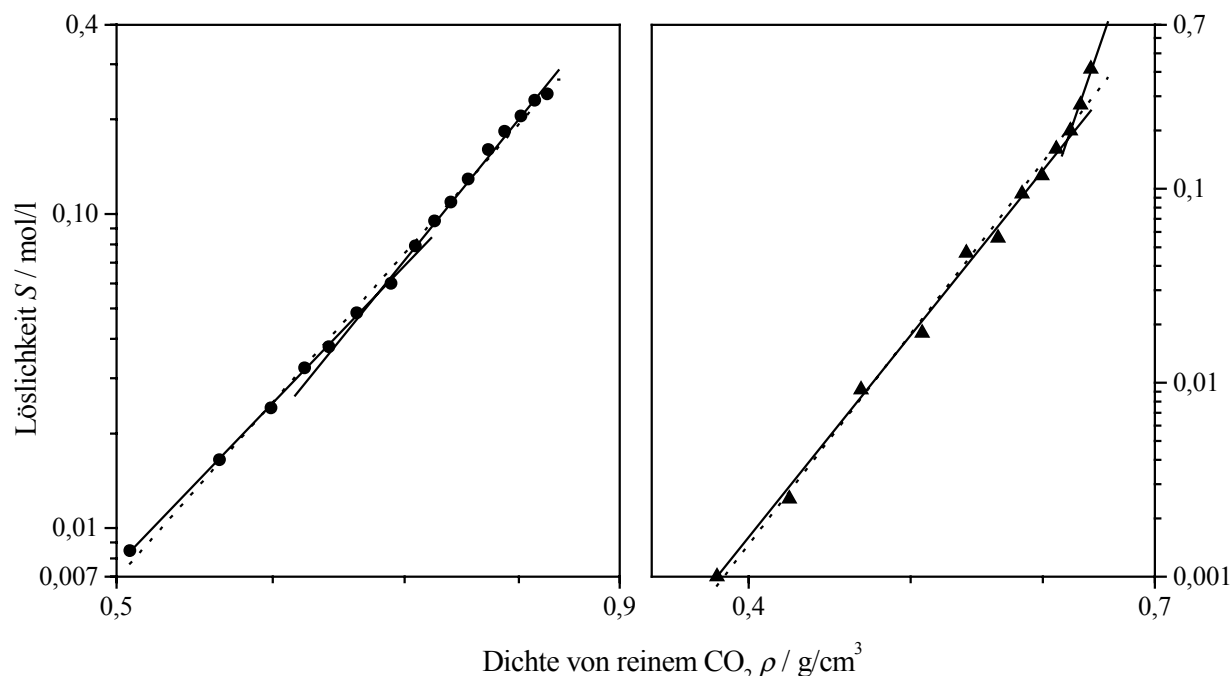


Abb. 52: Löslichkeiten bei 310 K: (●) $P(C_6H_4F)_3$ und (▲) $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$, Interpolation ohne (—) und mit (⋯) flüssig-flüssig-Übergang

Aus Abb. 52 geht klar hervor, daß die Änderungen der Steigungen nicht signifikant sind, zum einen wegen einer zu schwachen Änderung bei $P(C_6H_4F)_3$, zum anderen fehlt eine ausreichende Anzahl Meßpunkte beiderseits des postulierten Übergangspunktes bei $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$. Es soll auch an dieser Stelle nochmals erwähnt sein, daß die unterstellten Dreiphasengleichgewichte nicht in der Sichtzelle beobachtet werden konnten (Kapitel 4.1.1.4). Für $P(C_6F_5)_3$ wird bei 310 und 320 K bei etwas höheren Drücken als den experimentell untersuchten die Existenz eines kritischen Punktes angenommen, für $P[4-(CF_3)C_6H_4]_3$ bei 300, 310 und 320 K. Auch diese Phänomene wurden nicht beobachtet, sondern lediglich aus dem steilen Anstieg der Löslichkeitsisothermen gefolgert. Eine Abnahme der Steigung bei höheren Drücken kann nicht ausgeschlossen werden. Unterstellt man die Richtigkeit der gemachten Annahmen und Folgerungen, so ergeben sich für den untersuchten Druck- und Temperaturbereich die in Abb. 53 eingezeichneten p,T -Projektionen.

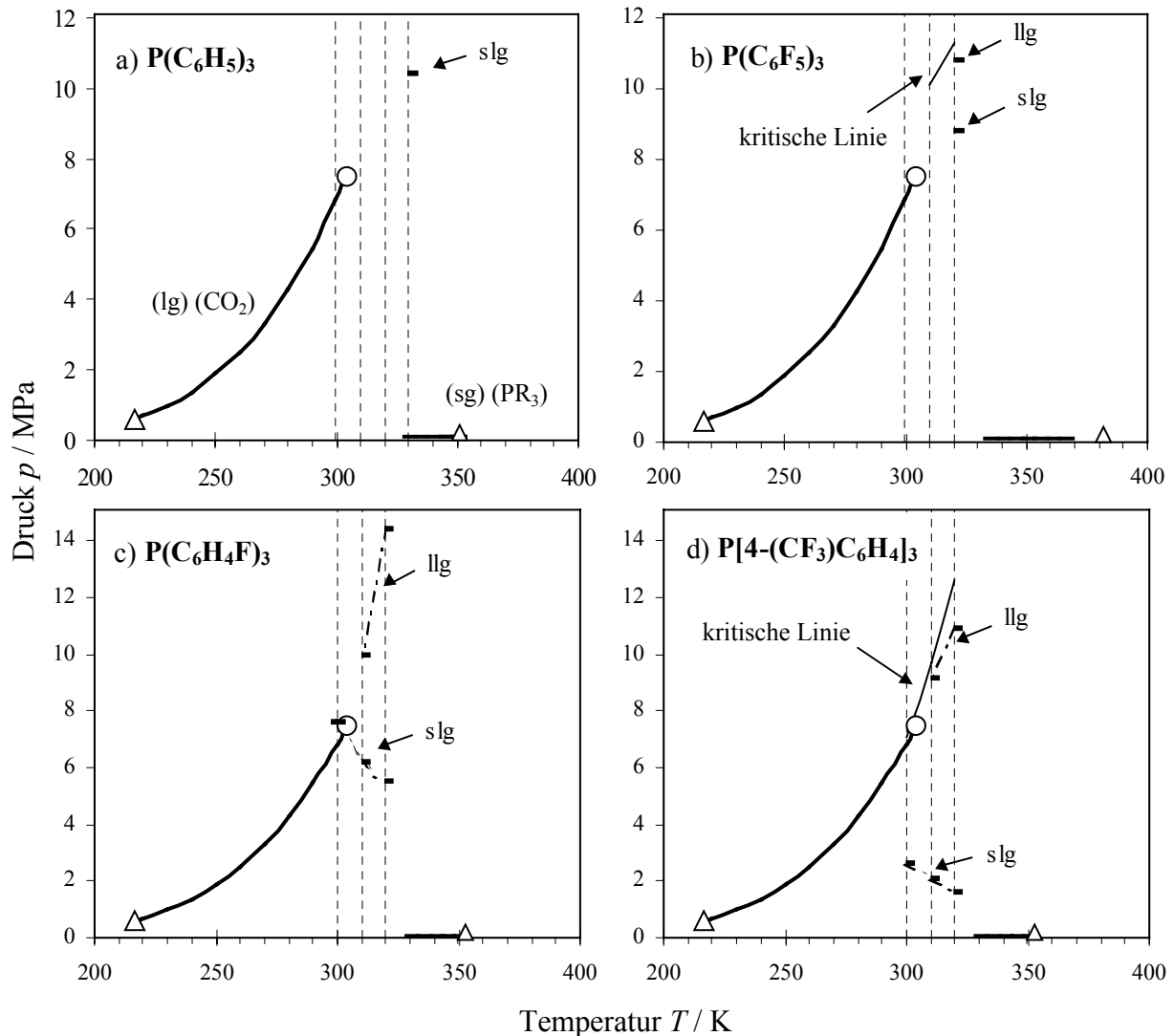


Abb. 53: p,T -Projektionen der binären Systeme Phosphin + CO_2 ,
 (----) untersuchte Temperaturen, Schmelzpunkte der Phosphine
 bei Atmosphärendruck an Stelle der Tripelpunkte

Da die Tripelpunkte der Phosphine nicht bekannt sind, wurden die Daten der Schmelzpunkte bei Atmosphärendruck stellvertretend eingezeichnet (Kapitel 2.3.3). Das p,T -Diagramm von $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 + \text{CO}_2$ in Abb. 53a lässt sich durch ein Phasenverhalten, wie es in Abb. 10b dargestellt wurde, erklären. Wie bereits erwähnt, ist der Ast der slg-Linie in der Nähe der Dampfdruckkurve von CO_2 der Beobachtung nicht leicht zugänglich. Vom Ast der slg-Linie bei höheren Temperaturen konnte in den Versuchen nur ein Punkt bestimmt werden. Bei Temperaturen zwischen 330 und 350 K sollte sich die slg-Linie deutlich dem Tripelpunkt annähern. Die Daten für $\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 + \text{CO}_2$ in Abb. 53b reichen für eine Interpretation nicht aus. Es kann eine kritische Linie mit positiver Steigung im experimentellen Bereich ausgemacht werden, der Verlauf der postulierten slg- und llg-Kurven bleibt jedoch im Dunkel. Bei $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3 + \text{CO}_2$ in Abb. 53c fanden sich keine Hinweise auf binäre, kritische Phänomene im experimentellen Bereich. Die angenommene llg-Linie hat eine positive Steigung und scheint in der Nähe des kritischen Punktes von CO_2 zu verlaufen. Die slg-Linie, welche nach Abb. 10 und Abb. 13 dem Tripelpunkt des Phosphins entspringen sollte, kreuzt die Dampfdruckkurve des CO_2 .

Die Dreiphasenlinien des Systems $\text{P}[4-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4]_3 + \text{CO}_2$ zeigen ein ähnliches Verhalten wie die des $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$ (Abb. 53d), allerdings bei niedrigeren Drücken. So kommt es zu keiner Überkreuzung der slg-Linie mit der Dampfdruckkurve. Die vermutete kritische Kurve zeigt eine positive Steigung und könnte bei niedrigeren Temperaturen die (lg) (CO_2)-Linie schneiden.

Die Fluorierung des Triphenylphosphin könnte prinzipiell ähnliche Phasenverhalten wie in Abb. 13 zur Folge haben, aber die angenommenen Diagramme lassen sich nicht mit den dort dargestellten in Einklang bringen. Während sich in Abb. 13 die schwereren Kohlenwasserstoff-Komponenten deutlich in Dampfdruck und Größe unterscheiden, führt die Fluorierung zu einer Zunahme der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Phosphin und CO_2 bei gleicher Größe und ähnlichen Dampfdrücken (Abb. 50). So zeigt der Vergleich von Abb. 53a und b bzw. Abb. 53c und d das zunehmende Fluorierung die Dreiphasen- und kritischen Linien zu niedrigeren Drücken verschiebt. Gerade beim $\text{P}[4-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4]_3$ könnte dieser Verlauf der kritischen Linie die Ursache für die sehr hohe Löslichkeit bei 300 K sein (Abb. 54).

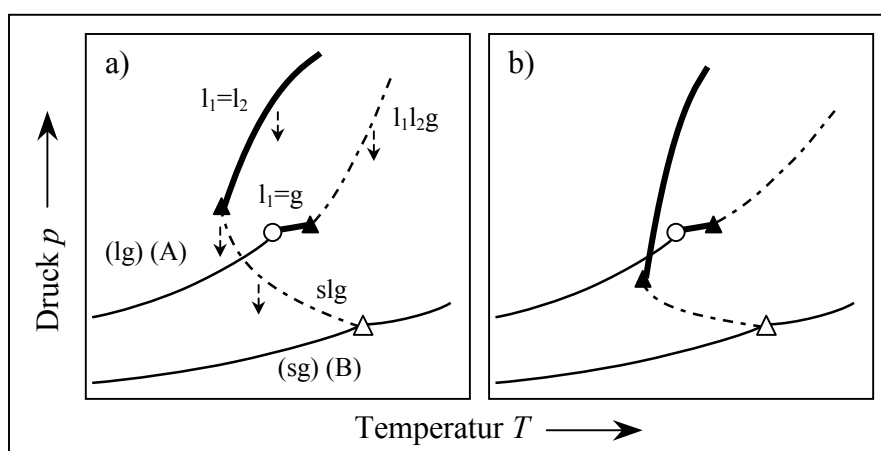


Abb. 54: hypothetische p,T -Projektionen der binären Systeme
a) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3 + \text{CO}_2$ und b) $\text{P}[4-(\text{CF}_3)\text{C}_6\text{H}_4]_3 + \text{CO}_2$ bei niedrigen Temperaturen

6 AUSBLICK

Die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse haben weitere, neue Fragen aufgeworfen, deren Beantwortung mit den vorhandenen Apparaturen bereits möglich sein sollte.

Obwohl sich die Verteilung von Phenol zwischen Wasser und CO₂ im experimentell untersuchten Konzentrationsbereich als konstant erwies (Kapitel 2.4.2, [107]), sollte man nach dem Vergleich mit dessen Verteilung zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln bei größeren Stoffmengen eine Konzentrationsabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten erwarten. Solche Untersuchungen könnten auch für andere Verbindungen, z.B. Benzoesäure, interessante Ergebnisse liefern. Um die Berechnung der Phasengleichgewichte mittels Zustandsgleichung zu verbessern, sollten alle Komponenten in den genommenen Proben analysiert werden, um die Molenbrüche bestimmen zu können. Ein Vergleich der k_S -Werte von Phenol und Tetramethylammoniumbromid mit Daten bei Atmosphärendruck steht noch aus.

Die Untersuchung der binären Gemische von C₄-Kohlenwasserstoffen mit CO₂ kann als weitgehend abgeschlossen betrachtet werden. Nur ein Bedarf an Daten bei Temperaturen, die weit von den vorgestellten entfernt liegen, sollte ein weiteres experimentelles Engagement rechtfertigen. Dies nicht zuletzt, da vorhersagende Berechnungsmethoden derartig einfache Systeme sehr gut beschreiben können [161]. Offen ist dagegen die Frage, ob schon bei diesen, recht symmetrischen Mischungen, die zunehmenden Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoff und CO₂ im Ansatz eine Veränderung des Phasengleichgewichts-Typen weg von I bzw. II zu höheren Typen bewirken können. Eine Betrachtung der binären Flüssig-Dampf-Phasengleichgewichte mit Hilfe von globalen Phasendiagrammen könnte eine Antwort geben.

Die Untersuchung der Löslichkeiten von Feststoffen in CO₂ eröffnet die besten Perspektiven für weitere Arbeiten. Eine Verbesserung der Apparatur, so daß durch ein seitlich angebrachtes Fenster das gleichzeitige Vorliegen von drei oder mehr Phasen beobachtet werden kann, sollte durchgeführt werden. Ebenso sollte die Bestimmung der Dichte der fluiden Phase in Betracht gezogen werden. Der Einsatz einer SFC mit CO₂ als Laufmittel kann beim Vermeiden von Problemen durch organische Lösungsmittel hilfreich sein. Durch die Messung der Löslichkeit weiterer, interessanter Phosphine, wie z.B. Tris(meta-fluorophenyl)phosphin, Tris(3,5-difluorophenyl)phosphin oder Tris(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)phosphin, aber auch von den in [93] vorgestellten Phosphinen, kann eine feinere Variation der Wechselwirkung zwischen Phosphin und CO₂ erzielt werden. Eine wichtige Rolle für die Interpretation spielt die Berechnung der gemessenen Löslichkeiten, zumindest qualitativ, mit Hilfe einer Zustandsgleichung und der Vorhersage von p,T -Diagrammen. Daraus sollte sich ein Trend analog zu den asymmetrischen Kohlenwasserstoff-Mischungen (Kapitel 2.3.3) ableiten lassen, der auf der Wechselwirkung, und nicht auf dem Größenunterschied beruht.

Das Ziel zukünftiger Arbeiten ist die Vorhersage der Löslichkeit von Katalysatoren für homogen katalysierte, chemische Reaktionen in CO₂. Dazu sind weitere Experimente nicht nur mit Liganden, sondern auch mit Komplexen, bei denen die Löslichkeit der freien Liganden bekannt ist, unverzichtbar. Aber es besteht auch ein wachsendes Interesse an der Extraktion von Schwermetallen aus Wasser mit CO₂. Sowohl Löslichkeiten, aber vor allem Verteilungsgleichgewichte solcher Koordinationsverbindungen sind häufig unbekannt. Eine wichtige Ergänzung stellt bei allen Vorhaben die Kenntnis der Dampfdrücke der untersuchten Komponenten dar.

7 ANHANG

7.1 LISTE DER VERWENDETEN SYMBOLE

A, A'	Korrelationsparameter	K_v	Verteilungskoeffizient (Assoziationsmodell)
a	Attraktionsparameter (EOS), Korrelationsparameter, Aktivität	K_x	aus Molenbrüchen bestimmter Verteilungskoeffizient
B	2. Virialkoeffizient, Korrelationsparameter	k_{ij}	Wechselwirkungsparameter
b	Eigenvolumen (EOS), Korrelationsparameter	k_S	Setschenow-Konstante
c	Konzentration	M	Molmasse
c_s	Salzkonzentration	N_A	Avogadro-Zahl
c_p	Wärmekapazität	n	Stoffmenge
E	Verstärkungsfaktor	P	Anzahl der Phasen in einem System (Gibbsche Phasenregel)
E'	Verstärkungsfaktor für Verteilungs- gleichgewichte	p	Druck
F	Anzahl der Freiheitsgrade (Gibbschen Phasenregel)	p_i	partieller Dampfdruck
f	Fugazität	$p^{*,S}$	Dampfdruck des Reinstoffs
$\Delta_s^{aq} H$	Lösungsenthalpie in Wasser	R	allgemeine Gaskonstante
$\Delta_l^{aq} H$	Mischungsenthalpie mit Wasser	S	Löslichkeitskonzentration
$\Delta_{aq}^g H$	Hydratationsenthalpie	T	Temperatur
$\Delta_l^g H$	Verdampfungsenthalpie	V	Volumen
$\Delta_s^g H$	Sublimationsenthalpie	v	partiell molares Volumen
$\Delta_{solv}^g H$	Solvatationsenthalpie	X_i	Molenbruch der Zusammensetzung des gesamten Systems
$\Delta_s^{solv} H$	Lösungsenthalpie	x	Molenbruch der Zusammensetzung einer Phase
h	Henry-Konstante	z	Phasenanteil
I	Fläche unter dem Detektorsignal eines Integrators, Integrationskonstante	α	Korrekturterm des Attraktionspara- meters (Zustandsgleichungen)
K	Anzahl der Komponenten in einem System, Verteilungskoeffizient, Verteilungsfaktor	γ	Aktivitätskoeffizienten
K_c	aus Konzentrationen bestimmter Verteilungskoeffizient	δ_{ij}	Exzeßvirialkoeffizient
K_i	Verteilungsfaktor	η	Viskosität
K_{MWG}	Gleichgewichtskonstante (Massenwirkungsgesetz)	κ	Hilfsgröße (Zustandsgleichungen)
$K_{m,n}$	Gleichgewichtskonstante (Assozia- tionsmodell)	λ	Wellenlänge
		μ	chemisches Potential
		ρ	Dichte
		σ	Grenzflächenspannung (STM)
		Φ	Anzahl der Nebenbedingungen (Gibbsche Phasenregel)
		φ	Fugazitätskoeffizient
		Ω	Oberfläche des Molekularkäfigs (STM)
		ω	azentrischer Faktor

7.2 LISTE DER VERWENDETEN INDICES

α, β	Größe bezogen auf eine Phase	c	kritische Größe bzw. aus kritischer Größe berechnet
eff	effektive Größe	i	Größe auf die Komponente i bezogen
s	Sättigungsgröße	ii, jj	Reinstoffparameter der Komponente i bzw. j in einer Mischung
0	Größe bei Abwesenheit von Salz (Salzeffekt)	ij	Kreuzparameter der Komponenten i und j in einer Mischung
\circ	Standardgröße	m	Größe auf ein Mol bezogen
		ref	Referenzgröße
		r	reduzierte Größe

7.3 MEBDATEN

7.3.1 Verteilungsdaten

7.3.1.1 Daten bei Atmosphärendruck

7.3.1.1.1 Setschenow-Konstanten für Phenol und NaCl

T / K	$k_S / \text{kg/mol}$	$k_S / \text{l/mol}$
293	0,165 ± 0,009	0,151 ± 0,008
298	0,184 ± 0,008	0,169 ± 0,007
303	0,159 ± 0,006	0,147 ± 0,006
313	0,173 ± 0,005	0,160 ± 0,005
323	0,174 ± 0,006	0,161 ± 0,006
333	0,166 ± 0,005	0,154 ± 0,004

7.3.1.1.2 Verteilungskoeffizienten ohne Salz

$c^{C_6H_{12}} / \text{g/l}$	$c^{H_2O} / \text{g/l}$	K_c	$c^{C_6H_{12}} / \text{g/l}$	$c^{H_2O} / \text{g/l}$	K_c
293 K			313 K		
21,36 ± 0,01	2,77 ± 0,05	0,130 ± 0,002	19,18 ± 0,02	4,1 ± 0,2	0,21 ± 0,01
16,28 ± 0,02	2,08 ± 0,03	0,128 ± 0,002	14,26 ± 0,01	2,86 ± 0,04	0,200 ± 0,003
12,59 ± 0,01	1,64 ± 0,04	0,130 ± 0,003	11,70 ± 0,02	2,24 ± 0,03	0,191 ± 0,002
11,36 ± 0,03	1,49 ± 0,03	0,131 ± 0,003	10,73 ± 0,01	2,02 ± 0,06	0,188 ± 0,006
8,42 ± 0,08	1,09 ± 0,03	0,130 ± 0,003	9,62 ± 0,01	1,81 ± 0,02	0,188 ± 0,002
8,18 ± 0,01	1,05 ± 0,03	0,128 ± 0,003	8,39 ± 0,02	1,58 ± 0,02	0,188 ± 0,002
4,84 ± 0,06	0,62 ± 0,02	0,127 ± 0,004	6,31 ± 0,01	1,1 ± 0,1	0,18 ± 0,02
298 K			4,05 ± 0,02	0,80 ± 0,02	0,198 ± 0,004
62 ± 1,50	18,6 ± 0,5	0,300 ± 0,008	323 K		
57,4 ± 0,3	15,2 ± 0,3	0,264 ± 0,006	15,69 ± 0,03	3,63 ± 0,09	0,231 ± 0,006
50,7 ± 0,3	11,31 ± 0,07	0,223 ± 0,002	12,06 ± 0,02	2,78 ± 0,01	0,231 ± 0,001
43,5 ± 0,1	8,1 ± 0,4	0,186 ± 0,009	11,01 ± 0,01	2,59 ± 0,06	0,235 ± 0,006
34,5 ± 0,2	6,0 ± 0,4	0,18 ± 0,01	10,10 ± 0,03	2,37 ± 0,03	0,235 ± 0,003
25,8 ± 0,1	4,1 ± 0,2	0,159 ± 0,008	8,90 ± 0,01	1,97 ± 0,02	0,222 ± 0,003
18,1 ± 0,1	2,53 ± 0,06	0,139 ± 0,004	7,80 ± 0,01	1,74 ± 0,05	0,223 ± 0,006
7,80 ± 0,04	1,05 ± 0,02	0,134 ± 0,003	6,54 ± 0,01	1,43 ± 0,04	0,219 ± 0,006
3,61 ± 0,02	0,55 ± 0,01	0,154 ± 0,004	4,20 ± 0,01	0,98 ± 0,03	0,232 ± 0,006
2,66 ± 0,02	0,391 ± 0,001	0,147 ± 0,0003	333 K		
1,745 ± 0,002	0,33 ± 0,01	0,186 ± 0,005	12,99 ± 0,04	3,61 ± 0,08	0,278 ± 0,006
0,856 ± 0,002	0,259 ± 0,001	0,303 ± 0,001	10,23 ± 0,08	2,78 ± 0,08	0,272 ± 0,009
0,611 ± 0,003	0,260 ± 0,002	0,425 ± 0,004	9,41 ± 0,03	2,54 ± 0,06	0,270 ± 0,007
0,604 ± 0,002	0,248 ± 0,001	0,41 ± 0,01	8,67 ± 0,04	2,26 ± 0,07	0,260 ± 0,008
0,596 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,410 ± 0,003	7,51 ± 0,01	1,87 ± 0,04	0,249 ± 0,006
0,346 ± 0,004	0,240 ± 0,001	0,694 ± 0,008	5,63 ± 0,02	1,40 ± 0,02	0,248 ± 0,003
303 K			3,76 ± 0,01	0,99 ± 0,06	0,26 ± 0,02
17,41 ± 0,04	2,99 ± 0,07	0,172 ± 0,004	2,04 ± 0,01	0,56 ± 0,01	0,275 ± 0,004
15,03 ± 0,02	2,54 ± 0,06	0,169 ± 0,004			
12,95 ± 0,03	2,22 ± 0,03	0,171 ± 0,002			
11,61 ± 0,02	2,04 ± 0,03	0,176 ± 0,003			
10,15 ± 0,01	1,75 ± 0,03	0,172 ± 0,003			
8,52 ± 0,01	1,47 ± 0,02	0,172 ± 0,002			
6,193 ± 0,004	1,09 ± 0,02	0,176 ± 0,004			
5,03 ± 0,02	0,93 ± 0,02	0,185 ± 0,004			

7.3.1.1.3 Verteilung nach Zugabe von NaCl

T / K	$c^{C_6H_{12}} / g/l$	$c^{H_2O} / g/l$	K_c
$c_S = 0,5 \text{ mol/l}; 0,491 \text{ mol/kg}$			
293	$1,129 \pm 0,009$	$8,309 \pm 0,041$	$0,136 \pm 0,001$
298	$1,265 \pm 0,045$	$8,162 \pm 0,013$	$0,155 \pm 0,005$
303	$1,540 \pm 0,030$	$7,993 \pm 0,032$	$0,193 \pm 0,004$
313	$1,727 \pm 0,030$	$7,692 \pm 0,022$	$0,225 \pm 0,004$
323	$2,153 \pm 0,136$	$7,372 \pm 0,039$	$0,292 \pm 0,018$
333	$2,426 \pm 0,110$	$7,084 \pm 0,013$	$0,342 \pm 0,015$
$c_S = 1,0 \text{ mol/l}; 0,963 \text{ mol/kg}$			
293	$1,334 \pm 0,077$	$7,532 \pm 0,011$	$0,177 \pm 0,010$
298	$1,490 \pm 0,042$	$7,154 \pm 0,019$	$0,208 \pm 0,006$
303	$1,540 \pm 0,060$	$6,782 \pm 0,010$	$0,227 \pm 0,009$
313	$1,719 \pm 0,061$	$6,143 \pm 0,037$	$0,280 \pm 0,010$
323	$1,798 \pm 0,007$	$5,540 \pm 0,008$	$0,324 \pm 0,001$
333	$1,932 \pm 0,077$	$5,051 \pm 0,016$	$0,383 \pm 0,015$
$c_S = 1,5 \text{ mol/l}; 1,419 \text{ mol/kg}$			
293	$1,703 \pm 0,034$	$8,052 \pm 0,021$	$0,212 \pm 0,004$
298	$1,959 \pm 0,108$	$7,603 \pm 0,487$	$0,258 \pm 0,022$
303	$2,092 \pm 0,060$	$7,272 \pm 0,136$	$0,288 \pm 0,010$
313	$2,420 \pm 0,057$	$7,022 \pm 0,159$	$0,345 \pm 0,011$
323	$2,790 \pm 0,095$	$6,709 \pm 0,089$	$0,416 \pm 0,015$
333	$2,858 \pm 0,095$	$6,352 \pm 0,010$	$0,450 \pm 0,015$
$c_S = 2,0 \text{ mol/l}; 1,859 \text{ mol/kg}$			
293	$2,589 \pm 0,019$	$4,812 \pm 0,026$	$0,264 \pm 0,003$
298	$2,471 \pm 0,031$	$4,990 \pm 0,018$	$0,293 \pm 0,007$
303	$2,151 \pm 0,080$	$5,276 \pm 0,075$	$0,331 \pm 0,002$
313	$1,874 \pm 0,013$	$5,661 \pm 0,010$	$0,408 \pm 0,016$
323	$1,657 \pm 0,037$	$5,655 \pm 0,018$	$0,495 \pm 0,006$
333	$1,543 \pm 0,015$	$5,854 \pm 0,008$	$0,538 \pm 0,004$
$c_S = 2,5 \text{ mol/l}; 2,283 \text{ mol/kg}$			
293	$2,401 \pm 0,021$	$7,211 \pm 0,034$	$0,333 \pm 0,003$
298	$2,624 \pm 0,081$	$6,940 \pm 0,008$	$0,378 \pm 0,012$
303	$2,703 \pm 0,054$	$6,651 \pm 0,053$	$0,415 \pm 0,015$
313	$3,052 \pm 0,066$	$6,261 \pm 0,059$	$0,487 \pm 0,012$
323	$3,494 \pm 0,196$	$5,781 \pm 0,027$	$0,604 \pm 0,034$
333	$3,621 \pm 0,095$	$5,519 \pm 0,016$	$0,656 \pm 0,017$
$c_S = 3,0 \text{ mol/l}; 2,693 \text{ mol/kg}$			
293	$2,089 \pm 0,200$	$5,766 \pm 0,007$	$0,362 \pm 0,035$
298	$2,314 \pm 0,068$	$5,392 \pm 0,033$	$0,429 \pm 0,013$
303	$2,386 \pm 0,101$	$4,989 \pm 0,009$	$0,478 \pm 0,020$
313	$2,386 \pm 0,001$	$4,332 \pm 0,022$	$0,551 \pm 0,003$
323	$2,379 \pm 0,018$	$3,755 \pm 0,016$	$0,633 \pm 0,006$
333	$2,470 \pm 0,009$	$3,384 \pm 0,016$	$0,730 \pm 0,004$

7.3.1.2 Hochdruckdaten

Verteilung von Phenol zwischen H₂O und CO₂ bei 313 K unter Zugabe von (CH₃)₄NBr.

p / MPa	$c^{C_6H_{12}} / \text{g/l}$	$c^{H_2O} / \text{g/l}$	K_c
$c_S = 0 \text{ mol/l}$			
8,2	0,67 ± 0,14	10,28 ± 0,02	0,065 ± 0,013
9,9	1,39 ± 0,06	8,78 ± 0,26	0,158 ± 0,008
12,2	1,82 ± 0,07	7,77 ± 0,17	0,234 ± 0,010
15,1	2,04 ± 0,04	6,97 ± 0,18	0,292 ± 0,009
20,3	2,26 ± 0,04	6,06 ± 0,02	0,373 ± 0,001
25,0	2,41 ± 0,04	5,67 ± 0,10	0,425 ± 0,008
30,1	2,41 ± 0,03	5,14 ± 0,06	0,469 ± 0,005
$c_S = 0,25 \text{ mol/l}; 0,25 \text{ mol/kg}$			
8,1	0,55 ± 0,01	10,74 ± 0,01	0,051 ± 0,001
10,1	1,47 ± 0,06	9,34 ± 0,17	0,158 ± 0,007
12,0	1,89 ± 0,02	8,62 ± 0,02	0,219 ± 0,002
14,9	2,15 ± 0,03	7,98 ± 0,11	0,270 ± 0,006
20,0	2,40 ± 0,02	7,18 ± 0,10	0,335 ± 0,005
25,1	2,56 ± 0,04	6,65 ± 0,09	0,385 ± 0,005
29,7	2,59 ± 0,02	6,27 ± 0,20	0,413 ± 0,013
$c_S = 0,5 \text{ mol/l}; 0,49 \text{ mol/kg}$			
8,1	0,56 ± 0,03	10,50 ± 0,07	0,053 ± 0,003
10,0	1,23 ± 0,03	8,69 ± 0,48	0,141 ± 0,009
12,2	1,59 ± 0,01	8,33 ± 0,21	0,191 ± 0,005
15,0	1,81 ± 0,05	7,70 ± 0,15	0,235 ± 0,008
20,1	2,09 ± 0,03	6,88 ± 0,05	0,303 ± 0,002
25,1	2,23 ± 0,10	6,52 ± 0,14	0,342 ± 0,008
29,5	2,27 ± 0,03	6,03 ± 0,02	0,377 ± 0,001
$c_S = 0,75 \text{ mol/l}; 0,73 \text{ mol/kg}$			
7,9	0,39 ± 0,11	10,44 ± 0,03	0,037 ± 0,010
10,0	1,03 ± 0,01	9,23 ± 0,18	0,112 ± 0,002
12,1	1,41 ± 0,02	8,66 ± 0,20	0,163 ± 0,004
14,9	1,69 ± 0,04	8,11 ± 0,21	0,208 ± 0,007
20,4	1,94 ± 0,03	7,36 ± 0,19	0,263 ± 0,007
25,0	2,07 ± 0,02	6,82 ± 0,20	0,304 ± 0,009
29,8	2,12 ± 0,04	6,25 ± 0,08	0,339 ± 0,008
$c_S = 1,0 \text{ mol/l}; 0,96 \text{ mol/kg}$			
8,3	0,79	10,11 ± 0,27	0,078 ± 0,002
9,9	1,06 ± 0,04	9,11 ± 0,67	0,116 ± 0,010
12,0	1,31 ± 0,01	8,66 ± 0,01	0,151 ± 0,001
15,1	1,59 ± 0,04	8,02 ± 0,12	0,198 ± 0,006
20,0	1,77 ± 0,03	7,42 ± 0,22	0,239 ± 0,007
25,0	1,91 ± 0,02	7,07 ± 0,27	0,270 ± 0,010
30,2	2,02 ± 0,02	6,58 ± 0,18	0,307 ± 0,009
$c_S = 2,0 \text{ mol/l}; 1,86 \text{ mol/kg}$			
8,0	0,30 ± 0,05	10,55 ± 0,04	0,028 ± 0,005
10,0	0,72 ± 0,01	9,80 ± 0,02	0,074 ± 0,001
11,8	0,94 ± 0,01	9,37 ± 0,05	0,101 ± 0,001
15,1	1,13 ± 0,01	8,98 ± 0,14	0,126 ± 0,002
20,2	1,35 ± 0,02	8,39 ± 0,34	0,161 ± 0,007
25,2	1,48 ± 0,03	7,88 ± 0,09	0,187 ± 0,002
30,0	1,56 ± 0,01	7,51 ± 0,23	0,208 ± 0,007

7.3.1.2.1 Setschenow-Konstanten für Phenol und $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ bei 313 K

p / MPa	$k_S / \text{kg/mol}$
8	$-0,162 \pm 0,091$
10	$-0,169 \pm 0,024$
12	$-0,198 \pm 0,016$
15	$-0,193 \pm 0,015$
20	$-0,197 \pm 0,012$
25	$-0,195 \pm 0,011$
30	$-0,191 \pm 0,010$

7.3.2 Dampf-Flüssig-Gleichgewichte

7.3.2.1 Bestimmung des Gemischtvirialkoeffizienten B_{ij} von 1-Butin + CO_2 [121]

Größen im Probenkolben			
T / K	$m_{\text{ges}} / \text{g}$	p / kPa	x_{GC}
297,55	0,6182	99,61	0,1537
297,65	0,6165	99,37	0,1527
295,95	0,6196	102,90	0,3188
296,25	0,6033	100,29	0,3207
297,15	0,6103	103,40	0,3867
297,85	0,5923	100,49	0,3858
297,05	0,5843	100,30	0,4436
297,35	0,5823	99,93	0,4411
297,45	0,5702	99,79	0,5231
297,55	0,5623	101,22	0,6458

Für eine Temperatur von 297,2 K ergab sich $B_{ij} = -0,175 \pm 0,050 \text{ l/mol}$ (Kapitel 4.1.2.1.4).

7.3.2.2 *n*-Butan + CO_2 [121]

	p / MPa	Größen im Probenkolben				x_{CO_2}
		T / K	$m_{\text{ges}} / \text{g}$	p / kPa	$B_{\text{ges}} / \text{l/mol}$	
flüssige Phase bei 311 K	0,51	298,85	0,6861	99,61	-0,715	0,015
	1,32	298,85	0,6683	99,87	-0,614	0,114
	2,02	298,85	0,6484	99,24	-0,539	0,195
	2,74	298,85	0,6335	99,62	-0,460	0,288
	3,5	298,75	0,6115	99,27	-0,379	0,396
	4,29	298,75	0,5935	99,53	-0,308	0,505
	4,99	298,65	0,5732	99,75	-0,242	0,628
	5,69	298,85	0,5481	97,98	-0,204	0,712
	6,4	299,25	0,5471	100,86	-0,169	0,807
	6,85	299,35	0,5246	98,49	-0,153	0,863
	7,05	299,45	0,5271	99,84	-0,146	0,890
7,2	300,05	0,5187	99,07	-0,141	0,909	
7,3	300,25	0,5169	99,16	-0,138	0,921	
gasförmige Phase bei 311 K	0,56	298,85	0,6191	99,81	-0,396	0,372
	0,79	298,65	0,5861	99,47	-0,285	0,545
	1,09	298,45	0,5695	100,06	-0,227	0,661
	1,56	298,45	0,5541	100,27	-0,188	0,756
	2,02	298,05	0,5466	100,36	-0,171	0,807
	2,57	297,85	0,5321	98,82	-0,160	0,845
	3,11	298,05	0,5433	101,48	-0,155	0,861
	3,63	298,05	0,5481	102,63	-0,153	0,869
	4,01	297,45	0,5292	99,30	-0,151	0,882
	4,5	297,85	0,529	99,88	-0,147	0,897
	5,15	301,15	0,5153	98,85	-0,139	0,911
	5,93	301,05	0,5134	98,82	-0,137	0,923
	6,88	300,85	0,5114	98,91	-0,134	0,940
7,25	300,75	0,5144	99,58	-0,133	0,944	

7.3.2.3 1,3-Butadien + CO₂

7.3.2.3.1 Gaschromatographische Methode [161]

flüssige Phase						gasförmige Phase					
$p /$ MPa	x_{CO_2}	$p /$ MPa	x_{CO_2}	$p /$ MPa	x_{CO_2}	$p /$ MPa	x_{CO_2}	$p /$ MPa	x_{CO_2}	$p /$ MPa	x_{CO_2}
303 K											
0,97	0,106	3,13	0,465	6,19	0,901	0,60	0,479	2,28	0,867	4,28	0,939
0,98	0,118	4,10	0,633			0,61	0,477	2,29	0,864	5,22	0,964
1,01	0,112	4,11	0,625			0,62	0,461	3,23	0,912	5,36	0,953
2,12	0,290	4,11	0,634			1,32	0,775	3,24	0,911	5,36	0,951
2,12	0,288	5,23	0,838			1,37	0,781	3,26	0,912	5,37	0,951
2,14	0,272	5,37	0,835			1,40	0,782	3,28	0,922	5,98	0,944
2,15	0,288	5,38	0,835			1,42	0,769	4,25	0,938	5,98	0,966
3,13	0,435	6,14	0,903			2,21	0,864	4,27	0,938	5,98	0,954
3,13	0,455	6,15	0,901			2,26	0,875	4,28	0,944		
313 K											
0,69	0,050	4,13	0,560	7,17	0,889	0,71	0,395	2,78	0,849	4,27	0,890
0,69	0,040	4,13	0,567	7,19	0,897	0,72	0,403	2,80	0,854	5,10	0,907
0,70	0,059	5,24	0,679	7,32	0,906	0,73	0,397	2,81	0,854	5,11	0,902
1,88	0,219	5,25	0,672	7,32	0,906	0,75	0,403	2,82	0,838	6,25	0,933
1,91	0,215	5,25	0,668	7,36	0,908	1,91	0,792	2,83	0,859	6,26	0,937
2,68	0,321	5,25	0,683			1,94	0,795	2,84	0,841	6,27	0,936
2,68	0,305	6,24	0,811			1,95	0,799	2,85	0,859	7,17	0,946
2,71	0,304	6,25	0,806			1,97	0,798	2,85	0,840	7,18	0,945
2,71	0,335	6,25	0,810			2,75	0,851	4,24	0,892	7,19	0,948
4,12	0,560	7,14	0,885			2,77	0,857	4,26	0,892	7,19	0,941
333 K											
1,01	0,035	3,89	0,378	6,62	0,659	1,01	0,262	3,97	0,795		
1,01	0,033	3,89	0,382	6,62	0,642	1,04	0,249	4,82	0,837		
1,01	0,032	3,90	0,374	7,21	0,707	1,04	0,245	4,82	0,834		
1,02	0,050	4,65	0,456	7,24	0,679	2,07	0,646	4,83	0,837		
2,13	0,173	4,65	0,449	7,25	0,701	2,08	0,638	5,84	0,838		
2,13	0,171	4,65	0,443	7,25	0,710	2,08	0,626	5,85	0,850		
2,13	0,177	5,21	0,520	7,91	0,764	3,12	0,766	5,86	0,852		
3,02	0,278	5,29	0,511	7,93	0,772	3,17	0,753	7,21	0,822		
3,04	0,279	5,30	0,516	7,93	0,777	3,94	0,806	7,22	0,833		
3,05	0,289	6,57	0,661			3,96	0,800	7,23	0,814		

7.3.2.3.2 Gravimetrische Methode [121]

	p / MPa	Größen im Probenkolben				x_{CO_2}
		T / K	$m_{\text{ges}} / \text{g}$	p / kPa	$B_{\text{ges}} / \text{l/mol}$	
flüssige Phase bei 313 K	0,43					0
	1,07	296,95	0,6304	99,65	-0,504	0,075
	1,07	296,95	0,668	105,52	-0,502	0,078
	1,58	296,65	0,6202	99,62	-0,448	0,152
	1,59	296,65	0,62	99,66	-0,446	0,154
	2,13	296,65	0,6089	99,62	-0,393	0,235
	2,71	296,45	0,5981	99,52	-0,345	0,314
	3,29	296,55	0,5869	99,38	-0,302	0,391
	3,85	296,45	0,5761	99,53	-0,258	0,483
	4,4	296,55	0,568	99,66	-0,230	0,550
	5,01	296,65	0,557	99,67	-0,198	0,636
	5,6	296,75	0,549	100,12	-0,173	0,719
	6,24	295,85	0,5447	100,75	-0,156	0,795
	6,79	296,05	0,5316	99,95	-0,143	0,864
	7,11	296,85	0,5276	99,95	-0,139	0,885
7,33	296,55	0,5246	99,73	-0,137	0,904	
7,55	296,65	0,5209	99,68	-0,134	0,932	
gasförmige Phase bei 313 K	0,57	296,45	0,6107	99,49	-0,403	0,219
	0,76	296,45	0,5856	99,66	-0,290	0,415
	0,95	296,65	0,5685	99,45	-0,236	0,535
	1,28	296,45	0,5552	99,56	-0,194	0,649
	1,32	296,35	0,5519	99,25	-0,190	0,663
	1,76	296,55	0,5442	99,59	-0,169	0,737
	1,8	296,65	0,5431	99,62	-0,167	0,746
	2,16	296,65	0,5376	99,50	-0,157	0,786
	2,2	296,55	0,5386	99,72	-0,157	0,789
	2,69	296,65	0,5338	99,69	-0,149	0,825
	2,73	296,65	0,5326	99,54	-0,149	0,828
	3,28	296,45	0,5296	99,66	-0,143	0,861
	3,28	296,55	0,5293	99,54	-0,144	0,857
	3,9	296,65	0,5276	99,74	-0,141	0,879
	3,92	296,55	0,5268	99,67	-0,140	0,883
	4,39	296,35	0,5274	99,86	-0,139	0,890
	4,4	296,35	0,5254	99,54	-0,139	0,892
	5,48	297,35	0,5222	99,75	-0,135	0,913
	5,52	297,15	0,5221	99,70	-0,135	0,915
	6,53	297,45	0,5204	99,70	-0,134	0,925
6,55	297,35	0,5205	99,74	-0,134	0,927	
7,04	297,65	0,5157	99,26	-0,132	0,942	
7,05	297,55	0,5191	99,76	-0,133	0,937	
7,33	297,85	0,5172	99,72	-0,131	0,947	
7,34	297,95	0,5179	99,84	-0,131	0,944	
7,46	297,85	0,5153	99,36	-0,131	0,947	

7.3.2.4 1-Butin + CO₂ [121]

	p / MPa	Größen im Probenkolben				x_{CO_2}
		T / K	$m_{\text{ges}} / \text{g}$	p / kPa	$B_{\text{ges}} / \text{l/mol}$	
flüssige Phase bei 303 K	0,21					0
	0,73	296,95	0,6302	99,76	-0,506	0,083
	1,21	297,95	0,6117	99,05	-0,423	0,165
	1,74	297,05	0,6164	101,31	-0,390	0,252
	1,75	296,95	0,6048	99,59	-0,387	0,262
	2,3	297,95	0,5891	99,06	-0,326	0,337
	2,71	297,05	0,5846	99,68	-0,300	0,417
	3,14	296,95	0,5765	99,91	-0,266	0,491
	3,65	296,95	0,5744	101,44	-0,230	0,576
	4,31	296,75	0,5499	99,50	-0,193	0,686
	4,31	296,45	0,5491	99,21	-0,194	0,684
	4,94	296,05	0,5491	101,01	-0,170	0,770
	4,95	296,15	0,5422	99,95	-0,168	0,777
	5,62	297,05	0,5299	99,79	-0,149	0,857
	6,21	296,85	0,5187	99,31	-0,136	0,931
	6,22	297,05	0,5199	99,66	-0,136	0,934
6,55	296,95	0,5167	99,53	-0,133	0,956	
6,55	296,85	0,5171	99,49	-0,134	0,952	
gasförmige Phase bei 303 K	0,29	297,75	0,6079	99,85	-0,386	0,235
	0,42	296,35	0,5764	99,41	-0,277	0,480
	0,76	297,75	0,5491	100,06	-0,184	0,702
	1,36	297,65	0,5316	99,70	-0,153	0,830
	1,79	297,65	0,5278	99,89	-0,145	0,869
	2,24	297,45	0,5243	99,86	-0,140	0,900
	2,6	297,15	0,5237	99,94	-0,139	0,913
	2,6	297,35	0,5199	99,34	-0,138	0,915
	3,14	296,95	0,5218	99,97	-0,136	0,933
	3,15	296,95	0,5199	99,51	-0,137	0,929
	3,7	296,65	0,5176	99,39	-0,134	0,947
	3,71	296,45	0,5187	99,57	-0,134	0,949
	4,6	296,75	0,5166	99,47	-0,133	0,957
	5,61	296,65	0,516	99,69	-0,131	0,973
	5,61	296,75	0,5131	99,15	-0,131	0,973
	6,31	296,65	0,5146	99,74	-0,130	0,987
6,56	296,75	0,5125	99,45	-0,129	0,991	

	p / MPa	Größen im Probenkolben				x_{CO_2}
		T / K	$m_{\text{ges}} / \text{g}$	p / kPa	$B_{\text{ges}} / \text{l/mol}$	
flüssige Phase bei 313 K	0,29					0
	1,02	297,05	0,6255	99,49	-0,489	0,103
	1,02	297,05	0,6257	99,45	-0,491	0,099
	1,61	297,25	0,6157	99,74	-0,430	0,182
	1,61	297,15	0,6105	99,08	-0,426	0,191
	2,3	297,15	0,6029	99,85	-0,370	0,284
	2,3	297,05	0,6016	99,83	-0,365	0,295
	2,38	296,65	0,602	99,77	-0,371	0,296
	2,38	297,05	0,5995	99,55	-0,363	0,297
	2,96	296,85	0,5893	99,83	-0,315	0,391
	2,97	296,95	0,5914	100,11	-0,316	0,386
	3,48	297,55	0,5799	99,82	-0,278	0,451
	3,5	297,35	0,5803	99,89	-0,278	0,454
	4,02	297,05	0,5706	99,97	-0,245	0,538
	4,03	297,05	0,57	99,92	-0,244	0,541
	4,51	297,65	0,5617	99,93	-0,218	0,597
	4,52	297,65	0,5622	99,84	-0,221	0,589
	4,98	297,05	0,5557	100,16	-0,198	0,664
	5	297,05	0,5564	100,19	-0,200	0,660
	5,47	296,75	0,5474	99,77	-0,183	0,718
	5,48	296,55	0,5454	99,47	-0,182	0,724
	5,48	296,75	0,546	99,77	-0,180	0,729
	5,98	296,95	0,5387	99,72	-0,165	0,783
	5,99	296,85	0,5362	99,26	-0,165	0,785
	6,32	297,45	0,5538	103,55	-0,155	0,821
	6,33	297,25	0,5346	99,90	-0,156	0,820
	6,67	297,95	0,5289	99,76	-0,148	0,850
	6,68	297,65	0,5291	99,80	-0,148	0,855
	7,19	298,15	0,5218	99,51	-0,140	0,895
	7,2	298,15	0,5219	99,61	-0,140	0,898
7,43	298,15	0,5181	99,38	-0,137	0,920	
7,44	298,15	0,5195	99,79	-0,136	0,926	
7,68	297,95	0,5373	103,65	-0,133	0,949	
7,68	298,05	0,5151	99,46	-0,133	0,950	

	p / MPa	Größen im Probenkolben				x_{CO_2}
		T / K	$m_{\text{ges}} / \text{g}$	p / kPa	$B_{\text{ges}} / \text{l/mol}$	
gasförmige Phase bei 313 K	0,36	299,25	0,6095	99,58	-0,379	0,179
	0,53	299,15	0,5773	99,92	-0,260	0,447
	0,63	298,75	0,5669	99,73	-0,234	0,528
	0,83	298,75	0,5504	99,50	-0,194	0,650
	0,85	298,65	0,5506	99,69	-0,192	0,659
	1,2	299,05	0,5378	99,67	-0,166	0,756
	1,24	299,05	0,5371	99,53	-0,166	0,756
	1,78	299,05	0,5298	99,58	-0,153	0,818
	1,82	298,55	0,5302	99,49	-0,154	0,818
	2,2	299,35	0,5257	99,54	-0,147	0,846
	2,22	299,35	0,5264	99,69	-0,147	0,847
	2,64	298,25	0,5241	99,45	-0,144	0,872
	2,67	298,25	0,5255	99,57	-0,145	0,865
	3,22	298,15	0,5219	99,61	-0,140	0,898
	3,22	298,15	0,5224	99,64	-0,140	0,896
	4,04	298,75	0,5197	99,64	-0,138	0,909
	4,06	298,35	0,5202	99,72	-0,137	0,914
	5,1	298,55	0,5166	99,35	-0,135	0,925
	5,24	298,35	0,5165	99,37	-0,135	0,930
	6,17	298,05	0,5179	99,70	-0,134	0,937
6,27	297,85	0,5183	99,87	-0,134	0,944	
7,05	298,25	0,5167	99,81	-0,133	0,949	
7,63	298,65	0,5138	99,52	-0,131	0,955	
7,64	298,55	0,517	100,04	-0,132	0,952	

	p / MPa	Größen im Probenkolben				x_{CO_2}
		T / K	$m_{\text{ges}} / \text{g}$	p / kPa	$B_{\text{ges}} / \text{l/mol}$	
flüssige Phase bei 333 K	0,53					0
	1,08	299,95	0,6247	99,52	-0,426	0,044
	1,08	299,75	0,6251	99,49	-0,434	0,045
	1,76	299,05	0,6153	99,51	-0,408	0,136
	1,76	298,95	0,6205	100,31	-0,410	0,137
	1,88	297,65	0,6165	99,37	-0,440	0,151
	1,89	297,55	0,6182	99,61	-0,442	0,151
	2,47	298,95	0,6036	99,31	-0,367	0,218
	2,47	298,95	0,6055	99,56	-0,368	0,215
	3,14	298,95	0,5965	99,56	-0,334	0,284
	3,15	298,95	0,5949	99,42	-0,331	0,290
	3,46	296,25	0,6033	100,29	-0,365	0,318
	3,47	295,95	0,6196	102,90	-0,368	0,321
	3,82	298,85	0,5913	100,32	-0,299	0,362
	3,82	298,95	0,5874	99,71	-0,298	0,362
	4,09	297,85	0,5923	100,49	-0,307	0,380
	4,45	298,55	0,581	99,72	-0,279	0,420
	4,46	298,35	0,5809	99,71	-0,280	0,424
	4,62	297,35	0,5823	99,93	-0,285	0,441
	4,65	297,05	0,5843	100,30	-0,285	0,447
	5,03	299,05	0,5704	99,42	-0,248	0,481
	5,03	299,35	0,5699	99,37	-0,246	0,477
	5,41	297,45	0,5702	99,79	-0,246	0,527
	5,62	298,55	0,5639	99,70	-0,226	0,554
	5,63	298,05	0,5629	99,36	-0,230	0,555
	6,28	298,55	0,5554	99,75	-0,203	0,624
	6,29	298,75	0,5537	99,39	-0,204	0,618
	6,63	297,55	0,5623	101,22	-0,200	0,651
	6,87	298,35	0,5505	99,97	-0,189	0,677
	6,88	298,25	0,5523	100,36	-0,188	0,681
	7,43	298,35	0,5414	99,57	-0,173	0,733
	7,44	298,55	0,5412	99,60	-0,173	0,733
	7,85	298,55	0,537	99,62	-0,164	0,768
7,86	297,95	0,5396	99,82	-0,167	0,765	
7,88	297,85	0,5379	99,43	-0,167	0,763	
8,08	298,35	0,5353	99,65	-0,161	0,786	
8,26	297,65	0,5338	99,50	-0,159	0,803	
8,37	297,75	0,5337	99,79	-0,156	0,815	
8,44	297,55	0,5316	99,37	-0,156	0,817	

	p / MPa	Größen im Probenkolben				x_{CO_2}
		T / K	$m_{\text{ges}} / \text{g}$	p / kPa	$B_{\text{ges}} / \text{l/mol}$	
gasförmige Phase bei 333 K	0,68	297,05	0,6111	99,59	-0,415	0,213
	0,94	296,95	0,5832	99,43	-0,300	0,418
	1,14	296,85	0,5726	99,95	-0,252	0,525
	1,56	298,05	0,5545	99,83	-0,200	0,643
	1,96	298,05	0,5482	99,97	-0,183	0,700
	2,02	298,05	0,5451	99,84	-0,178	0,720
	2,46	298,05	0,54	99,80	-0,168	0,759
	2,52	297,95	0,5392	99,83	-0,166	0,769
	2,91	298,15	0,535	99,80	-0,159	0,799
	2,96	298,15	0,533	99,46	-0,158	0,800
	3,47	298,15	0,5309	99,71	-0,152	0,828
	3,52	298,15	0,5307	99,83	-0,151	0,835
	3,98	298,15	0,5263	99,32	-0,148	0,849
	4,03	298,15	0,5264	99,35	-0,148	0,850
	4,64	298,35	0,5262	99,77	-0,145	0,867
	4,67	298,35	0,5262	99,81	-0,145	0,869
	5,27	298,35	0,5233	99,54	-0,142	0,881
	5,29	298,25	0,524	99,53	-0,143	0,876
	6,34	296,95	0,5257	99,84	-0,142	0,895
	6,38	297,15	0,5255	99,87	-0,142	0,895
	7,01	297,05	0,5253	99,88	-0,141	0,898
	7,05	297,05	0,5249	99,80	-0,141	0,898
	7,62	297,15	0,5355	101,88	-0,141	0,900
	7,64	297,15	0,5243	99,83	-0,140	0,903
	8	297,05	0,5251	99,76	-0,142	0,895
	8,04	296,95	0,5232	99,41	-0,142	0,897
	8,27	297,05	0,5241	99,37	-0,143	0,886
	8,32	296,95	0,5351	101,41	-0,143	0,886
8,37	297,45	0,5269	99,58	-0,146	0,866	
8,42	296,85	0,5274	99,57	-0,146	0,871	

7.3.3 Löslichkeiten

7.3.3.1 Löslichkeit von Naphthalin in CO₂

308 K		318 K		328 K	
<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l	<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l	<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l
8,6	0,145	8,3	0,0125	8,0	0,0115
8,8	0,153	9,1	0,0253	10,1	0,0280
9,1	0,171	10,0	0,0782	10,7	0,0758
9,6	0,190	11,8	0,181	12,2	0,223
11,9	0,243	14,7	0,272	14,7	0,446
15,0	0,264	17,4	0,360	17,2	0,574
17,4	0,299	25,3	0,523	19,4	0,716
20,6	0,346	29,8	0,578	25,1	0,947
22,8	0,354			30,0	1,06
27,6	0,365				
30,1	0,390				

7.3.3.2 Löslichkeit von Triphenylphosphin in CO₂

300 K		310 K		320 K		330 K	
<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l	<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l	<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l	<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l
7,3	0,00728	10,0	0,00516	10,0	0,00064	7,9	0,00712
9,1	0,00947	12,1	0,0112	12,1	0,00426	8,5	0,00534
10,2	0,00997	15,2	0,0186	15,2	0,0138	9	0,00266
12,2	0,0115	20,4	0,0262	20,2	0,0296	9,5	0,00181
15,3	0,0133	25,4	0,0329	25,3	0,0377	10	0,00146
20,4	0,0152	30,4	0,0404	30,3	0,0484	10,2	0,00137
25,1	0,0181					11	0,00107
29,1	0,0212					11,5	0,00179
						12	0,00261
						13	0,00503
						13,7	0,0118
						15,1	0,0242
						17,7	0,0530
						20,1	0,0600
						22,8	0,0848
						25,2	0,101
						27,9	0,106
						30,3	0,119

7.3.3.3 Löslichkeit von *Tris(para-fluorophenyl)phosphin* in CO_2

300 K		310 K		320 K	
p / MPa	S / mol/l	p / MPa	S / mol/l	p / MPa	S / mol/l
7,0	0,0583	8,5	0,00847	10	0,00438
7,3	0,073	8,7	0,0165	10,5	0,0109
7,6	0,085	8,9	0,0241	11,1	0,0187
7,9	0,100	9,1	0,0323	11,6	0,0325
8,3	0,113	9,3	0,0377	12,1	0,0457
8,7	0,127	9,6	0,0484	12,6	0,0605
9,0	0,143	10,1	0,060	13	0,0748
9,5	0,158	10,6	0,079	13,4	0,0814
10,0	0,172	11,1	0,095	14	0,0933
10,6	0,185	11,6	0,109	15,1	0,131
11,0	0,202	12,2	0,129	15,5	0,155
		13,1	0,160	16,1	0,203
		14,0	0,183	16,5	0,182
		15,0	0,205	17	0,238
		16,0	0,230	17,5	0,255
		17,2	0,241	18,2	0,286

7.3.3.4 Löslichkeit von *Tris(pentafluoro)phenylphosphin* in CO_2

300 K		310 K		320 K	
p / MPa	S / mol/l	p / MPa	S / mol/l	p / MPa	S / mol/l
6,9	0,103	8,2	0,00469	10	0,0158
7,2	0,138	8,3	0,00921	10,1	0,0242
7,4	0,150	8,4	0,0164	10,2	0,0336
7,9	0,153	8,5	0,0240	10,3	0,0390
8,0	0,168	8,7	0,0695	10,5	0,0552
8,2	0,165	8,8	0,0993	10,6	0,0642
8,6	0,179	8,9	0,113	10,7	0,0880
8,8	0,199	9,0	0,132	10,8	0,128
9,0	0,187	9,2	0,174	10,9	0,150
9,5	0,220	9,5	0,228	11	0,221
10,3	0,215			11,1	0,246
11,0	0,240				
12,0	0,259				

7.3.3.5 Löslichkeit von Tris(*para*-trifluoromethylphenyl)phosphin in CO₂

300 K		310 K		320 K	
<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l	<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l	<i>p</i> / MPa	<i>S</i> / mol/l
6,0	0,00210	8,2	0,00103	7,3	0,0157
6,1	0,00309	8,3	0,00252	8	0,0193
6,3	0,0113	8,4	0,0092	8,5	0,0222
6,4	0,0132	8,5	0,0176	8,7	0,0267
6,5	0,0156	8,6	0,0466	9	0,0285
6,7	0,0929	8,7	0,0557	9,2	0,0293
6,8	0,470	8,8	0,0940	9,4	0,0342
		8,9	0,117	9,7	0,0362
		9,0	0,160	9,8	0,0363
		9,1	0,199	9,9	0,0423
		9,2	0,271	10,2	0,0437
		9,3	0,414	10,4	0,0440
				10,6	0,0457
				10,8	0,0464
				(11,0)	(0,0525)
				(10,5)	(0,0250)
				(10,6)	(0,0349)
				(10,7)	(0,0355)
				11	0,0756
				11,2	0,0959
				11,3	0,117
				11,3	0,121
				11,4	0,138
				11,5	0,162
				11,6	0,186
				11,7	0,244
				11,9	0,307
				12	0,351

Die Löslichkeiten in Klammern geben metastabile Zustände an.

7.4 LITERATUR

- [1] K. Zosel, Praktische Anwendung der Stofftrennung mit überkritischen Gasen, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 748-755.
 - [2] M. McHugh, V. Krukonic, *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, Butterworth, Stoneham, 1986.
 - [3] H. Ebeling, E. Franck, Spectroscopic Determination of Caffeine Solubility in Supercritical Carbon Dioxide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 862-865.
 - [4] S. Li, G.S. Varadarajan, S. Hartland, Solubilities of theobromine and caffeine in supercritical carbon dioxide: correlation with density-based models, *Fluid Phase Equilibria*, 68 (1991) 263-280.
 - [5] M. Johannsen, G. Brunner, Solubilities of the xanthines caffeine, theophylline and theobromine in supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 95 (1994) 215-226.
 - [6] H. Lentz, M. Gehrig, J. Schulmeyer, Dynamic solubility measurements of caffeine in carbon dioxide and in carbon dioxide saturated with water, *Physica*, 139 & 140B (1986) 70-72.
 - [7] K. Brudi, N. Dahmen, H. Schmieder, Partition Coefficients of Organic Substances in Two-Phase Mixtures of Water and Carbon Dioxide at Pressures of 8 to 30 MPa and Temperatures of 313 to 333 K, *J. Supercritical Fluids*, 9 (1997) 146-151.
 - [8] H. Stephen, T. Stephen, eds., *Solubilities of Organic and Inorganic Compounds*; Pergamon Press, Oxford, 1963.
 - [9] N. Dahmen, J. Schön, H. Schmieder, Teilereinigung mit komprimiertem Kohlendioxid, *mo*, 52 (1998) 438-440.
 - [10] N. Dahmen, E. Dinjus, Trennprozesse mit überkritischem CO₂ in der Umwelttechnik, *GIT*, 43 (1999) 718-721.
 - [11] W. Saus, S. Hoger, D. Knittel, E. Schollmeyer, Färben aus überkritischem Kohlendioxid, *Textilveredelung*, 28 (1993) 38-40.
 - [12] V. Krukonic, G. Brunner, M. Perrut, Industrial Operations with Supercritical Fluids : Current Processes and Perspectives on the Future, *Proceedings of the Third International Symposium on Supercritical Fluids*, Tome 1, 17.-19. October 1994, Strasbourg, 1-22.
 - [13] E. Staude, *Membranen und Membranprozesse*, VCH, Weinheim, 1992.
 - [14] J. Darr, M. Poliakoff, New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 495-541.
 - [15] M. Ashraf-Khorassani, M. Combs, L. Taylor, Supercritical fluid extraction of metal ions and metal chelates from different environments, *J. Chromatography A*, 774 (1997) 37-49.
 - [16] C.M. Wai, S. Wang, Supercritical fluid extraction: metals as complexes, *J. Chromatography A*, 785 (1997) 369-383.
 - [17] N. Smart, T. Carleson, T. Kast, A. Clifford, M. Burford, C. Wai, Solubility of chelating agents and metal-containing compounds in supercritical fluid carbon dioxide, *Talanta*, 44 (1997) 137-150.
 - [18] T.L. Chester, J.D. Pinkston, D.E. Raynie, Supercritical Fluid Chromatography and Extraction, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 487R-514R; *ibid.*, 70 (1998), 301R-319R.
 - [19] M.L. Lee, K.E. Markides, eds., *Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction*, Chromatography Conferences, Brigham Young University, Provo, Utah, 1990.
 - [20] J. Falbe, M. Regitz, *CD Römpp Chemie Lexikon*, 9. Aufl. der Version 1.0, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1995.
-

- [21] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, Aktivierung von Kohlendioxid an Übergangsmetallzentren: Neue Wege für die organische und metallorganische Synthese, *Z. Chem.*, 23 (1983) 237-245.
- [22] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, Reactions of Carbon Dioxide with Carbon-Carbon Bond Formation Catalyzed by Transition-Metal-Complexes, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 747-764.
- [23] A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1988, Kap.4, S.106.
- [24] M. Aresta, E. Quaranta, I. Tommasi, The role of metal centres in reduction and carboxylation reactions utilizing carbon dioxide, *New. J. Chem.*, 18 (1994) 133-142.
- [25] W. Leitner, The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis: a critical survey, *Coord. Chem. Rev.*, 153 (1996) 257-284.
- [26] A. Baiker, Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 453-473.
- [27] C.Y. Tsang, W.B. Streett, Phase Equilibria in the H₂/CO₂ system at temperatures from 220 to 290 K and pressures to 172 MPa, *Chem. Eng. Sci.*, 36 (1981) 993-1000.
- [28] M. Poliakoff, Chemical Reactions in Supercritical Fluids as a Continuous Process, Proc. of the 6th Meeting on Supercritical Fluids, Nottingham, UK, 1999, 251-252.
- [29] P. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 475-493.
- [30] J.L. Kendall, D.A. Canelas, J.L. Young, J.M. DeSimone, Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 543-563.
- [31] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, Incorporation of CO₂ in Butadiene Dimerization Catalyzed by Palladium Complexes. Formation of 2-Ethylidene-5-hepten-4-olide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51 (1978) 2375-2378.
- [32] A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, Synthesis of 2-ethylidene-6-hepten-5-olide, *Synthesis*, (1983) 574.
- [33] A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y.-H. Tsay, Possibilities of controlling transition metal-catalyzed reactions of 1,3-dienes with carbon dioxide, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 991-1015.
- [34] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, Carbon Dioxide Activation and Catalytic Lactone Synthesis by Telomerisation of Butadiene and CO₂, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3207-3212.
- [35] E. Dinjus, W. Leitner, New insights into the palladium-catalyzed synthesis of δ -lactones from 1,3-dienes and carbon dioxide, *Appl. Organomet. Chem.*, 9 (1995) 43-50.
- [36] S. Pitter, E. Dinjus, Phosphinoalkyl Nitriles as Hemilabile Ligands: New Aspects in the Homogeneous Catalytic Coupling of CO₂ and 1,3-Butadiene, *J. Mol. Cat. A*, 125 (1997) 39.
- [37] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, Incorporation of Carbon dioxide in alkyne oligomerization catalyzed by Nickel(0) complexes. Formation of Substituted 2-Pyrones, *Chem. Lett.*, (1977) 855-866.
- [38] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama, H. Hashimoto, Reaction of Dialkyl-substituted Alkyne with Carbon Dioxide Catalyzed by Nickel(0) Complexes. Incorporation of Carbon Dioxide in Alkyne Dimers and Novel Cyclotrimerization of the Alkynes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53 (1980) 3329-3333.
- [39] D. Walther, H. Schönberg, E. Dinjus, J. Sieler, Aktivierung von Kohlendioxid an Übergangsmetallzentren; Selektive Cooligomerisation mit Hexin(-3) durch das Katalysatorsystem Acetonitril/Trialkylphosphan/Nickel(0) und Struktur eines Nickel(0)-Komplexes mit side-on gebundenem Acetonitril, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) 377-388.
-

- [40] B. Cornils, W.A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Kapitel 3.3.4: E. Dinjus, R. Fornika, *Carbon Dioxide as a C₁-Building Block*, VCH, Weinheim, 1996.
- [41] M. Reetz, W. Könen, T. Strack, Supercritical Carbon Dioxide as a Reaction Medium and Reaction Partner, *Chimia*, 47(1993) 493.
- [42] C. Geyer, *Nickelkatalysierte Pyronsynthese aus Hexin-3 und CO₂ in superkritischem CO₂*, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1995.
- [43] T. Andrews, *Philos. Trans.*, 159 (1869) 575-590.
- [44] Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1998, 6. ed. Electronic Release.
- [45] M.P. Vukalovich, V.V. Altunin, *Thermophysical Properties of Carbon Dioxide*, Collets, London, 1968, Translated under the direction of THE UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY from *Teplofizicheskie svoistva dvoukisi ugleroda*.
- [46] K.H. Simmrock, R. Janowsky, A. Ohnsorge, *Critical Data of Pure Substances*, Chemistry Data Series Vol.II, Part 1, Dechema, 1986.
- [47] S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck (eds.): *IUPAC - Commission on Thermodynamics and Thermochemistry: Carbon Dioxide International Thermodynamic Tables of the Fluid State*, Pergamon Press, Oxford, New York, 1976.
- [48] G. A. Melhem, R. Saini, B. M. Goodwin, A Modified Peng-Robinson Equation of State, *Fluid Phase Equilibria*, 47 (1989) 189-237.
- [49] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling, *The Properties of Gases & Liquids*, 4th Ed., McGraw-Hill Int. Editions – Chemical Eng. Ser., 1988.
- [50] J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, *Liquids and Liquid Mixtures*, Butterworth, London, 3rd Ed., 1982, Chap. 6.
- [51] S. Ohe, ed., *Vapor-Liquid Equilibrium Data at High Pressure*, Physical Science Data 42, Kodansha, Tokyo; Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [52] P.H. van Konynenburg, R.L. Scott, Critical lines and phase equilibria in binary Van-Deer-Waals mixtures, *Phil. Trans. R. Soc. London* 298 (1980) 495-540.
- [53] H. Kalra, T.R. Krishnan, D.B. Robinson, Equilibrium-Phase Properties of Carbon Dioxide-n-Butane and Nitrogen-Hydrogen Sulfide Systems at Subambient Temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 21 (1976) 222-225.
- [54] L.A. Weber, Vapour-liquid equilibria measurements for carbon dioxide with normal and isobutane from 250 to 280 K, *Cryogenics*, 25 (1985) 338-342.
- [55] V.G. Niesen, (Vapor + liquid) equilibria and coexisting densities of (carbon dioxide + n-butane) at 311 to 395 K, *J. Chem. Thermodynamics*, 21 (1989) 915-923.
- [56] M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, Vapor-Liquid Equilibrium in the Binary System Carbon Dioxide + n-Butane, *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989) 324-328.
- [57] A. Bolz, U. Deiters, C. Peters, T. de Loos, Nomenclature For Phase Diagrams With Particular Reference To Vapour-Liquid And Liquid-Liquid Equilibria, *Pure & Appl. Chem.*, 70, (1998), 2233-2257.
- [58] A. Bolz, N. Dahmen, U. Deiters, Calculation of excess properties, phase equilibria, and global phase diagrams of mixtures containing refrigerants, *High Temperatures – High Pressures*, 27/28 (1995/96) 215-226.
- [59] C.J. Peters, K. Gauter, Occurrences of Holes in Ternary Fluid Multiphase Systems of Near-Critical Carbon Dioxide and Certain Solutes, *Chem. Rev.*, 99 (1999) 419-431.
- [60] J. Gmehling, B. Kolbe, *Thermodynamik*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.
- [61] D.-Y. Peng, D.B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15 (1976) 59-64.
- [62] G. Kortüm, H. Lachmann, *Einführung in die chemische Thermodynamik*, Verlag Chemie, Weinheim, 1981.
-

- [63] R. Dohrn, *Berechnung von Phasengleichgewichten*, Vieweg, Braunschweig, 1994.
- [64] J. Zappe, *Phasengleichgewichtsberechnungen und Untersuchungen zum Stoffübergang an Einzeltröpfchen im System CO₂/H₂O*, Diss. Univ. Heidelberg, Wissenschaftliche Berichte des FZK 5990, 1997.
- [65] S.M. Walas, *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth, Boston, 1985.
- [66] A. Smits, Über die Erscheinungen, welche auftreten, wenn die Faltenpunktskurve der Löslichkeitskurve begegnet, *Z. Phys. Chemie*, 51 (1905), 193-221.
- [67] L. Fowler, W.N. Trump, C.E. Vogler, Vapor Pressure of Naphthalene New Measurements between 40° and 180°C, *J. Chem. Eng. Data*, 13 (1968) 209-210.
- [68] M. McHugh, M. Paulaitis, Solid Solubilities of Naphthalene and Biphenyl in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 25 (1980) 326-329.
- [69] M.A. McHugh, *An Experimental Investigation of the High Pressure Fluid Phase Equilibrium of Highly Asymmetric Binary Mixtures*, Ph.D. University of Delaware, 1981.
- [70] Y. Tsekhanskaya, M. Iomtev, E. Mushkina, Solubility of Naphthalene in Ethylene and Carbon Dioxide under Pressure, *Russ. J. of Phys. Chem.*, 38 (1964) 1173-1176.
- [71] M. McHugh, T.J. Yogan, Three-Phase Solid-Liquid-Gas Equilibria for Three Carbon Dioxide-Hydrocarbon Solid Systems, Two Ethane-Hydrocarbon Solid Systems, and Two Ethylene-Hydrocarbon Solid Systems, *J. Chem. Eng. Data*, 29 (1984), 112-115.
- [72] S.T. Chung, K.S. Shing, Multiphase behavior of binary and ternary systems of heavy aromatic hydrocarbons with supercritical carbon dioxide, *Fluid Phase Equilibria*, 81 (1992) 321-341.
- [73] C. Peters, Multiphase Equilibria In Near-Critical Solvents, in E. Kiran, J. Levelt Sengers, eds., *Supercritical Fluids, Fundamentals and Applications*, NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences – Vol. 273, Kluwer, Dordrecht, 1994, 117-145.
- [74] A.S. Schwartz, H.G. Donnelly, Three-phase, vapor-liquid-solid equilibrium in the system 2,2-dimethylpropane-carbon dioxide, *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.* 64 (1968) 44-56.
- [75] S.S. Estrera, K.D. Luks, Partial Miscibility Behavior of the Ethane + Propane + n-Dotriacontane Mixture, *J. Chem. Eng. Data*, 33 (1988) 350-354.
- [76] C.J. Peters, J.L. de Roo, J. de Swaan Arons, Phase equilibria in binary mixtures of propane and triphenylmethane, *Fluid Phase Equilibria*, 109 (1995) 99-111.
- [77] K.D. Luks, J.P. Kohn, The Topography of Multiphase Equilibria Behavior: What Can it Tell the Design Engineer, *Proc. of the 63rd Annual Convention of the Gas Processors Association*, New Orleans, 1984, 181-186.
- [78] K. Johnston, D. Peck, S. Kim, Modeling Supercritical Mixtures: How Predictive Is It?, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28 (1989) 1115-1125.
- [79] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, 2. Aufl., Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- [80] K.D. Bartle, A.A. Clifford, S.A. Jafar, G.F. Shilstone, Solubilities of Solids and Liquids of Low Volatility in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20 (1991) 713-756.
- [81] W.G. Mallard, ed., NIST Standard Reference Database Number 69 - November 1998 Release, <http://webbook.nist.gov>.
- [82] D.J. Miller, S.B. Hawthorne, A.A. Clifford, Solubility of chlorinated hydrocarbons in supercritical carbon dioxide from 313 to 413 K and at pressures from 150 to 450 bar, *J. Supercritical Fluids*, 10 (1997) 57-63.
- [83] A.H. Harvey, Supercritical Solubility of Solids from Near-Critical Dilute-Mixture Theory, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8403-8406.
-

- [84] M.L. Japas, J.M.H. Levelt Sengers, Gas Solubility and Henry's Law Near the Solvent's Critical Point, *AIChE J.*, 35 (1989) 705-713.
- [85] A.H. Harvey, J.M.H. Levelt Sengers, J.C. Tanger, Unified description of infinite-dilution thermodynamic properties for aqueous solutes, *J. Phys. Chem.*, 95 (1991) 932-937.
- [86] S. Robin, B. Vodar, Solubility in Compressed Gases, *Discuss. Faraday Soc.*, (1953) 233-238.
- [87] E. Stahl, W. Schilz, E. Schütz, E. Willing, A quick method for the microanalytical evaluation of the dissolving power of supercritical gases, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 731-738.
- [88] J. Chrastil, Solubility of Solids and Liquids in Supercritical Gases, *J. Phys. Chem.*, 86 (1982) 3016-3021.
- [89] U. Kreher, S. Schebesta, D. Walther, Übergangsmetall-Organoverbindungen in superkritischem Kohlendioxid: Löslichkeiten, Reaktionen, Katalysen, *Z. anorg. allg. Chem.*, 624 (1998) 602-612.
- [90] P.G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids: Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide to Formic Acid, Alkyl Formates, and Formamides, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 344-355.
- [91] A.V. Yazdi, E.J. Beckman, Design of highly CO₂-soluble chelating agents for carbon dioxide extraction of heavy components, *J. Mater. Res.*, 10 (1995) 530-537.
- [92] A.V. Yazdi, E.J. Beckman, Design of Highly CO₂-Soluble Chelating Agents. 2. Effect of Chelate Structure and Process Parameters on Extraction Efficiency, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 2368-2374.
- [93] S. Kainz, D. Koch, W. Baumann, W. Leitner, Perfluoralkylsubstituierte Arylphosphane als Liganden für die homogene Katalyse in überkritischem Kohlendioxid, *Angew. Chem.*, 109 (1997) 1699-1701.
- [94] M.A. Carroll, A.B. Holmes, Palladium-catalysed carbon-carbon bond formation in supercritical carbon dioxide, *Chem. Comm.*, (1998) 1395-1396.
- [95] D.K. Morita, D.R. Pesiri, S.A. David, W. Glaze, W. Tumas, Palladium-catalyzed cross-coupling reactions in supercritical carbon dioxide, *Chem. Commun.*, (1998) 1397-1398.
- [96] D.R. Palo, C. Erkey, Homogeneous Catalytic Hydroformylation of 1-Octene in Supercritical Carbon Dioxide Using a Novel Rhodium Catalyst with Fluorinated Arylphosphine Ligands, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4203-4206.
- [97] F. Rindfleisch, T.P. DiNoia, M.A. McHugh, Solubility of Polymers and Copolymers in Supercritical CO₂, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 15581-15587.
- [98] G. Yee, J. Fulton, R. Smith, Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Molecular Interactions of Heptafluoro-1-butanol or 1-Butanol in Supercritical Carbon Dioxide and Supercritical Ethane, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 6172-6181.
- [99] A.V. Yazdi, E.J. Beckman, Synthesis and Evaluation of Novel, Highly CO₂-Soluble Chelating Agents for Removal of Metals, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3644-3652.
- [100] A. Dardin, J.M. DeSimone, E.T. Samulski, Fluorocarbons Dissolved in Supercritical Carbon Dioxide. NMR Evidence for Specific Solute-Solvent Interactions, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 1775-1780.
- [101] S.G. Kazarian, M.F. Vincent, F.V. Bright, C.L. Liotta, C.A. Eckert, Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 1729-1736.
- [102] W.E. Stanner, Über Verteilungskoeffizienten und ihre Beeinflussung durch Salzzusätze, *Z. physik. Chem.*, 128 (1927), S. 399-411.
-

- [103] R.A. Van Leer, M.E. Paulaitis, Solubilities of Phenol and Chlorinated Phenols in Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Eng. Data*, 25 (1980) 257-259.
- [104] J. Yoon, H. Lee, Clathrate Phase Equilibria for the Water-Phenol-Carbon Dioxide System, *AIChE J.*, 43 (1997) 1884-1893.
- [105] K. Roth, G. Schneider, E.U. Franck, Phasengleichgewichte flüssig-flüssig und flüssig-fest in den Systemen Cyclohexan-Methanol und Phenol-Wasser bis 6000 bar, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikal. Chemie*, 70 (1966) 5.
- [106] Y. Enping, Z. Meiwen, F. Zhirong, Solubility of Phenol in Subcritical and Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Ind. and Eng. Data, China*, 41 (1990) 81-86.
- [107] K. Brudi, *Bestimmung von Verteilungskoeffizienten in ternären Mischsystemen mit Wasser, überkritischem Kohlendioxid und organischen Komponenten*, Dissertation Universität Karlsruhe, VDI Fortschritt-Berichte Reihe 3, Nr. 505, 1997.
- [108] O. Pfohl, P. Avramova, G. Brunner, Two- and three-phase equilibria in systems containing benzene derivatives, carbon dioxide, and water at 373.15 K and 10-30 MPa, *Fluid Phase Equilibria* 141 (1997) 179-206.
- [109] J. Setschenow, Über die Konstitution der Salzlösungen auf Grund ihres Verhaltens zu Kohlensäure, *Z. physik. Chem.*, 4 (1889) 117-128.
- [110] M. Lucas, A. de Trobriand, The Salting-In of Nonpolar Gases in Aqueous Tetraalkylammonium Bromide Solutions and the Apparent Molal Volume of these Salts in Water, *J. Phys. Chem.*, 75 (1971) 1803-1807.
- [111] B.E. Conway, D.M. Novak, L. Laliberté, Salting-Out and Ionic Volume Behavior of Some Tetraalkylammonium Salts, *J. Solution Chem.*, 3 (1974) 683-711.
- [112] W.F. McDevit, F.A. Long, Activity Coefficients of Nonelectrolyte Solutes in Aqueous Salt Solutions, *Chem. Rev.*, 51 (1952) 119-169; The Activity Coefficient of Benzene in Aqueous Salt Solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1773.
- [113] K.-D. Wagner, *Salzeffekte bei der Verteilung von Phenol im Zweiphasensystem Wasser-Kohlendioxid bei Drücken bis zu 30 MPa und 40°C*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1996.
- [114] K.-D. Wagner, K. Brudi, N. Dahmen, H. Schmieder, Influence of Pressure, Temperature, and Salt Effects on the Partitioning of Phenol in Two-Phase Mixtures of Water and Supercritical Carbon Dioxide, *Proceedings of the Fourth International Symposium on Supercritical Fluids, Volume B, 1997*, p. 719-722.
- [115] J. McAulay, P. Debye, Das elektrische Feld der Ionen und die Neutralsalzwirkung, *Physik. Zeitschr.*, 26 (1925) 22-29.
- [116] Conway, B. E.; Desnoyers, J.E.; Smith, A. C., On The Hydration Of Simple Ions and Polyions, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 256 (1964) 389-437.
- [117] W.L. Masterton, T.P. Lee, Salting Coefficients from Scaled Particle Theory, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 1776-1782.
- [118] R. Aveyard, R. Heselden, Salting-out of Alkanols by Inorganic Electrolytes, *J. Chem. Soc. Faraday I*, 71 (1975) 312-321.
- [119] R. Aveyard, A surface tension approach to the salting-out of nonpolar nonelectrolytes, *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 1317-1326.
- [120] G. Brunner, *Gas Extraction*, Steinkopff, Darmstadt, Springer, New York, 1994.
- [121] M. Bardas, *Phasengleichgewichte im binären System 1-Butin/Kohlendioxid bei den Temperaturen 30°, 40° und 60°C und Drücken bis 9 MPa*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1998.
- [122] M.Ashraf-Khorassani, M. Combs, L. Taylor, Solubility of Metal Chelates and Their Extraction from an Aqueous Environment via Supercritical CO₂, *Talanta*, 44 (1997) 755-763.
-

- [123] R.C. Weast, ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Edition, CRC press, Boca Raton, 1996.
- [124] J. Dymond, E. Smith, *The Virial Coefficients of pure gases and mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1980.
- [125] S.T. Sie, W. van Beersum, G.W.A. Rijnders, High-Pressure Gas Chromatography and Chromatography with Supercritical Fluids. 1. The Effect of Pressure on Partition Coefficients in Gas-Liquid Chromatography with Carbon Dioxide as a Carrier Gas, *Separation Science*, 1 (1966) 459-490.
- [126] K.-D. Wagner, K. Brudi, N. Dahmen and H. Schmieder, Partition Coefficients of Aromatic Organic Substances in Two-Phase Mixtures of Water and Carbon Dioxide at Pressures from 8 to 30 MPa and at Temperatures of 313 to 333 K, Part II, *J. Supercritical Fluids*, 15 (1999) 109-116.
- [127] D. Harrop, A.J. Head, G.B. Lewis, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. 22. Enthalpies of combustion of some aliphatic ketones, *J. Chem. Thermodyn.*, 2 (1970) 203-210.
- [128] V.P. Belousov, E.P. Sokolova, Heats of mixing of liquids. IV. Heats of mixing in acetone-water, methyl ethyl ketone-water, and cyclohexanone-water, *Ser Fiz. Khim.*, 3 (1966) 90-93.
- [129] G. Wolf, 143. Thermochemische Untersuchungen an cyclischen Ketonen, *Helv. Chim. Acta*, 55 (1972) 1446-1459.
- [130] W. O'Hara, H. Ko, M. Ackermann, L. Hepler, Thermodynamics of Ionization of Aqueous Anilinium Ion, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 3107.
- [131] K. Kusano, I. Wadso, Enthalpy of vaporization of some organic substances at 25.0°C and test of calorimeter, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 1705-1717.
- [132] C. Krishnan, H. Friedman, Solvation Enthalpies of Various Nonelectrolytes in Water, Propylene Carbonate, and Dimethyl Sulfoxide, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 1572-1580.
- [133] D. Walther, G. Maurer, High Pressure Vapor-Liquid Equilibria for CO₂+Benzonitril, CO₂+Benzyl Alcohol, CO₂+2-tert-Butylphenol, CO₂+Methoxybenzene, and CO₂+1,2,3,4-Tetrahydronaphtalene at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 20 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 38 (1993) 247-249.
- [134] J. Pedley, R. Naylor, S. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall; New York, 1986.
- [135] D. Walther, G. Maurer, High Pressure Vapour-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of Carbon Dioxide and Benzaldehyde, Bromobenzene, Chlorobenzene, 1,2-Dichlorobenzene and 2-Chloro-1-Methylbenzene at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 22 MPa, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96 (1992) 981-988.
- [136] C. Kim, B. Angela, P. Vimalchand, M. Donohue, High-Pressure Binary Phase Equilibria of Aromatic Hydrocarbons with CO₂ and C₂H₆, *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989) 391-395.
- [137] N. Lebedeva, Y. Katin, Heats of combustion of certain monosubstituted benzenes, *Russ. J. Phys. Chem. (Engl. Transl.)*, 46 (1972) 1088.
- [138] G.H. Parsons, C. Rochester, C. Wood, Effect of 4-Substitution on the Thermodynamics of Hydration of Phenol and the Phenoxide Anion, *J. Chem. Soc. (B)*, (1971) 533-536.
- [139] E. Yu, M. Zhu, Z. Fang, Solubility of Phenol in Subcritical and Supercritical Carbon Dioxide, *J. Chem. Ind. Eng. (China) Huagong Xuebao* 41 (1990) 81-86.
- [140] R.J.L. Andon, D. Biddiscombe, J. Cox, R. Handley, D. Harrop, E. Herington, J. Martin, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. Part I. Preparation and physical properties of pure phenol, cresols, and xlenols, *J. Chem. Soc.*, (1960) 5246-5254.
-

- [141] W. Schmitt, R. Reid, Solubility of Monofunctional Organic Solids in Chemically Diverse Supercritical Fluids, *J. Chem. Eng. Data*, 31 (1986) 204-212.
- [142] J. Dobbs, J. Wong, R. Lahiere, K. Johnston, Modification of Supercritical Fluid Phase Behavior using Polar Solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26 (1987) 56-65.
- [143] R. Kurnik, S. Holla, R. Reid, Solubility of Solids in Supercritical Carbon Dioxide and Ethylene, *J. Chem. Eng. Data*, 26 (1981) 47-51.
- [144] M.A.V. Ribeiro Da Silva, M.J.S. Monte, The construction, testing and use of a new Knudsen effusion apparatus, *Thermochimica Acta*, 171 (1990) 169-183.
- [145] A. Wells, R. Chaplin, N. Foster, Solubility of Phenylacetic Acid and Vanillin in Supercritical Carbon Dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, 3 (1990) 8-14.
- [146] H. Ebeling, E. Franck, Spectroscopic Determination of Caffeine Solubility in Supercritical Carbon Dioxide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88 (1984) 862-865.
- [147] M. Kaminski, W. Zielenkiewicz, Vapor pressure and heat of sublimation of caffeine, *Calorim. Anal. Therm.*, 16 (1985) 281-286.
- [148] L. Fernandez, L. Hepler, Heats and Entropies of Ionization of Phenol and Some Substituted Phenols, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 1783-1786.
- [149] R.J.L. Andon, J.F. Counsell, E.F.G. Herington, J.F. Martin, Thermodynamic properties of organic oxygen compounds, *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1963) 830-835.
- [150] V. Serpinskiĭ, S. Voitkevich, N. Lyuboshits, Determination of the vapor pressures of several fragrant substances, *Zh. Fiz. Khim.*, 27 (1953) 1032.
- [151] J.S. Chickos, D.G. Hesse, S.Y. Panshin, D. Rogers, M. Saunders, P. Uffer, J. Liebman, The strain energy of cyclotetradecane is small, *J. Org. Chem.*, 57 (1992) 1897-1902.
- [152] A.B. Lindenberg, M. Massin, Sur le mode de variation des coefficients d'activité du phénol et de ses premiers dérivés alkyles dans les liquides organiques de polarisabilité variable, *J. Ch. Phys. Tome*, 61 (1964) 112-121.
- [153] Landolt-Börnstein, NS IV 1, Springer, Berlin, 1974
- [154] D.J.W. Grant, T. Higuchi, *Techniques Of Chemistry, Vol. XXI, Solubility Behaviour Of Organic Compounds*, Chapter 6.8, Wiley, New York, 1990.
- [155] E.M. Woolley, L.G. Hepler, Molecular association of hydrogen-bonding solutes. Phenol in cyclohexane and benzene, *J. Phys. Chem*, 76 (1972) 3058-3064.
- [156] B.D. Anderson, J.H. Rytting, T. Higuchi, Influence of self-association on the solubility of phenol in isooctane and cyclohexane, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5194-5197.
- [157] L.-N. Lin, S.D. Christian, E.E. Tucker, Solute activity study of the self-association of phenol in cyclohexane and carbon tetrachloride, *J. Phys. Chem*, 82 (1978) 1897-1901.
- [158] K. Endo, The activity of phenol in aqueous salt solutions, *Bull. Chem. Soc.*, 2 (1927) 124-131.
- [159] Y.I. Korenman, R.N. Bortnikova, Salting out of phenols, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.*, 3 (1974) 136-137.
- [160] M. Gaberšček, J. Mavri, Phenol forms complexes with tetramethylammonium ions in aqueous solutions?, *Chem. Phys. Lett.*, 308 (1999) 421-427.
- [161] K.-D. Wagner, J. Zappe, A. Reeps, N. Dahmen, E. Dinjus, Vapor-Liquid Equilibria for the Binary System of Carbon Dioxide and 1,3-Butadiene at 303, 313 and 333 K, *Fluid Phase Equilibria*, 153 (1998) 135-142.
- [162] P.K. Behrens, S.I. Sandler, Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide - 1-Butene System at 37,7 and 45,0 °C, *J. Chem. Eng. Data*, 26 (1983) 52-56.
- [163] S. Shibata, S. Sandler, High Pressure Vapour-Liquid Equilibria Involving Mixtures of Nitrogen, Carbon Dioxide, and n-Butane, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 291-298.
- [164] P. Traub, K. Stephan, High Pressure Phase Equilibrium of the system CO₂ – Water-Acetone measured with a new apparatus, *Chem. Eng. Science*, 45 (1990) 751-758.
-

-
- [165] A. Kordas, K. Tsoutsouras, S. Stamataki, D. Tassios, A generalized correlation for the interaction coefficient of CO₂-hydrocarbon binary mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, 93 (1994) 141-166.
- [166] M.M. Abbott, H.C. VanNess, *Theory and Problems of Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1976.
- [167] T. Boublik, V. Fried, E. Hala, *Vapor Pressures of Pure Substances*, 2. rev.ed, ELSEVIER, Amsterdam, 1989.
- [168] R.C. Weast, ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 76. Edition, CRC press, Boca Raton, 1996.
- [169] L. A. Weber, Simple Apparatus for Vapor-Liquid Equilibrium Measurements with Data for the Binary Systems of Carbon Dioxide with n-Butane and Isobutane, *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989) 171-175.
- [170] Auftragsmessungen von Prof. G. Kabo, Universität Minsk, 1999.
- [171] G.J. Kabo, A.A. Kozyro, V.V. Diky, V.V. Simirsky, L.S. Ivashkevich, A.P. Krasulin, V.M. Sevruk, A.P. Marchand, M. Frenkel, Thermodynamic properties of pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]-undecane, C₁₁H₁₄, *J. Chem. Thermodynamics*, 27 (1995) 707-720.
-