Georg Sieder

Überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel für in wässrigen, salzhaltigen Lösungen vorliegende organische Komponenten

Cuvillier Verlag Göttingen

Überkritisches Kohlendioxid als Lösungsmittel für in wässrigen, salzhaltigen Lösungen vorliegende organische Komponenten

Vom Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik
der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Georg Sieder

aus Bad Dürkheim

Eingereicht am: 10.04.2002
Mündliche Prüfung am: 04.11.2002

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. D. Eifler
Referenten: Prof. Dr.-Ing. G. Maurer
Prof. Dr. G. Schneider

Dekan: Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. H.-J. Bart

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003
Zugl.: Kaiserslautern, Univ., Diss., 2002
ISBN 3-89873-638-5

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2003
Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen
Telefon: 0551-54724-0
Telefax: 0551-54724-21
www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
1. Auflage, 2003
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-638-5

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 1996 bis 2002 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern.

Herr Prof. Maurer hat diese Arbeit initiiert und stets voller Engagement betreut. Für seine zahlreichen Anregungen und Hilfestellungen sowohl in wissenschaftlichen als auch in praktischen Dingen möchte ich mich an dieser Stelle bedanken. Trotz vieler weiterer Projekte und Termine fand er stets die Zeit diese Arbeit zu unterstützen. Dies trug wesentlich zum Gelingen der Arbeit bei.

Bei Herrn Prof. Dr. Schneider möchte ich mich für die Übernahme des Koreferates und für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse bedanken. Herrn Prof. Dr. Eifler danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Desweiteren möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für die kooperative Zusammenarbeit bedanken. Besonders erwähnen möchte ich Frau Monika Reim, die durch ihr Engagement wesentlich zum positiven Arbeitsklima beitrug. Auch bei Herrn Berthold Mrawek bedanke ich mich an dieser Stelle für seine kompetente Unterstützung sowohl bei der Konstruktion meiner Anlage als auch bei Arbeiten im Labor. Besonders erwähnen möchte ich Herrn Dipl.-Ing. Jörg Freitag, mit dem ich während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter das Büro teilte. Mit ihm führte ich gerne Diskussionen über fachliche und private Dinge.

Auch bei allen Studenten, die im Rahmen von Studien- und Diplomarbeiten oder als wissenschaftliche Hilfskräfte einen Beitrag zum Entstehen dieser Arbeit geleistet haben, bedanke ich mich.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mich sowohl während meines Studiums als auch während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in vielfältiger Weise unterstützt haben.

Bad Dürkheim, im Dezember 2002

Georg Sieder

Abstract

The separation of liquid homogenous mixtures is normally done by distillation or extraction processes. During the 1970s the supercritical fluid extraction (SFE) was developed as an alternative to e.g. extraction and distillation of liquid mixtures. Supercritical extraction is comparable to a liquid-liquid extraction but a compressed gas – a supercritical fluid – is used as the extracting agent. Currently the most important applications are in the field of food-industry. Examples are the decaffeination of coffee beans and the extraction of hops or spices. In these applications the supercritical fluid extraction is prefered to standard separation processes, because of the temperature-sensitiveness of the extract and the demand for solvent-free products.

The design of supercritical extraction processes requires a profound knowledge of the encountered phase equilibrium, i.e., the high-pressure (vapour + liquid) equilibrium in multicomponent mixtures at temperatures above, but still close to, the critical point of the gas, and at pressures usually ranging from about 10 to 30 MPa. A lot of information on phase equilibria in binary systems, supercritical gas + organic component is available in literature. However, for multicomponent mixtures like for example carbon dioxide + water + organic component (+ salt) the experimental data basis is very scarce. To improve this data basis experimental investigations were performed with the ternary system carbon dioxide + water + acetic acid and the quaternary systems carbon dioxide + water + acetic acid + sodium chloride or sodium acetate at temperatures between 313 and 353 K and pressures between 6 and 29 MPa.

Two different types of high-pressure apparatuses were used in the experimental investigations: For the ternary system a new apparatus based on the static-analytical technique was developed. The main part of the apparatus is a thermostated view cell where phase equilibrium between supercritical vapour phase and a water-rich phase is reached. Small amounts of the equilibrated coexisting phases are taken for a online gas-chromatographical as well as a densimetric analysis.

The investigations for the salt-containing systems were realized with an apparatus based on the continuous flow technique. Pure carbon dioxide and an aqueous salt-containing solution are compressed separately by diaphragm pumps and afterwards mixed in a tube. The mixture is thermostated and equilibrated before it enters a view cell. In this cell the phases are separated by gravitational force and are expanded by manually operated

expansion valves to atmospheric pressure. The solute is separated from carbon dioxide by freezing out in cooled glass traps and the amount of carbon dioxide is determined volumetrically. The composition of the precipitated phases is determined combining gravimetry and a titration process.

The main focus of experimental investigations was on the salt-effect on the composition of the coexisting phases. One experimental result revealed that the amount of carbon dioxide in the water-rich phase decreases in presence of sodium chloride or sodium acetate. This effect is the well-known "salting-out" effect. Another main experimental result was that the salts have a remarkable influence on the distribution of acetic acid on the coexisting phases. For example, sodium chloride increases the concentration of acetic acid in the CO_2-rich phase ("salting-out"), whereas sodium acetate decreases it ("salting-in").

In the modelling section the Peng-Robinson equation of state [109] in the modification of Melhelm et al. [90] was used to predict the phase-equilibrium of the ternary systems carbon dioxide + water + (acetic acid or methanol). Several mixing rules were tested. The necessary parameters were fitted to phase equilibrium data of the pure components and binary mixtures. The model takes into account the dimerization of acetic acid in both phases. Thus the correlation of the phase equilibrium of the binary system CO_2 + acetic acid was improved considerably, even allowing reliable predictions from pure component data alone. The model requires two binary interaction parameters to give good correlation results for the vapour-liquid equilibrium of all these systems. The binary interaction parameters were fitted to binary data and were used to predict the phase equilibrium of the ternary systems CO_2 + water + (acetic acid or methanol). At low pressures the prediction resulted in a deviation from measurement, which was approximately in the order of the experimental uncertainty. The deviations increased for higher pressure and especially near critical points, but a prediction was still possible. As it was to be expected the mixing rules for the parameters of the equation of state have an essential influence on the correlation/prediction. The mixing rules of Panagiotopoulos und Reid [106] (two parameters) and of Sandoval et al. [131] (three parameters) showed the best results.

For the modelling of phase equilibria in mixtures containing electrolytes, an extension of the Peng-Robinson equation was developed in the present work. The model extension consists of two additional terms describing the interactions with ions. One term is a Debye-Hückel contribution considering the long-range electrostatic interactions, the other one is

a Margules term with adjustable parameters describing specific interactions between ions and molecular components. The additional parameters were fitted to phase equilibrium data of binary and ternary salt containing systems: water + salt, CO_2 + water + salt, water + organic component + salt. The quality of the correlations for the phase equilibria was comparable to that for the salt-free binary mixture. Finally the extended model (with interaction parameters for ions + molecular component and interaction parameters derived from binary data) was used to predict the phase equilibrium of the quaternary systems carbon dioxide + water + acetic acid + (sodium chloride or sodium acetate) and carbon dioxide + water + methanol + sodium chloride. The prediction showed nearly as good an agreement with experimental data as for the salt-free ternary systems.

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen und Indizes **XII**

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **3**

2.1 Überkritische Fluide 3

2.2 Hochdruckextraktion 5

2.3 Phasenverhalten fluider Gemische 8

2.3.1 Binäre Gemische mit ausschließlich fluiden Phasen 8

2.3.2 Ternäre Gemische mit ausschließlich fluiden Phasen 12

2.3.3 Einfluss von Salzen auf das Phasenverhalten 16

2.4 Theoretische Grundlagen 20

2.4.1 Gleichgewichtsbedingungen 21

2.4.2 Thermische Zustandsgleichungen 23

2.4.2.1 Kubische Zustandsgleichungen 24

2.4.2.2 Mischungsregeln für kubische Zustandsgleichungen 26

2.4.2.3 Thermische Zustandsgleichungen für elektrolythaltige Mischungen 29

2.4.3 Berechnungsmethoden zum Lösen der Phasengleichgewichtsbedingungen 36

3 Experimentelle Untersuchungen **40**

3.1 Überblick über die experimentellen Untersuchungen 40

3.2 Untersuchungen mit der statischen Apparatur 41

3.2.1 Aufbau der statischen Apparatur und Versuchsdurchführung 41

3.2.2 Auswertung der Versuchsergebnisse 44

3.2.2.1 Temperaturmessung 45

3.2.2.2 Druckmessung 45

3.2.2.3 Gaschromatographische Analyse 46

3.2.2.4 Dichtemessung 47

3.2.3 Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen für das System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure 47

3.3 Untersuchungen mit der dynamischen Apparatur 53

3.3.1 Aufbau der dynamischen Apparatur 53

3.3.2 Anmerkungen zur Versuchsdurchführung 56

3.3.3 Auswertung der Versuchsergebnisse 57

3.3.3.1 Temperaturmessung 57

3.3.3.2 Druckmessung 57

3.3.3.3 Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen 58

3.3.3.4 Korrekturen der unmittelbaren Messergebnisse 59

3.3.4 Gesamtfehler der Molanteile 60

3.3.5 Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen für die salzhaltigen Systeme 61

4 Ergebnisse der Modellierung von Phasengleichgewichten 68

4.1 Modellierung für die salzfreien Systeme 68

4.1.1 Bestimmung der Reinstoffparameter 68

4.1.2 Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter 71

4.1.3 Ergebnisse für die binären Systeme 72

4.1.3.1 Kohlendioxid + Wasser 72

4.1.3.2 Kohlendioxid + Essigsäure 75

4.1.3.3 Wasser + Essigsäure 77
4.1.4 Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure 79
4.2 Ergebnisse für die salzhaltigen Systeme 82
4.2.1 Wasser + Salz 83
4.2.2 Kohlendioxid + Wasser + Salz 85
4.2.3 Wasser + organisches Lösungsmittel + Salz 89
4.2.4 Kohlendioxid + Wasser + organisches Lösungsmittel + Salz 92

5 Zusammenfassung **99**

Literatur **103**

Anhang **119**

A Ergänzungen zu den Grundlagen **119**

A.1 Berechnung des Fugazitätskoeffizienten 119
A.2 Aktivität des Lösungsmittels und osmotischer Koeffizient 121

B Anmerkungen zu den experimentellen Untersuchungen **123**

B.1 Verwendete Chemikalien 123
B.2 Ergänzungen zur statischen Apparatur 124
B.2.1 Ergänzungen zur gaschromatographischen Analyse 124
B.2.1.1 Analysemethode 124
B.2.1.2 Kalibrierung 124
B.2.1.3 Auswertung 125
B.3 Ergänzungen zur dynamischen Apparatur 127
B.3.1 Titration 127
B.3.2 Bestimmung der Versuchsstoffmassen 128

B.3.3 Ergänzungen zur Fehlerrechnung 129

B.3.4 Löslichkeitsgrenzen von Natriumchlorid und Natriumacetat in Wasser + Essigsäure 129

C Ergänzungen zur Modellierung **132**

C.1 Reinstoffparameter 132

C.2 Binäre Systeme 134

C.2.1 Kohlendioxid + Wasser 134

C.2.2 Kohlendioxid + Essigsäure 136

C.2.3 Wasser + Essigsäure 137

C.2.4 Kohlendioxid + Methanol 140

C.2.5 Wasser + Methanol 144

C.3 Ternäre Systeme 149

C.3.1 Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure 149

C.3.2 Kohlendioxid + Wasser + Methanol 157

C.4 Relative Dielektrizitätskonstanten 164

C.5 Salzhaltige Systeme 166

C.5.1 Wasser + Salz 166

C.5.2 Kohlendioxid + Wasser + Salz 167

C.5.3 Wasser + organisches Lösungsmittel + Salz 170

C.5.4 Kohlendioxid + Wasser + organisches Lösungsmittel + Salz 172

D Experimentelle Ergebnisse **220**

D.1 Phasengleichgewichtsmessungen ermittelt mit der statischen Apparatur . . 220

D.2 Phasengleichgewichtsmessungen ermittelt mit der dynamischen Apparatur 227

E Liste der Studien- und Diplomarbeiten **248**

Formelzeichen und Indizes

Formelzeichen / Abkürzungen

A	Freie Energie
a	Aktivität
a	Energieparameter
A, B	Kalibrierkonstanten
A_j	Peakfläche
a_i	molare Freie Energie der Komponente/Spezies i
a_j	Flächenbruch der Komponente j
A_x	Debye-Hückel Parameter
B_{ij}	binärer ionischer Wechselwirkungsparameter
B_l	Zielfunktion einer Nebenbedingung
b	Kovolumen
C_{ij}	binäre Wechselwirkungsenergie
C_{ijk}	ternärer ionischer Wechselwirkungsparameter
E	Edukt
f	Fugazität
$\mathcal{F}$	Anzahl der Freiheitsgrade
G	Gibbs'sche Enthalpie
g_i	Wichtungsfaktor
g_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter
I_x	Ionenstärke
HAc	Essigsäure
K_{HAc}	Verteilungskoeffizient der Essigsäure
K_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter
k_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter
L	Flüssigphase
l_{ij}	binärer Wechselwirkungsparameter
M	Molmasse
m	Masse
m	Korrelationsparameter
m	Molalität in mol/kg Lösungsmittelgemisch

MR	Mischungsregel
n	Korrelationsparameter
n_i	Molzahl der Komponente i
$\vec{n}$	Vektor der Molzahlen
N	Anzahl
N	Normalität
N_B	Anzahl der Nebenbedingungen
N_C	Anzahl an Komponenten/Spezies
N_{Ion}	Anzahl der Ionen
N_k	Anzahl der Kühlfallen
N_P	Anzahl der Phasen
N_R	Anzahl der chemischen Reaktionen
P	Produkt
p	Druck
SSQ	Fehlerquadratsumme
T	Temperatur
TKP	Trikritischer Punkt
v	molares Volumen
V	Volumen
V	Gasphase
x	Molanteil flüssige Phase
$\tilde{x}$	pauschaler Molanteil
x^*	salzfreier Molanteil
$\vec{x}$	Vektor der Molanteile
y	Molanteil gasförmige Phase
Z	Realgasfaktor
z_i	Ladungszahl der Komponente/Spezies i
Z_k	Zielfunktion
$\alpha(T)$	temperaturabhängiger Korrekturfaktor für den Energieparameter a
α_{ij}	Proportionalitätsfaktor der GC-Kalibrierung
α_{ij}	Non-Randomness Parameter
α_u	unbekannte Größe bei Phasengleichgewichtsrechnungen
Δ	Differenzgröße

Δp	Osmotischer Druck
ϵ_i	relative Dielektrizitätskonstante der Komponente i
Λ	Numerische Konstante
λ	technischer Löslichkeitskoeffizient
μ_i	chemisches Potential der Komponente/Spezies i
$\nu_{i,r}$	stöchiometrischer Faktor der Spezies i in der Reaktion r
ξ	Massenanteil
ρ	Dichte
τ	Schwingungsdauer
Φ	Osmotischer Koeffizient
φ	Fugazitätskoeffizient
χ	empirischer Parameter
ω	Azentritätsfaktor nach Pitzer

Indizes

0	Standardzustand
alt	vorhergehender Iterationsschritt
att	anziehende Wechselwirkung
c	kritisch
cal	berechnet
D	Dimer
DH	Debye-Hückel-Beitrag
E	Exzess
exp	experimentell
ges	gesamt
$ideal$	ideale Mischung
$idGas$	ideales Gas
IG	Mischung idealer Gase
IWW	ionische Wechselwirkungen
(j)	Phase j
(j_{ref})	Referenzphase
liq	flüssig

(L)	Flüssigphase
LM	Lösungsmittel
M	Monomer
M^+	Kation
max	maximal
min	minimal
mix	Mischung
R	reduzierte Größe
MX	(1:1)-Salz
n_j	Molzahl der Komponente/Spezies j
p	Probe
$real$	reale Mischung
$rein$	Reinstoff
rep	abstoßende Wechselwirkung
S	Siedezustand
(V)	Gasphase oder CO_2-reiche Phase
VS	Versuchsstoff
X^-	Anion

Naturkonstanten

e	Elementarladung	$e = 41.60219 \cdot 10^{-19}\ C$
k	Boltzmann-Konstante	$k = 1.38066 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$
N_A	Avogadro-Zahl	$N_A = 6.02205 \cdot 10^{23}\ mol^{-1}$
$\mathcal{R}$	Allgemeine Gaskonstante	$R = 8.31441\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
ϵ_0	Absolute Dielektrizitätskonstante im Vakuum	$\epsilon_0 = 8.85419 \cdot 10^{-12}\ C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$

Definitionen

mittlere relative Abweichung zwischen Mess- und Rechenwert der Größe z:

$$\frac{\Delta z}{z} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^{N} \left| \frac{z^{exp} - z^{cal}}{z^{exp}} \right|_i$$

1 Einleitung

In der thermischen Verfahrenstechnik werden zur Trennung von flüssigen Gemischen neben den weitverbreiteten Grundoperationen Destillation und Extraktion zunehmend neuere, innovative Stofftrennverfahren eingesetzt, die bei entsprechenden Randbedingungen Vorteile gegenüber den Standardtrennverfahren besitzen. Eines dieser Trennverfahren ist die Hochdruckextraktion, bei der ein hochverdichtetes Gas, dessen kritische Temperatur in der Nähe der Raumtemperatur liegt, als Extraktionsmittel eingesetzt wird. Die Hochdruckextraktion ist ein thermisch schonendes Verfahren mit dem Vorteil, die gewünschte Komponente weitgehend lösungsmittelfrei gewinnen zu können.

Die ersten qualitativen Untersuchungen zur Eignung überkritischer Fluide als Lösungsmittel wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts von Hannay und Hogarth [48] durchgeführt. Elgin und Weinstock [38] untersuchten 1959 die Eignung der Hochdruckextraktion für die Trennung wässrig-organischer Gemische. Eine weite Verbreitung fand die Hochdruckextraktion bei der selektiven Gewinnung von Aromastoffen aus Früchten und anderen Lebensmitteln (vgl. Schultz und Randall [134]). Daraus entwickelten sich die heute großtechnisch durchgeführte Entkoffeinierung von Rohkaffee und die Hopfenextraktion. Potentielle Anwendungsgebiete der Hochdruckextraktion finden sich überwiegend im Bereich der Lebensmittel- und Biotechnologie, da dort hochwertige, hochpreisige Produkte, die sich z. B. aufgrund von thermischen Instabilitäten nicht destillativ gewinnen lassen, aufgearbeitet werden.

Zur Auslegung von Hochdruckextraktionsverfahren ist es notwendig, die entsprechenden Phasengleichgewichte zu kennen. Da es sich hierbei in der Regel um Mehrkomponentensysteme handelt und die experimentelle Bestimmung von Phasengleichgewichten mit einem sehr großen Aufwand verbunden ist, ist ein Ziel der Forschung, Möglichkeiten zu schaffen, Phasengleichgewichte von Mehrkomponentensystemen aus experimentellen Informationen von Teilsystemen z. B. reinen Stoffen und binären Gemischen zuverlässig vorhersagen zu können. Zur Überprüfung der Vorhersagemethoden müssen für Modellsysteme experimentelle Daten zum Phasengleichgewicht vorliegen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zunächst das Hochdruckphasengleichgewicht des ternären Modellsystems Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure im Druckbereich von 10 bis 29 MPa und bei Temperaturen von 313 bis 343 K experimentell bestimmt. Die Messungen wurden mit einer neu aufgebauten Hochdruckapparatur, die nach dem statischen

Prinzip arbeitet, durchgeführt.

Aufgrund der potentiellen Anwendungsgebiete der Hochdruckextraktion treten nicht nur wässrige Lösungen, sondern teilweise wässrige, salzhaltige Lösungen – z. B. Fermentationsbrühen – auf, aus denen man eine organische Komponente abtrennen möchte. Aus diesem Grund wurden auch quaternäre Modellsysteme (Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Salz) experimentell untersucht. So wurde aufbauend auf den Arbeiten am ternären „salzfreien“ System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure der Einfluss der Salze Natriumchlorid und Natriumacetat auf das Phasengleichgewicht untersucht. Für die experimentellen Arbeiten wurde eine Apparatur verwendet, die nach dem Durchflussprinzip arbeitet.

Zur Korrelation/Vorhersage der Phasengleichgewichtsdaten wurde für das salzfreie System die kubische Zustandsgleichung von Peng und Robinson [109] in der Modifikation von Melhelm et al. [90] mit verschiedenen Mischungsregeln verwendet. Die Anpassung der benötigten Wechselwirkungsparameter erfolgte an Dampf-Flüssigkeits-Daten der binären Randsysteme. Für die salzhaltigen Systeme wurde die Zustandsgleichung von Peng und Robinson auf die Beschreibung von elektrolythaltigen Gemischen erweitert – insbesondere mussten elektrostatische Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Mit dieser neu entwickelten Zustandsgleichung konnte – nach Anpassung einiger zusätzlicher Wechselwirkungsparameter an salzhaltige Randsysteme – das Hochdruckphasengleichgewicht der salzhaltigen Systeme berechnet werden.

2 Grundlagen

2.1 Überkritische Fluide

Ein reiner Stoff liegt im überkritischen Zustand vor, wenn die Temperatur höher als seine kritische Temperatur T_c und der Druck höher als sein kritischer Druck p_c ist (vgl. Abb. 1).

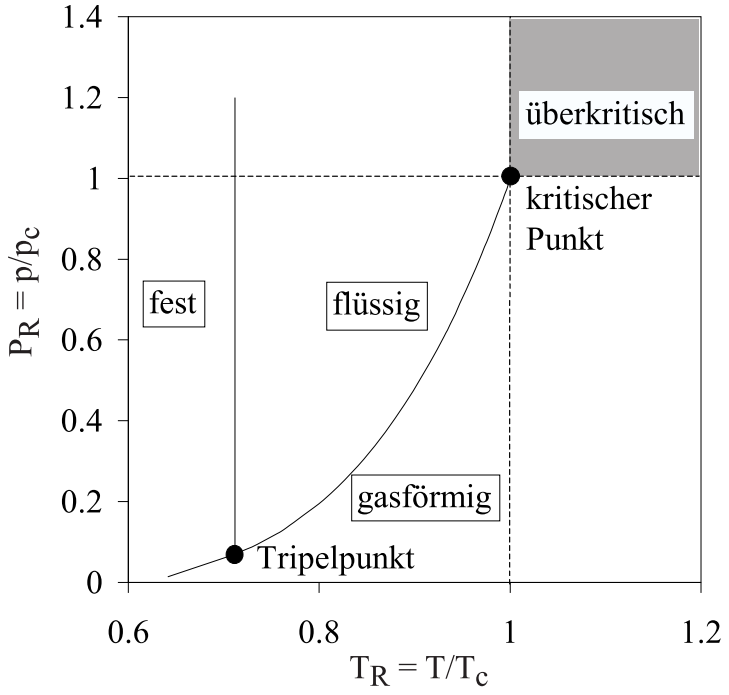

Abbildung 1: p,T-Diagramm für Kohlendioxid (berechnet mit der Zustandsgleichung nach Bender [17])

Bei Temperaturen zwischen dem kritischen Punkt und dem Tripelpunkt lässt sich ein reines Gas durch Druckerhöhung verflüssigen. Der Phasenübergang wird durch die Dampfdruckkurve beschrieben. Für eine überkritische Temperatur kann ein solcher Phasenübergang nicht beobachtet werden. Die Stoffeigenschaften, z. B. Dichte und Viskosität verändern sich im überkritischen Bereich kontinuierlich von Werten, die typisch sind für ein Gas bei niedrigen Drücken, zu flüssigkeitsähnlichen Werten bei hohen Drücken.

Dieses unterschiedliche Verhalten der Stoffeigenschaften im unterkritischen bzw. überkritischen Bereich ist am Beispiel der Dichte in der Abbildung 2 verdeutlicht. Betrachtet man einen isothermen Übergang von einem niedrigen zu einem hohen Druck, so tritt für eine unterkritische Temperatur ($T < T_c$) beim Übergang vom Gasgebiet zum Flüssigkeits-

gebiet ein Dampf-Flüssigkeits-Gebiet (Nassdampfgebiet) auf. Mit zunehmender Annäherung an die kritische Temperatur wird der Dichteunterschied zwischen den koexistierenden Phasen immer geringer, bis er bei der kritischen Temperatur verschwindet. Bei einer überkritischen Temperatur verändert sich die Dichte bei einer isothermen Kompression kontinuierlich.

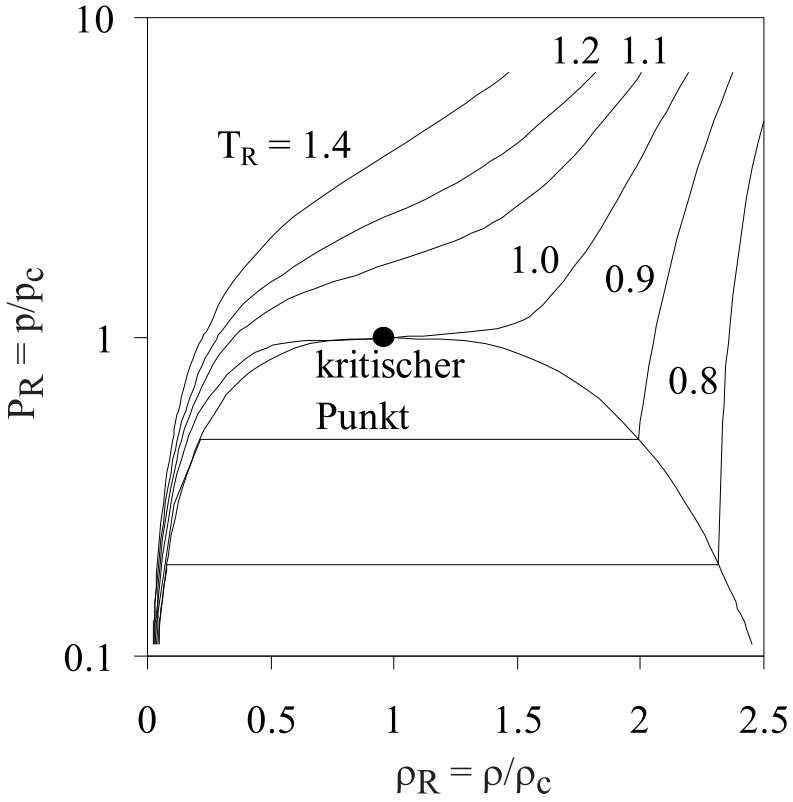

Abbildung 2: p,ρ-Diagramm für Kohlendioxid (berechnet mit der Zustandsgleichung nach Bender [17])

Für den kritischen Punkt eines reinen Stoffes gilt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0 \tag{1}$$

Daraus folgt am kritischen Punkt eine unendlich hohe thermische Kompressibilität. Für eine Variation der Dichte im „nahe“ überkritischen Bereich bedeutet dies, dass geringe Änderungen in Druck und Temperatur große Dichtevariationen zur Folge haben. Auch andere thermodynamische Größen z. B. der thermische Ausdehnungskoeffizient und die isobare Wärmekapazität zeigen am kritischen Punkt eine Unstetigkeit.

Bezüglich der Stoffeigenschaften nehmen überkritische Stoffe eine Mittelstellung zwischen Gasen und Flüssigkeiten ein, mit der Möglichkeit durch Variation von Druck und Temperatur die gewünschten Stoffeigenschaften einzustellen. Die im Vergleich zu Gasen relativ hohen Dichten überkritischer Fluide verursachen damit ein verbessertes Lösungsvermögen. Der gegenüber von Flüssigkeiten größere Diffusionskoeffizient und die geringere Viskosität begünstigen den Stofftransport z. B. bei Extraktionsprozessen mit überkritischen Gasen.

In der Tabelle 1 sind für einige Stoffe, die in Verfahren mit überkritischen Fluiden eingesetzt werden, die Zustandsgrößen (T_c, p_c, ρ_c) am kritischen Punkt zusammengestellt. Mit Ausnahme von Wasser liegen die kritischen Temperaturen der meisten für solche Anwendungen diskutierten Fluide in der Nähe der Umgebungstemperatur. Kohlendioxid ist das am häufigsten eingesetzte überkritische Fluid. Es ist toxikologisch unbedenklich, weitgehend chemisch inert, nicht brennbar, vergleichsweise umweltfreundlich und in großen Mengen kostengünstig verfügbar.

Tabelle 1: Kritische Daten einiger Stoffe [122]

Stoff	M	T_c K	p_c MPa	ρ_c kg/dm^3
N_2O	44.01	309.6	7.24	0.452
SF_6	146.05	318.7	3.76	0.735
CO_2	44.01	304.1	7.38	0.469
C_2H_6	30.07	305.4	4.88	0.203
C_2H_4	28.05	282.4	5.04	0.215
CHF_3	34.03	315.0	5.60	0.301
H_2O	18.02	647.3	22.12	0.315

2.2 Hochdruckextraktion

Überkritische Fluide besitzen einige interessante Stoffeigenschaften, die man sich in mehreren verfahrenstechnischen Prozessen zu Nutze macht. Zur Zeit werden überkritische Fluide vor allem in folgenden vier Gebieten verwendet:

- Supercritical Fluid Chromatography [26, 133]

- Erzeugung feinster Partikel (GAS- und RESS-Verfahren) [34]
- Reaktionsmedium z. B. für Polymerisationen [67]
- Hochdruckextraktion [26]

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Phasengleichgewichte treten bei der Hochdruckextraktion organischer Komponenten aus wässrigen Lösungen auf. In einem Extraktionsverfahren wird eine Komponente aus einem homogen, flüssigen oder festen Stoffgemisch mit Hilfe eines Lösungsmittels, dem Extraktionsmittel, möglichst selektiv herausgelöst. Bei der Flüssig-Flüssig-Extraktion aus einer wässrigen Phase wird hierfür ein organisches Lösungsmittel verwendet. Bei der Hochdruckextraktion wird ein verdichtetes Gas bei einer Temperatur nahe oder oberhalb seiner kritischen Temperatur als Extraktionsmittel eingesetzt.

In der Abbildung 3 ist ein vereinfachtes Schema eines Hochdruckextraktionverfahrens dargestellt. Der Prozess lässt sich in drei Schritte gliedern. Im Extraktor findet die eigentliche Extraktion, d. h. der Stoffaustausch zwischen dem Extraktionsgut und dem verdichteten Gas statt. Die Bedingungen (Druck, Temperatur, Volumenstrom des Gases usw.) werden so gewählt, dass das Gas den Extraktor mit einer möglichst hohen Beladung des zu extrahierenden Stoffes verlässt. Dargestellt ist ein einstufiger Extraktionsprozess im „Batchbetrieb“. Der Batchbetrieb wird überwiegend bei festen Extraktionsgütern eingesetzt. Teilweise werden auch mehrere Extraktionskessel miteinander verschaltet, um Betriebsstillstandzeiten zu vermeiden. Für flüssige Extraktionsgüter wird üblicherweise ein kontinuierliches Verfahren angestrebt. Hier finden die Kreuzstrom- und Gegenstromextraktion Anwendung, wie sie aus der Flüssig-Flüssig-Extraktion bekannt sind.

Im zweiten Verfahrensschritt werden im Abscheider Lösungsmittel (überkritisches Gas) und gelöster Extrakt getrennt. Hierzu bieten sich verschiedene Möglichkeiten an, z. B. wird die Löslichkeit durch eine Reduzierung des Druckes und/oder eine Erhöhung der Temperatur reduziert. Insbesondere die Reduzierung des Druckes ist durch die erforderliche Rekomprimierung des Lösungsmittel mit hohen Kosten verbunden. Alternative Verfahren zum Separieren des Extrakts vom Lösungsmittel sind die Absorption, Adsorption und Membrantrennverfahren.

Anschließend wird das Gas regeneriert und mit Hilfe einer Pumpe oder eines Verdichters erneut dem Extraktor zugeführt. Verfahren der Hochdruckextraktion sind in der Literatur

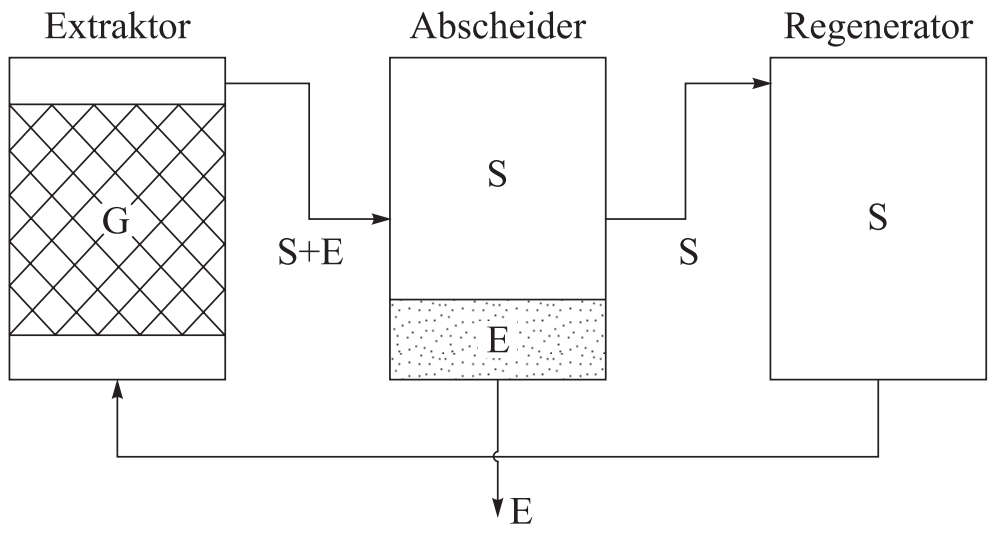

Abbildung 3: Schema eines Hochdruckextraktionsverfahrens (G=Extraktionsgut, E=Extrakt, S=Extraktionsmittel)

(z. B. Brunner [26], McHugh und Krukonis [89] und Stahl et al. [141]) beschrieben.

Die Hochdruckextraktion besitzt gegenüber konventionellen Stofftrennverfahren einige Vorteile:

- Betriebstemperaturen nahe der Umgebungstemperatur sind aufgrund niedriger kritischer Temperaturen des eingesetzten überkritischen Fluids möglich. Damit ist die Aufarbeitung thermisch instabiler Stoffe (z. B. „Biostoffe“) möglich.
- Das Lösungvermögen des überkritischen Fluids lässt sich durch Variation von Druck und Temperatur (und damit der Dichte) steuern. Durch Einsatz von „Schleppmitteln“ kann das Lösungsvermögen erhöht werden.
- Da das Lösungsmittel bei Umgebungsbedingungen gasförmig vorliegt, verbleiben im Extrakt kaum Rückstände des Extraktionsmittels. Damit ergibt sich eine bessere Extraktqualität als bei konventionellen Extraktionsverfahren, die häufig mit dem Problem des Lösungsmittelrückstandes belastet sind.
- Der Stoffübergang der zu extrahierenden Stoffe in das überkritische Fluid ist bedingt durch die „gasähnlichen“ Transportkoeffizienten im Vergleich zu einem flüssigen Lösungsmittel erheblich verbessert.
- Verdichtete Gase haben häufig eine hohe Selektivität für Aromastoffe, Fette oder Öle, während sich Wasser bei mäßigen Temperaturen kaum löst.

Diesen Vorteilen stehen jedoch einige Nachteile gegenüber:

- Ein Hochdruckverfahren ist mit hohen Investitions- und Betriebskosten verbunden.
- Aufgrund des gegenüber konventionellen flüssigen Lösungsmittel geringeren Lösungsvermögens verdichteter Gase müssen große Gasmengen umgewälzt werden.
- Bei hohen Drücken können Mischungen mit überkritischen Fluiden ein sehr komplexes Phasenverhalten aufweisen, was die Verfahrensentwicklung und den Betrieb solcher Verfahren erschwert.

Anwendungsmöglichkeiten für die Hochdruckextraktion findet man vor allem in der Lebensmitteltechnik, der Pharmazie und der Biotechnologie. Weitere denkbare Anwendungsgebiete scheitern oft an einer mangelnden Wirtschaftlichkeit. Großtechnische Anwendungen finden sich vor allem bei der Feststoffextraktion von biologischen Produkten: Entkoffeinierung von Rohkaffee [66, 178] und von Tee [156], die Herstellung von Hopfenextrakten [43, 157] und die Extraktion von Aroma- [124, 125] und Gewürzstoffen [40]. Mehrere Hochdruckextraktionsverfahren für die Gewinnung von Wertstoffen z. B. aus Fermentationsbrühen wurden in Pilotanlagen untersucht. Die großtechnische Umsetzung scheiterte aber aus wirtschaftlichen Gründen [41, 54].

2.3 Phasenverhalten fluider Gemische

2.3.1 Binäre Gemische mit ausschließlich fluiden Phasen

Das Phasenverhalten der im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten ternären und quaternären Systeme kann aus dem Phasenverhalten der binären Randsysteme entwickelt werden. Im Folgenden werden die relevanten binären Phasentypen mit dem Schwerpunkt auf „gashaltige“ Binärsysteme näher erläutert. Nach der Gibbs'schen Phasenregel

$$\mathcal{F} = N_C - N_P + 2 \tag{2}$$

können in einem binären Gemisch ($N_C = 2$) bis zu vier Phasen ($N_P = 4$) miteinander im Gleichgewicht stehen. Das System besitzt für ein Vierphasengleichgewicht keinen Freiheitsgrad, d. h. Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen sind eindeutig festgelegt. Zur vollständigen Darstellung des Phasenverhaltens eines binären Systems ist

ein dreidimensionales Diagramm z. B. in Form eines p,T,x-Diagramms notwendig. Zur Charakterisierung der verschiedenen Phasentypen beschränkt man sich üblicherweise auf p,T-Projektionen. Die Einteilung der Phasentypen beruht auf Arbeiten von van Konynenburg und Scott [153] und Rowlinson und Swinton [126]. In einer neueren Arbeit (Bolz et al. [20]) wurde diese Einteilung überarbeitet bzw. verfeinert. In den in der vorliegenden Arbeit behandelten „gashaltigen“ binären Systemen wird ein Phasenverhalten nach Typ I von van Koynenburg und Scott (CO_2 + Essigsäure, CO_2 + Methanol) bzw. nach Typ III (CO_2 + Wasser) beobachtet. Die binären Systeme Wasser + Essigsäure bzw. Wasser + Methanol verhalten sich ebenfalls entsprechend dem Phasentyp I.

In der Abbildung 4 ist das Phasenverhalten des Typs I dargestellt. Es ist das einfachst mögliche Phasenverhalten eines binären Systems. In das p,T-Diagramm sind für die beiden reinen Komponenten A und B die Dampfdruckkurven (DDK) eingezeichnet. Die kritischen Punkte (KP) der reinen Komponenten werden durch eine kritische Linie verbunden, auf der die kritischen Punkte der Mischungen aus A und B liegen. Im Bereich zwischen den Dampfdruckkurven und unterhalb der kritischen Linie tritt – bei entsprechender Zusammensetzung – ein Zerfall in eine flüssige und eine gasförmige Phase auf. Bei Drücken unterhalb / oberhalb des Zweiphasengebiets liegt das Gemisch einphasig als Dampf / Flüssigkeit vor. Im rechten Teil der Abbildung 4 ist das Phasengleichgewicht für drei Temperaturen in Form eines p,x,y-Diagramms dargestellt. Die beiden Temperaturen T_1 und T_2 sind kleiner als die kritische Temperatur der leichtersiedenden Komponente A, dann enden die Siede- und Taulinie bei den Dampfdrücken der reinen Komponenten. Die Temperatur T_3 liegt oberhalb der kritischen Temperatur der Komponente A. Die Siede- und Taulinie gehen vom Dampfdruck der schwerersiedenden Komponente B aus und treffen sich in einem kritischen Punkt, in dem alle Eigenschaften der beiden koexistierenden Phasen identisch sind.

Das binäre System CO_2 + Wasser verhält sich entsprechend dem Typ III. In der Abbildung 5 wird dieses Verhalten in einer p,T-Projektion gezeigt. Das Phasenverhalten ist deutlich komplexer als beim Typ I. Zum einen treten hier bei tiefen Temperaturen Flüssig-Flüssig-Gas-Gleichgewichte L_1L_2V auf, zum anderen ist die kritische Linie $L = V$ zwischen den beiden kritischen Punkten der reinen Komponenten unterbrochen. Der eine Teil der kritischen Linie $L = V$ beginnt am kritischen Punkt der leichtersiedenden Komponente (CO_2) und endet am oberen kritischen Endpunkt der Dreiphasenlinie L_1L_2V. Vom kritischen Punkt der schwerersiedenden Komponente (Wasser) geht der zweite Teil

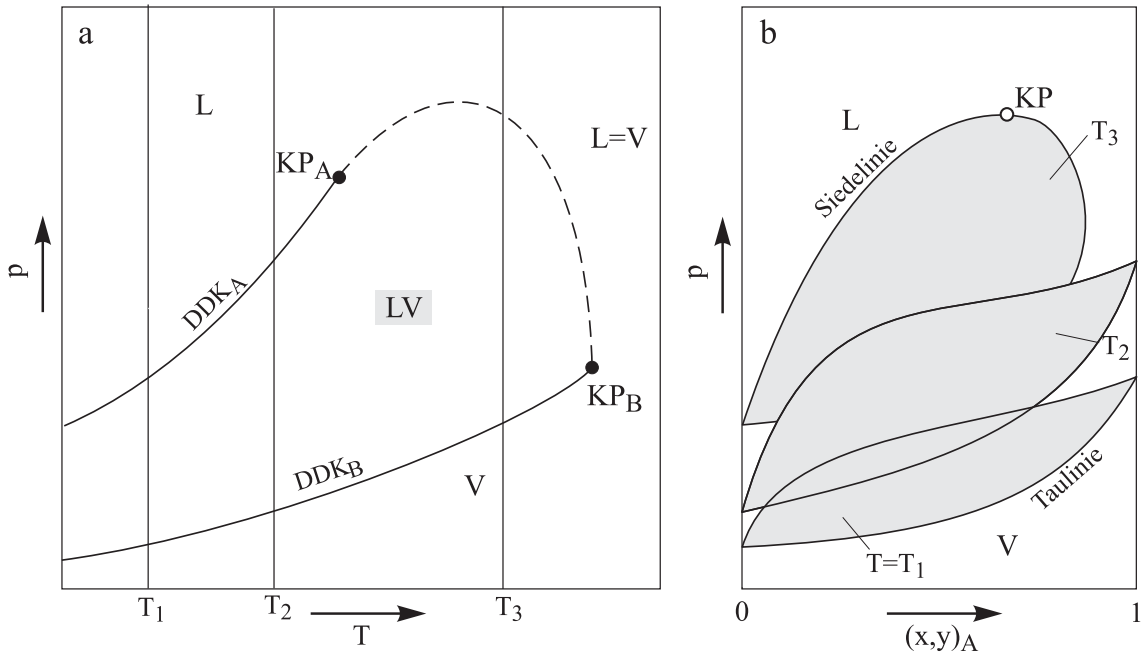

Abbildung 4: Phasenverhalten :„Typ I“ nach van Konynenburg und Scott [153]: a) p,T-Diagramm; b) p,x,y-Diagramm

der kritischen Linie $L = V$ aus, bei höheren Drücken wird dieser Teil der kritischen Linie mit $L_1 = L_2$ bezeichnet. Für drei charakteristische Temperaturen sind in der Abbildung 6 p,x,y-Diagramme dargestellt. Die Temperatur T_1 ist kleiner als die kritische Temperatur der leichtersiedenden Komponente. Es tritt ein Dreiphasengleichgewicht auf. Ist die Temperatur größer als die Temperatur am Endpunkt der Dreiphasenlinie L_1L_2V, können nur Zweiphasengleichgewichte beobachtet werden (vgl. mittleres Diagramm in der Abbildung 6). Bei der Temperatur T_3 wird die kritische Linie $L = V$ bzw. $L_1 = L_2$ zweimal geschnitten. D. h. hier treten zwei voneinander getrennte Zweiphasengebiete auf. Für die vorliegende Arbeit ist allerdings nur der Temperaturbereich nahe T_2 interessant. Weitere Details zum Phasenverhalten des Binärsystems Kohlendioxid + Wasser findet man beispielsweise bei Takenouchi und Kennedy [145] für hohe Temperaturen, für den Temperaturbereich nahe der Dreiphasenlinie L_1L_2V bei Wendland [161].

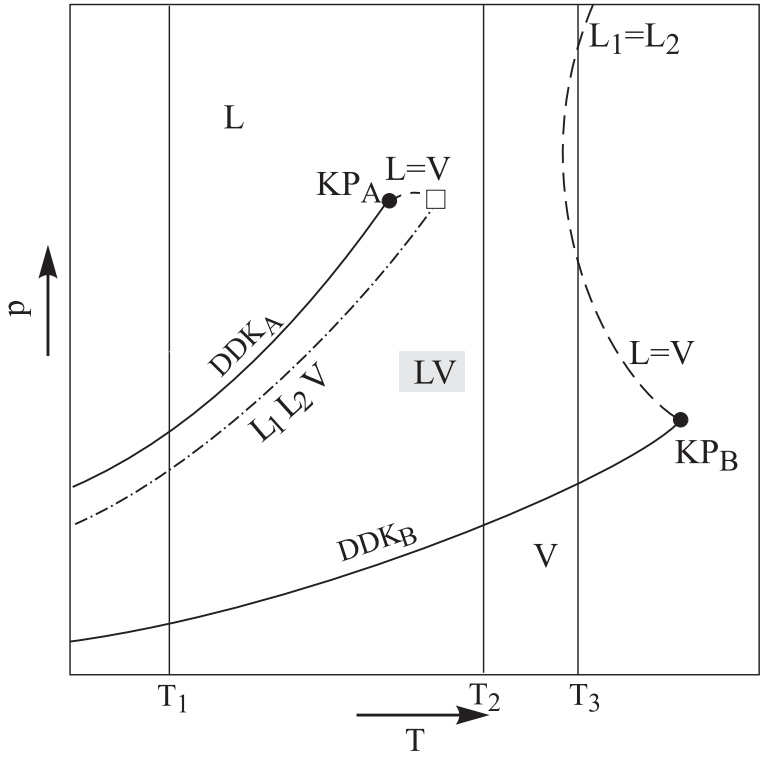

Abbildung 5: Phasenverhalten des Binärsystems Kohlendioxid(A) + Wasser(B): Qualitative Darstellung in einem Druck-Temperatur-Diagramm nach Tödheide und Franck [146](● kritischer Punkt der reinen Komponente, □ oberer kritischer Endpunkt)

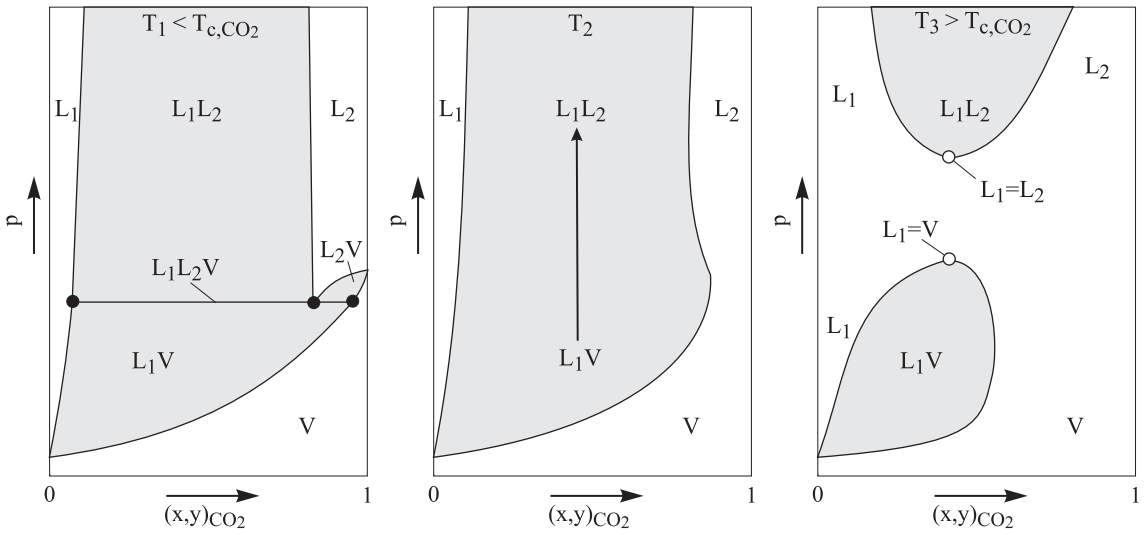

Abbildung 6: Phasenverhalten des Binärsystems Kohlendioxid + Wasser: Qualitative Darstellung in p,x,y-Diagrammen

2.3.2 Ternäre Gemische mit ausschließlich fluiden Phasen

Ternäre Gemische können im Vergleich zu binären Systemen ein wesentlich komplexeres Phasenverhalten mit bis zu fünf miteinander im Gleichgewicht stehenden Phasen aufweisen, zu dessen Beschreibung vier intensive Zustandsgrößen (z. B. T,p und zwei Molanteile) erforderlich sind. Das Phasenverhalten ternärer Systeme wird wie bei Binärsystemen in p,T-Diagrammen dargestellt, in denen der Verlauf der kritischen Linien und die Lage der Zwei- und Dreiphasengebiete eingezeichnet werden. Einen Überblick über das Phasenverhalten ternärer Systeme mit einem überkritischen Gas, Wasser und einem organischen Lösungsmittel findet man bei Adrian [4] und bei Wendland [161]. Einen Überblick über weitere ternäre Systeme findet man z. B. bei Brunner [26], McHugh [89] und Sadus [129]. Von Bluma und Deiters [19] wurde eine Klassifizierung ähnlich der von van Konynenburg und Scott [153] für binäre Systeme vorgeschlagen, allerdings können hiermit bei Weitem noch nicht alle bekannten Phasentypen ternärer Systeme beschrieben werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht der ternären Mischung Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure experimentell untersucht. In der Abbildung 7 ist das Phasenverhalten dieses Systems qualitativ in einem p,T-Diagramm dargestellt. Das System Kohlendioxid + Wasser + Methanol, für das in dieser Arbeit nur Phasengleichgewichtsberechnungen durchgeführt wurden, zeigt das gleiche Phasenverhalten.

Das Binärsystem Kohlendioxid + Wasser, das ein Phasenverhalten vom Typ III aufweist, besitzt eine Dreiphasenlinie L_1L_2V, die sich bis zum oberen kritischen Endpunkt $L_1(L_2 = V)$, der etwas oberhalb der kritischen Temperatur des Kohlendioxids liegt, erstreckt. Die beiden anderen binären Randsysteme Kohlendioxid + Essigsäure und Wasser + Essigsäure zeigen ein Verhalten entsprechend dem Typ I. Vom oberen kritischen Endpunkt der Dreiphasenlinie des binären Systems Kohlendioxid + Wasser geht im ternären Gemisch eine kritische Endpunktlinie $L_1(L_2 = V)$ aus. Diese Linie begrenzt ein Dreiphasengebiet L_1L_2V zu höheren Drücken. Eine zweite kritische Endpunktlinie $(L_1 = L_2)V$ verbindet jene Zustandspunkte, in denen die beiden flüssigen Phasen des Dreiphasengleichgewichts kritisch sind. Die beiden kritischen Endpunktlinien treffen sich in einem trikritischen Punkt (TKP, $L_1 = L_2 = V$), in dem alle drei Phasen identische Eigenschaften haben.

Zur Darstellung der Konzentrationsverhältnisse in ternären Gemischen sind z. B. isotherme p,x-Prismen geeignet. Hierzu werden isotherme und isobare Dreiecksdiagramme, in

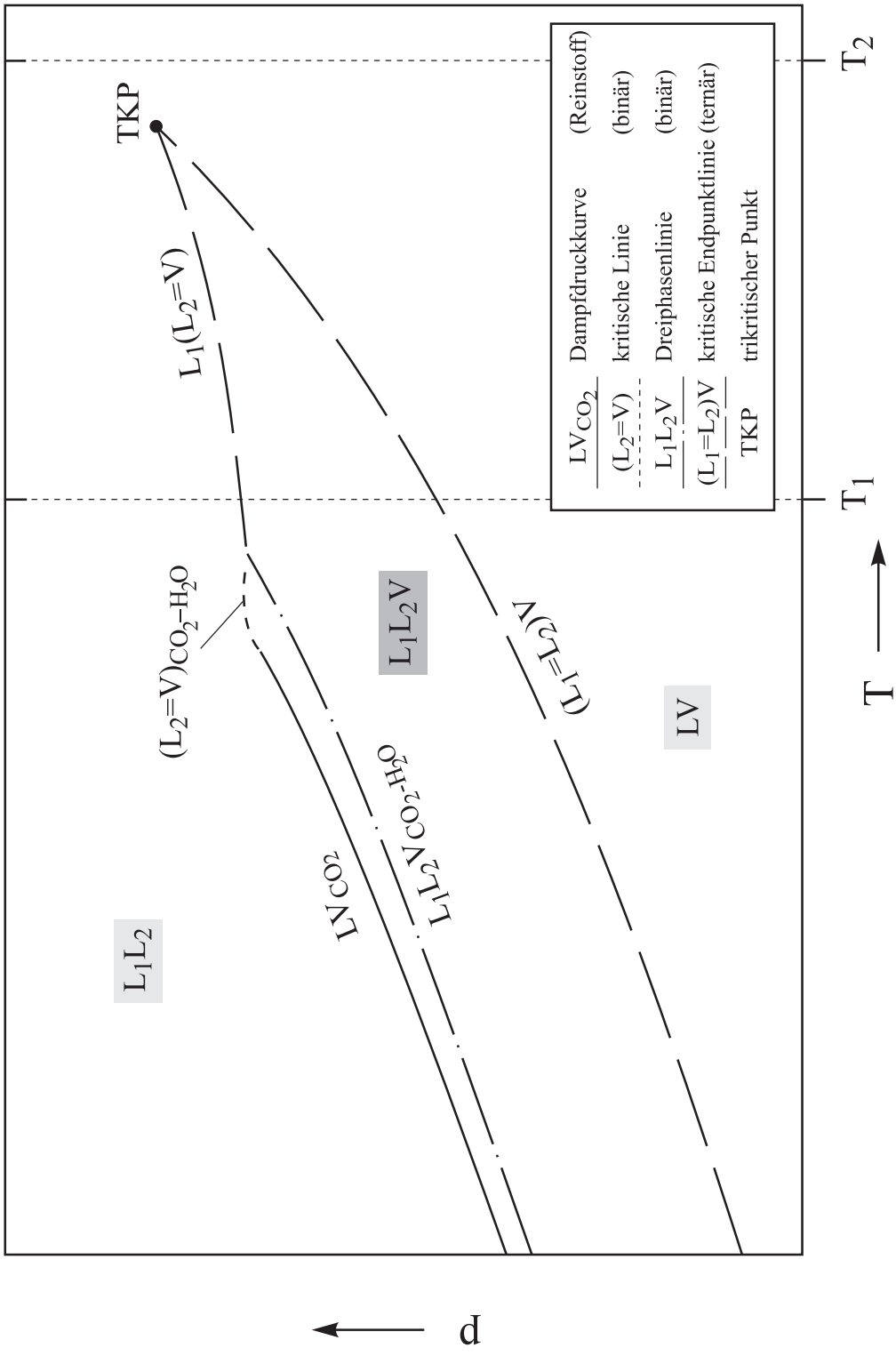

Abbildung 7: Qualitative Darstellung des Phasenverhaltens des ternären Gemischs aus Kohlendioxid, Wasser und Essigsäure

denen die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen eingetragen sind, für verschiedene Drücke zu einem Prisma übereinander gestapelt. Die Seitenflächen der Prismen zeigen das Phasenverhalten der binären Systeme.

Die Abbildung 8 zeigt qualitativ das Phasenverhalten für die Isotherme T_1 aus dem p,T-Diagramm der Abbildung 7. Die Temperatur T_1 liegt zwischen dem oberen kritischen Endpunkt der Dreiphasenlinie des binären Systems Kohlendioxid + Wasser und dem trikritischen Punkt. Bei niedrigen Drücken liegt ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht vor. Das Dampf-Flüssigkeits-Gebiet LV ist zwischen den Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten der beiden binären Randsysteme Kohlendioxid + Wasser und Kohlendioxid + Essigsäure aufgespannt. Mit steigendem Druck nimmt die gegenseitige Löslichkeit im binären System Kohlendioxid + Essigsäure zu, im Randsystem Kohlendioxid + Wasser ändern sich die Phasenzusammensetzungen mit steigendem Druck nur wenig. Für das ternäre System wird das Dampf-Flüssigkeits-Gebiet mit steigendem Druck kleiner. Beim Überschreiten des kritischen Punktes $(L_1 = L_2)V$ zerfällt – in einem eingeschränkten Konzentrationsbereich – die flüssige Phase in die beiden flüssigen Phasen L_1 und L_2. Es entsteht ein Dreiphasengebiet, das von drei Zweiphasengebieten (L_1V, L_2V, L_1L_2) begrenzt ist. Beim Überschreiten des kritischen Punktes des binären Randsystems Kohlendioxid + Essigsäure, löst sich das L_2V-Gebiet von der entsprechenden Seite des Dreiecksdiagramms ab. Das Dampf-Flüssigkeits-Gebiet L_2V ist dann durch eine geschlossene Binodalkurve mit einem kritischen Punkt $L_2 = V$ begrenzt. Die Linie, die diese kritischen Punkte $(L_2 = V)$ miteinander verbindet, endet in einem Zustand, bei dem die kohlendioxidreiche Flüssigkeit und die Gasphase kritisch werden, d. h. auf der kritischen Endpunktlinie $L_1(L_2 = V)$. Bei höheren Drücken kann kein Dreiphasengleichgewicht beobachtet werden, es treten nur Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte L_1L_2 auf. D. h. es existiert nur noch eine kritische Linie $(L_1 = L_2)$ für das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht.

Das Phasenverhalten für Temperaturen über der Temperatur am trikritischen Punkt ist in der Abbildung 9 gezeigt. Das bei niedrigen Drücken vorliegende Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht geht nach Überschreiten des kritischen Punktes im binären Randsystem Kohlendioxid + Essigsäure kontinuierlich in ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht über.

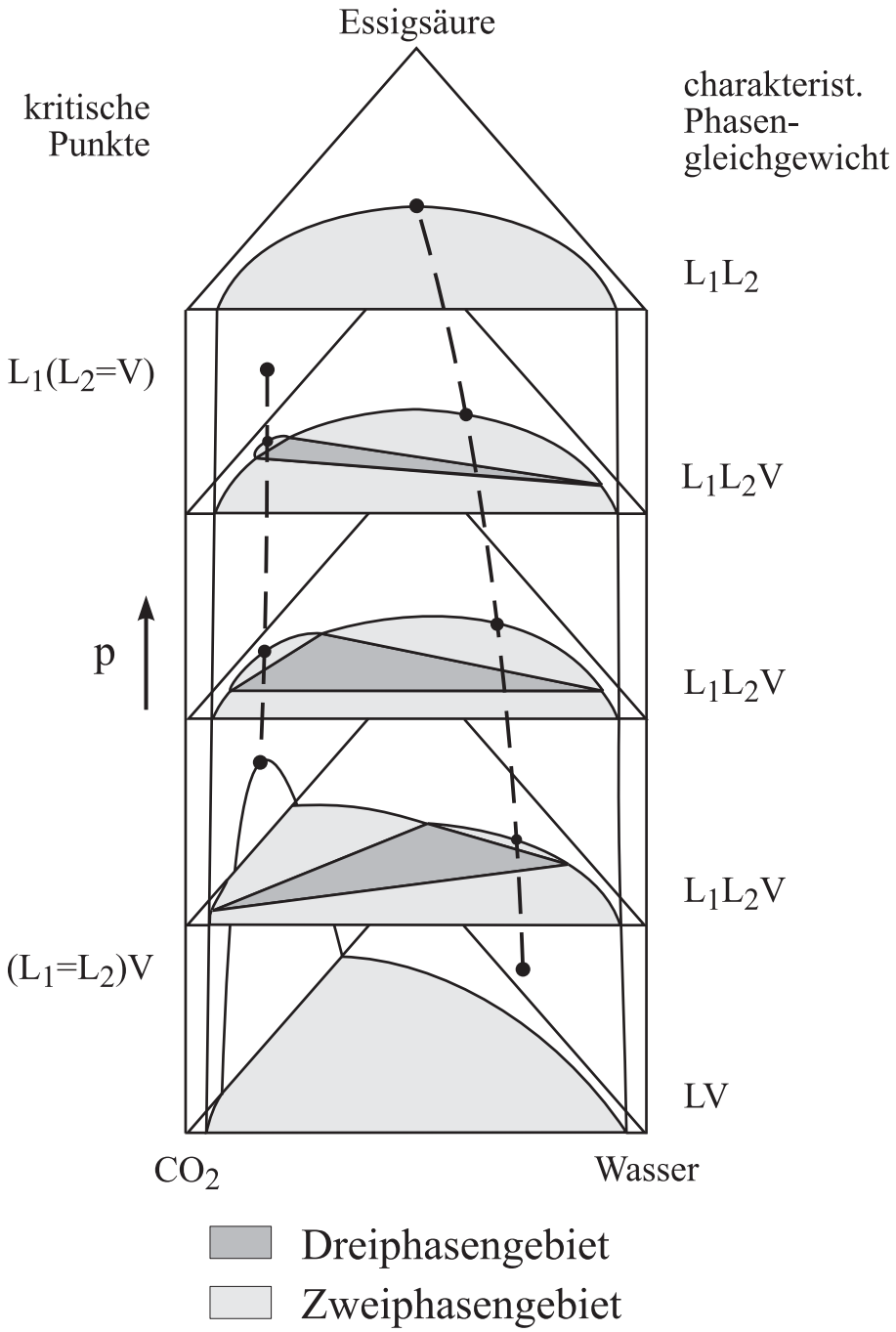

Abbildung 8: Phasenverhalten des ternären Gemischs Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure [13](entsprechend der Temperatur T_1 vgl. Abb. 7)

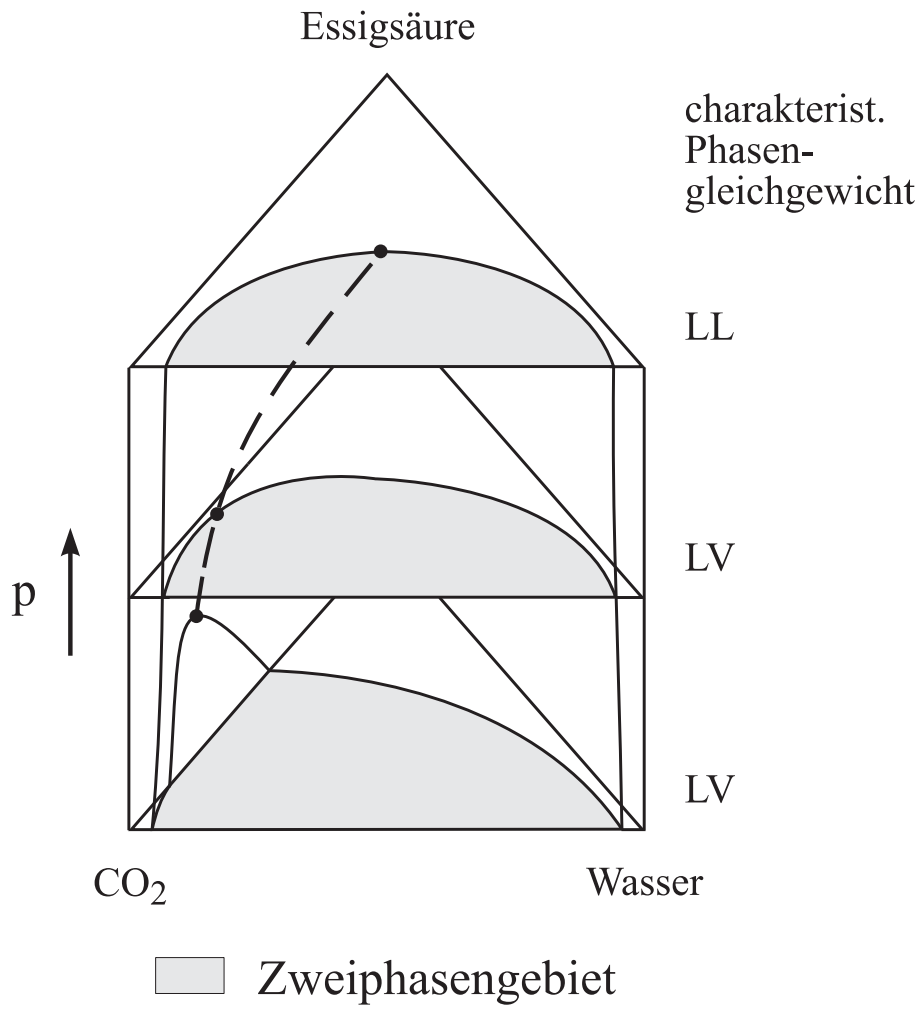

Abbildung 9: Phasenverhalten des ternären Gemischs Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure [13](entsprechend der Temperatur T_2 vgl. Abb. 7)

2.3.3 Einfluss von Salzen auf das Phasenverhalten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden auch Phasengleichgewichte salzhaltiger Systeme untersucht. Salze können einen sehr großen Einfluss auf das Phasenverhalten haben. Im Folgenden werden einige Phänomene erläutert, die in salzhaltigen Systemen beobachtet werden können. Behandelt werden dabei ausschließlich Systeme mit fluiden Phasen, das Auftreten von festen Phasen – Bodenkörpern – wird nicht behandelt.

Zunächst wird der Einfluss eines Salzes auf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht eines Lösungsmittels betrachtet. Beobachtet wird hierbei, dass das Salz bei konstantem Druck die Siedetemperatur des Lösungsmittels erhöht bzw. bei konstanter Temperatur den Dampfdruck über der Lösung erniedrigt. Experimentell kann dies z. B. mit Hilfe von

isopiestischen Messungen untersucht werden. Weitere Details zu diesem Messverfahren findet man z. B. bei Zhu [176] und Kany [64]. In isopiestischen Untersuchungen wird die Aktivität des Lösungsmittels a_{LM}, bzw. der osmotische Koeffizient Φ (das Verhältnis des osmotischen Drucks einer „realen“ Mischung zu dem einer „idealen“ Mischung) bestimmt.

$$\Phi = \frac{\Delta p_{real}}{\Delta p_{ideal}} \tag{3}$$

Die Reduzierung des Drucks wird in einer „idealen“ Mischung durch die Verdünnung des Lösungsmittels durch die gelösten Stoffe verursacht[1]. In der Abbildung 10 ist für das System Wasser + Natriumchlorid der Verlauf des osmotischen Koeffizienten bzw. die Abnahme des Druckes über der Lösung in Abhängigkeit von der Salzmolalität dargestellt.

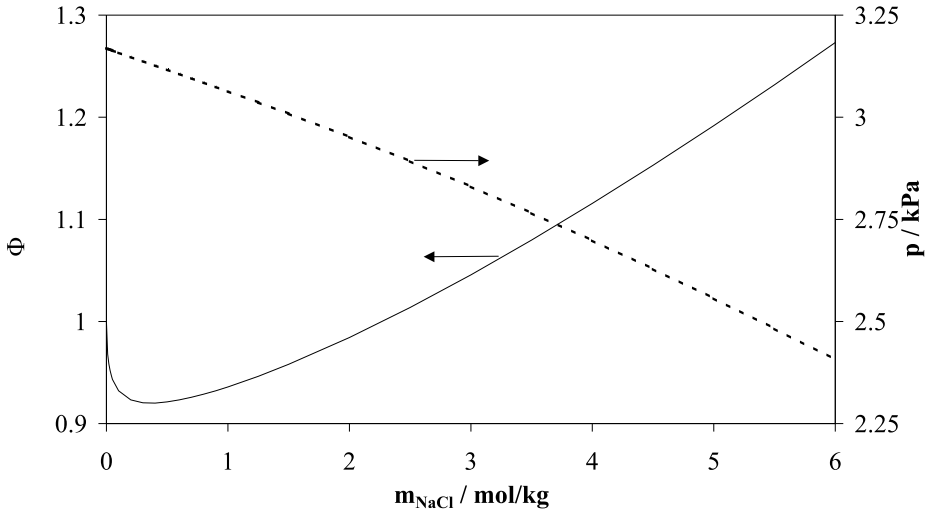

Abbildung 10: Osmotischer Koeffizient und Druck über einer wässrigen Natriumchloridlösung bei 298 K (berechnet mit dem Modell von Pitzer [115])

Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht eines binären Systems wird durch Zugabe eines Salzes ebenfalls beeinflusst. Es kann sich sowohl die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen als auch das Phasenverhalten verändern. Bei der Änderung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wird zwischen „Aussalzen“ und „Einsalzen“ unterschieden. Am Beispiel der Löslichkeit eines Gases in einer wässrigen Lösung ist dies in der Abbildung 11 gezeigt. Nimmt bei Zugabe eines Salzes für eine konstante Konzentration des Gases in der Flüssigkeit der zur Lösung des Gases erforderliche Druck zu, wird dies als „Aussalzen“ bezeichnet. Nimmt dagegen der Druck ab, spricht man von „Einsalzen“. Für

[1] Weitere Details zur Berechnung der Aktivität eines Lösungsmittels und des osmotischen Koeffizienten findet man im Anhang A.2

die meisten Salze wird „Aussalzen“ beobachtet. Der „Einsalzeffekt“ ist häufig zu beobachten, wenn es zu chemischen Reaktionen in der flüssigen Phase aufgrund der Salzzugabe kommt. Beispiele für Gaslöslichkeiten in salzhaltigen wässrigen Lösungen findet man bei Rumpf [127] und Xia [166].

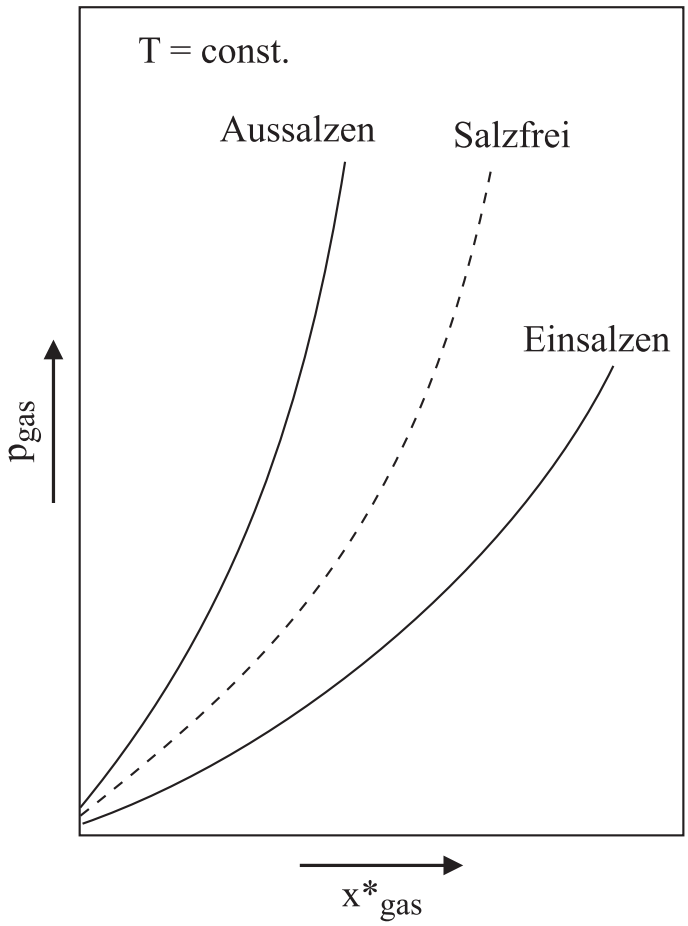

Abbildung 11: Einfluss von Salzen auf den Partialdruck des Gases im System Gas + Lösungsmittel

Ähnliche Effekte können auch bei Systemen Wasser + organisches Lösungmittel beobachtet werden. Auch hier spricht man von „Ein-“ und „Aussalzen“, wenn die Zusammensetzung der Gasphase zu geringeren bzw. zu höheren Gehalten an organischem Lösungsmittel verschoben wird. Durch die Salzzugabe kann auch das Phasenverhalten beeinflusst werden. Die Abbildung 12 zeigt dazu als Beispiel den Einfluss von Calciumchlorid ($CaCl_2$) bzw. Bariumchlorid ($BaCl_2$) auf das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems Wasser + Essigsäure. Das salzfreie System besitzt keinen azeotropen Punkt und Wasser ist die leichtersiedende Komponente. Durch Zugabe von Bariumchlorid bzw. Calciumchlorid werden die Flüchtigkeiten der beiden Lösungsmittel verändert, so dass sich im Bereich mittlerer

und hoher Wassergehalte die Reihenfolge der Flüchtigkeiten (von Wasser > Essigsäure zu Essigsäure > Wasser) umkehrt und ein „scheinbares“ azeotropes Verhalten[2] auftritt. Ein weiteres Phänomen, das ebenfalls mit dem Begriff „Aussalzen“ gekennzeichnet wird, ist das Auftreten von Mischungslücken durch Zugabe eines Salzes zu einer flüssigen Mischung aus z. B. Wasser und einem niedermolekularen Alkohol (vgl. [11]).

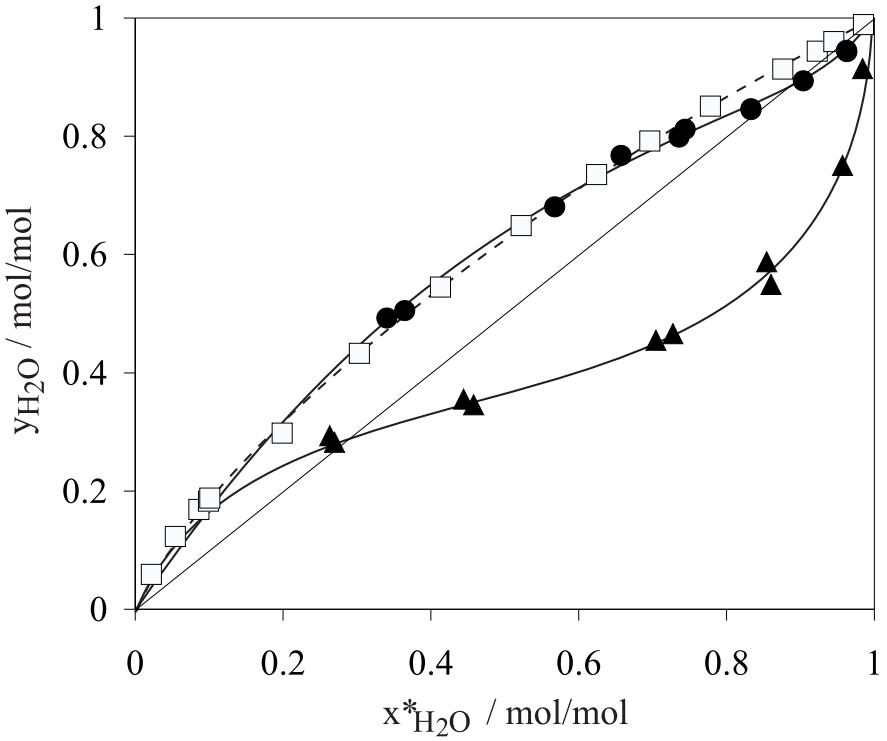

Abbildung 12: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Essigsäure + Salz bei 0.1 MPa: □ salzfrei [56], ● flüssige Phase gesättigt mit $BaCl_2$ [121], ▲ flüssige Phase gesättigt mit $CaCl_2$ [121]

Die meisten der zuvor erwähnten Effekte finden sich auch bei Phasengleichgewichten im quaternären System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Salz. In der Abbildung 13 ist dies am Beispiel eines Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts dargestellt. Durch Zugabe eines Salzes wird die Mischungslücke vergrößert und die Steigung der Konoden verändert. Die Abnahme des Kohlendioxidgehalts in der wasserreichen Phase L_1 ist durch das Aussalzen von Kohlendioxid bedingt. Salze können den Essigsäuregehalt (der wässrigen Phase und kohlendioxidreichen Phase) sowohl erhöhen („Aussalzen“) als auch verringern („Einsal-

[2] Es liegt streng genommen kein Azeotrop vor, da sich das Salz in der Gasphase nicht löst und somit die Zusammensetzung der beiden Phasen nicht identisch sein kann.

zen“).

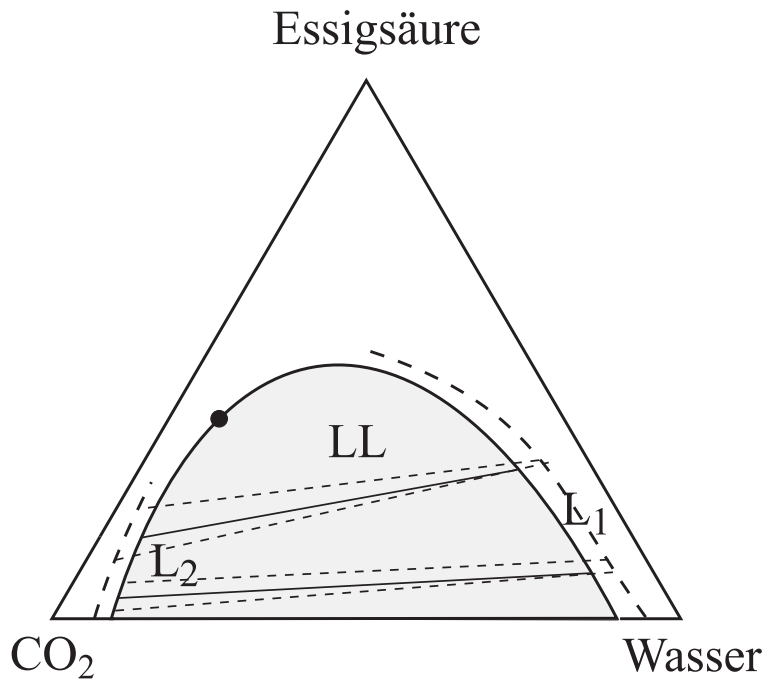

Abbildung 13: Qualitatives Phasenverhalten des Systems Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (+ Salz) bei T,p = const.: —— salzfreies System; — — salzhaltiges System

2.4 Theoretische Grundlagen

Das zuvor beschriebene Phasenverhalten binärer, ternärer und quaternärer Gemische kann mit thermodynamischen Modellen beschrieben werden. Da es sich hierbei überwiegend um Hochdruckphasengleichgewichte handelt, erfolgt die Beschreibung mit Hilfe von Zustandsgleichungen bzw. Ansätzen für die Freie Energie. In der vorliegenden Arbeit wurde die Zustandsgleichung von Peng und Robinson [109] bzw. eine Erweiterung dieser Zustandsgleichung auf salzhaltige Systeme verwendet. Einzelheiten hierzu werden im Folgenden vorgestellt. Da mit der verwendeten Software auch Phasengleichgewichte in Systemen mit assoziierenden oder chemisch reagierenden Spezies beschrieben werden können, wird auch die Einbeziehung chemischer Reaktionen in die thermodynamische Modellierung erläutert. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden jedoch nur assoziierende Spezies berücksichtigt. Die Dissoziation der verwendeten Salze wird als vollständig angenommen und muss deswegen nicht als chemische Gleichgewichtsreaktion betrachtet werden.

2.4.1 Gleichgewichtsbedingungen

Thermodynamisches Gleichgewicht in einem System aus N_C Spezies mit N_R chemischen Reaktionen und N_P koexistierenden Phasen liegt vor, wenn die Bedingungen für thermisches, mechanisches, stoffliches und chemisches Gleichgewicht erfüllt sind:

$$\text{therm. Gleichgewicht:} \qquad T^{(1)} = T^{(2)} = \cdots = T^{(N_P)} = T \tag{4}$$

$$\text{mech. Gleichgewicht:} \qquad p^{(1)} = p^{(2)} = \cdots = p^{(N_P)} = p \tag{5}$$

$$\text{stoffl. Gleichgewicht:} \qquad \mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \cdots = \mu_i^{(N_P)} = \mu_i \quad i = 1, 2 \ldots N_C \tag{6}$$

$$\text{chem. Gleichgewicht:} \qquad \sum_{i=1}^{N_C} \nu_{i,r} \cdot \mu_i^{(j_{ref})} = 0 \quad r = 1, 2 \ldots N_R \tag{7}$$

Zur Auswertung der Gleichgewichtsbedingungen muss das chemische Potential $\mu_i^{(j)}$ einer Komponente i in der homogenen Phase j bekannt sein. Nach einem Vorschlag von Lewis [76] wird das chemische Potential μ_i der Komponente i mit Hilfe der Fugazität f_i dieser Komponente ausgedrückt:

$$\mu_i(T, p, \vec{x}) = \mu_i(T, p^0)_{id.Gas}^{rein} + \mathcal{R}T \cdot \ln \frac{f_i(T, p, \vec{x})}{p^0} \tag{8}$$

Dabei ist $\mathcal{R}$ die allgemeine Gaskonstante und p^0 ein frei wählbarer Standarddruck[3]. Die Fugazität einer Komponente i, f_i, ist in einer realen Mischung von der Temperatur T, dem Druck p und der Zusammensetzung (z. B. ausgedrückt durch den Vektor der Molanteile $\vec{x}$) abhängig. Sie entspricht einem korrigierten Partialdruck, der die Wechselwirkungen, die die Komponente i (Molanteil x_i) im Gemisch erfährt, berücksichtigt. Dies wird deutlich, wenn man die Fugazität auf den Fugazitätskoeffizienten zurückführt, der die Abweichungen vom idealen Gasverhalten beschreibt.

$$f_i(T, p, \vec{x}) = x_i \cdot \varphi_i(T, p, \vec{x}) \cdot p \tag{9}$$

Mit der Gleichung (8) lässt sich die Bedingung für das stoffliche Gleichgewicht als sogenannte Isofugazitätsbedingung formulieren:

$$f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \ldots f_i^{(N_P)} \tag{10}$$

oder

$$x_i^{(1)} \varphi_i^{(1)} = x_i^{(2)} \varphi_i^{(2)} = \ldots = x_i^{(N_P)} \varphi_i^{(N_P)} \quad i = 1, 2 \ldots N_C \tag{11}$$

[3] üblich ist $p^0 = 0.1$ MPa

Verwendet man den Ansatz von Lewis (mit der Fugazität f_i bzw. dem Fugazitätskoeffizienten), so folgt aus der Gleichung (7):

$$\exp\left[-\frac{1}{\mathcal{R}T}\left(\sum_{i=1}^{N_C}\nu_{i,r}\cdot\mu_i(T,p^0)_{id.Gas}^{rein}\right)\right]=\prod_{i=1}^{N_C}\left(\frac{x_i^{(j_{ref})}\cdot\varphi_i^{(j_{ref})}\cdot p}{p^0}\right)^{\nu_{i,r}}\qquad r=1,2\ldots N_R \tag{12}$$

Der Term auf der linken Seite von Gleichung (12) wird auch als thermodynamische Gleichgewichtskonstante K_r der Reaktion r bezeichnet. Bei der hier vorgenommenen Wahl der chemischen Standardpotentiale ist (für eine chemische Reaktion) K_r nur eine Funktion der Temperatur.

Mit den Isofugazitätsbedingungen (Gleichung 9) und den Bedingungen für das chemische Gleichgewicht stehen $[N_C(N_P-1)+N_R]$ Gleichungen zur Bestimmung der N_CN_P Molanteile $x_i^{(j)}$, der Temperatur und des Drucks zur Verfügung. Es sind somit noch N_C+2 Nebenbedingungen notwendig, um die Phasengleichgewichtsbedingungen lösen zu können. Unter der Verwendung von Molanteilen als Konzentrationsmaß, erhält man aus den Stoffbilanzen für alle j Phasen N_P Nebenbedingungen der Form:

$$\sum_{i=1}^{N_C}x_i^{(j)}=1\quad j=1,2\ldots N_P \tag{13}$$

Damit stehen $[N_C(N_P-1)+N_P+N_R]$ Gleichungen für (N_CN_P+2) Unbekannte zur Verfügung. Die Differenz entspricht der Zahl der Freiheitsgrade $\mathcal{F}$ eines Gleichgewichts von N_P Phasen mit N_R chemischen Reaktionen. Die Beziehung

$$\mathcal{F}=N_C-N_P-N_R+2 \tag{14}$$

wird als Gibbs'sche Phasenregel bezeichnet. Für ein Zweiphasengleichgewicht ($N_P=2$) in einem System mit $N_C=3$ Spezies und einer chemischen Reaktionen $N_R=1$ beträgt die Anzahl der Freiheitsgrade $\mathcal{F}=2$, d. h. bei bekannter Gleichgewichtskonstanten K_r müssen aus dem Variablensatz (p, T und $x_i^{(j)}$) zwei Größen vorgegeben werden, um die Phasengleichgewichtsbedingungen lösen zu können.

Als weiteres Beispiel für die Gibbs'sche Phasenregel wird das System Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid betrachtet. Berücksichtigt werden als Spezies Wasser, Essigsäure, Essigsäuredimer, Natrium- und Chloridionen ($N_C=5$) und als chemische Reaktion die Bildung der Essigsäuredimeren aus den Monomeren ($N_R=1$), so ergeben sich in Zweiphasengleichgewichten ($N_P=2$) vier Freiheitsgrade. Durch Vorgabe von z. B. Druck p,

x_{Wasser}, x_{NaCl} (vollständige Dissoziation des Salzes) und der Annahme, dass sich keine Ionen in der Gasphase lösen - keine Isofugazitätsbedingung für die Ionen -, ist das Phasengleichgewicht eindeutig festgelegt.

2.4.2 Thermische Zustandsgleichungen

Zur Lösung der Phasengleichgewichtsbedingungen (vgl. Kap. 2.4.1) müssen die Fugazitätskoeffizienten φ_i bekannt sein. Im Zusammenhang mit Hochdruckphasengleichgewichten werden Fugazitätskoeffizienten mit thermischen Zustandsgleichungen bzw. aus der Fundamentalgleichung für die Freie Energie A berechnet. Dabei gelten folgende Zusammenhänge zwischen der thermischen Zustandsgleichung bzw. dem chemischen Potential einer Komponente i einerseits und der Freien Energie andererseits:

$$p(T,V,\vec{n}) = -\left(\frac{\partial A(T,V,\vec{n})}{\partial V}\right)_{T,\vec{n}} \tag{15}$$

$$\mu_i(T,p,\vec{x}) = \left(\frac{\partial A(T,V,\vec{n})}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} \tag{16}$$

Die Berechnung der Fugazitätskoeffizienten φ_i erfolgt bei der Verwendung einer druckexpliziten Zustandsgleichung mit:

$$\ln\varphi_i(T,p,\vec{x}) = \frac{1}{\mathcal{R}T}\int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \frac{\mathcal{R}T}{V}\right] dV - \ln\left(\frac{pV}{n_{ges}\mathcal{R}T}\right) \tag{17}$$

Aus einem Ansatz für die Freie Energie können die Fugazitätskoeffizienten direkt berechnet werden. Dabei wird die freie Energie zunächst in einen Ideal- und einen Realanteil aufgespalten.

$$A = A^{ideal} + \delta A^{real} \tag{18}$$

Der Idealanteil A^{ideal} ist der Grenzwert der freien Energie für den Fall, dass alle Realeffekte entfallen (ideales Gas). Aus dem Realanteil der freien Energie folgt:

$$\mathcal{R}T\ln\varphi_i(T,p,\vec{x}) = \left(\frac{\partial\delta A^{real}}{\partial n_i}\right)_{T,V,n_{j\neq i}} - \mathcal{R}T\ln\frac{pV}{n_{ges}\mathcal{R}T} \tag{19}$$

Trotz langjähriger, intensiver Forschungen gibt es bisher weder eine „universell“ verwendbare thermische Zustandsgleichung noch einen solchen Ansatz für den Realanteil der Freien Energie. Übersichten über die verschiedenen Typen von Zustandsgleichungen geben

z. B. Anderko [10], Dohrn [35], Pfohl et al. [112], Sandler et al. [130] und Sengers et al. [138].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird zur Beschreibung der Hochdruckphasengleichgewichte auf die Zustandsgleichung von Peng und Robinson [109] und Modifikationen davon zurückgegriffen. Die Peng-Robinson-Gleichung gehört zur Gruppe der kubischen Zustandsgleichungen, die sich in den Ingenieurwissenschaften bewährt haben.

2.4.2.1 Kubische Zustandsgleichungen

Kubische Zustandsgleichungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei Vorgabe von Temperatur und Druck drei Lösungen für das Volumen liefern. Bei überkritischen Temperaturen ist stets nur eine Lösung reell, die beiden anderen sind konjugiert komplex. Bei unterkritischen Temperaturen gibt es Druckbereiche, in denen alle drei Lösungen reell sind. Diese Zustandsbereiche liegen im Dampf-Flüssigkeits-Zweiphasengebiet.

Kubische Zustandsgleichungen besitzen wenige stoffspezifische Parameter, die teilweise physikalisch interpretierbar sind. Das Phasenverhalten von unpolaren und schwach polaren Komponenten lässt sich bei vergleichsweise geringem mathematischen Aufwand mit einer für viele Anwendungen in den Ingenieurwissenschaften ausreichenden Genauigkeit gut wiedergeben. Nachteile besitzen die kubischen Zustandsgleichungen z. B. bei der Wiedergabe des pvT-Verhaltens eines reinen Stoffes über einen großen Zustandsbereich, wenn hohe Genauigkeiten verlangt werden. Besonders deutliche Schwächen zeigen sich in der Wiedergabe von Dichten im flüssigen Zustand und bei der Beschreibung des Verhaltens in der Nähe kritischer Punkte. Vor- und Nachteile, sowie kritische Vergleiche verschiedener kubischer Zustandsgleichungen findet man in zahlreichen Publikationen (z. B. [2, 83, 104, 147, 149]).

Van der Waals hat im Jahre 1873 folgenden Vorschlag publiziert [151]:

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{v-b} - \frac{a}{v^2} \tag{20}$$

Mit dieser Gleichung konnte erstmals mit einer einzigen Beziehung das Phasenverhalten von Fluiden, also auch der Phasenübergang, qualitativ richtig wiedergegeben werden. Der Parameter b (das Kovolumen) berücksichtigt Eigenvolumeneffekte der Moleküle und entspricht deren vierfachen Eigenvolumen. Durch den Energieparameter a werden anziehende Wechselwirkungen (Kohäsionskräfte) zwischen den Molekülen beschrieben. Dabei

wird angenommen, dass der Kohäsionsdruck proportional zum Quadrat der Dichte ist. Mit dem Ziel, die Beschreibung des Phasenverhaltens realer Fluide zu verbessern, wurden zahlreiche Modifikationen - überwiegend empirische Erweiterungen - der van der Waals-Gleichung entwickelt.

Zur Beschreibung der Phasengleichgewichte der salzfreien Systeme wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Zustandsgleichung von Peng und Robinson [109] verwendet.

$$p = \frac{\mathcal{R}T}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{21}$$

Durch Anpassung an den kritischen Punkt (Gleichung 1) erhält man:

$$a(T_c) = 0.45724 \cdot \frac{\mathcal{R}^2 T_c^2}{p_c} \tag{22}$$

$$b = 0.07780 \cdot \frac{\mathcal{R}T_c}{p_c} \tag{23}$$

Die Temperaturabhängigkeit des Energieparameters a wird mit dem empirischen Ansatz

$$a(T) = \alpha(T) \cdot a(T_c) \tag{24}$$

mit Hilfe des azentrischen Faktors ω beschrieben [110].

$$\sqrt{\alpha(T)} = 1 + m \cdot (1 - \sqrt{T_R}) \tag{25}$$

$$\text{mit:} \qquad T_R = \frac{T}{T_c} \quad \text{und}$$

$$m = 0.3796 + 1.4580 \cdot \omega - 0.1644 \cdot \omega^2 + 0.01667 \cdot \omega^3 \tag{26}$$

Dieser Zusammenhang wurde gewählt, um eine gute Wiedergabe der Dampfdruckkurve reiner organischer Stoffe zu erzielen. Trotzdem gibt es zahlreiche Modifikationen, um verbliebene Schwächen zu reduzieren (z. B. [84, 143, 150]). In der vorliegenden Arbeit wird eine empirische Korrelation von Melhem et al. [90] an Stelle von Gleichung (26) verwendet, mit der sich vor allem der Dampfdruck polarer Stoffe besser wiedergeben lässt.

$$\ln \alpha(T) = m \cdot (1 - T_R) + n \cdot (1 - \sqrt{T_R})^2 \tag{27}$$

Die beiden stoffspezifischen Parameter m und n wurden von Melhem et al. an Dampfdrücke von über 100 reinen Fluiden angepasst und tabelliert.

2.4.2.2 Mischungsregeln für kubische Zustandsgleichungen

Zur Erweiterung der kubischen Zustandsgleichungen von reinen Fluiden auf Mischungen wird üblicherweise die Ein-Fluid-Annahme (one-fluid-theory) verwendet. Dabei wird davon ausgegangen, dass das thermische Verhalten einer Mischung mit der für einen reinen Stoff entwickelten Gleichung beschrieben werden kann. Der Einfluss der Zusammensetzung der Mischung wird durch eine Konzentrationsabhängigkeit der Parameter a und b erfasst. Die ersten auf dieser Annahme basierenden Gleichungen wurden von van der Waals [152] entwickelt, der für den Volumenparameter b der van der Waals-Gleichung eine lineare und für den Energieparameter a eine quadratische Mischungsregel vorschlug:

$$b = \sum_{i=1}^{N_C} x_i \cdot b_i \tag{28}$$

$$a = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - K_{ij}) \tag{29}$$

In der Literatur findet man eine sehr große Anzahl von Vorschlägen für Mischungsregeln. In einigen Übersichtsartikeln z. B. [10, 90, 35, 96, 105] wurden verschiedene Mischungsregeln miteinander verglichen, dabei zeigt sich, dass es keine „beste“ Mischungsregel gibt, d. h. es gibt keine molekulartheoretisch fundierte und allgemein anwendbare Mischungsregel zur Beschreibung der zwischenmolekularen Wechselwirkungen in fluiden Mischungen.

Im Folgenden werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Mischungsregeln vorgestellt. Dabei wurde die Mischungsregel für das Kovolumen b (Gleichung 28) beibehalten und die Berechnung des binären Wechselwirkungsparameters K_{ij} bzw. die Mischungsregel für den Energieparameter a variiert.

Van der Waals-Mischungsregel [152] (Abkürzung: vdW, einparametrig):

$$K_{ij} = K_{ji} \qquad \text{mit:} \quad K_{ii} = 0 \tag{30}$$

Panagiotopoulos und Reid-Mischungsregel [106] (Abkürzung: PaR, zweiparametrig):

$$K_{ij} = k_{ij} - (k_{ij} - k_{ji}) \cdot x_i \qquad \text{mit:} \quad k_{ij} \neq k_{ji} \quad \text{und} \quad k_{ii} = 0 \tag{31}$$

Sandoval-Mischungsregel [131] (Abkürzung: Sa, dreiparametrig):

$$K_{ij} = \frac{k_{ij} + k_{ji}}{2} + \frac{k_{ij} - k_{ji}}{2} \cdot x_i + \frac{k_{ji} - k_{ij}}{2} \cdot x_j + l_{ij} \left[x_i \cdot (1 - x_i) + x_j \cdot (1 - x_j) \right] \tag{32}$$

$$\text{mit:} \quad k_{ij} \neq k_{ji} \quad k_{ii} = 0 \qquad \text{und} \quad l_{ij} = l_{ji} \quad l_{ii} = 0$$

Setzt man den Parameter l_{ij} der Sandoval-Mischungsregel zu null, so erhält man die Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid. Setzt man darüber hinaus $k_{ij} = k_{ji}$, so ergibt sich die konzentrationsunabhängige, einparametrige van der Waals-Mischungsregel.

Mathias-Mischungsregel [85](Abkürzung: Mat, zweiparametrig)

$$a = \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \cdot (1 - k_{ij}) + \sum_{i=1}^{N_C} x_i \left(\sum_{j=1}^{N_C} x_j \sqrt{a_i a_j}^{1/3} l_{ji}^{1/3} \right)^3 \tag{33}$$

$$\text{mit:} \quad k_{ij} = k_{ji} \quad \text{und} \quad l_{ij} = -l_{ji} \tag{34}$$

Die Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid und viele weitere Mischungsregeln mit zwei binären Parametern [91, 143] weisen das sogenannte Michelsen-Kistenmacher-Syndrom auf [93]. Das Michelsen-Kistenmacher-Syndrom lässt sich am besten an einem Beispiel erläutern. Dabei wird zuvor das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht eines binären Systems (z. B. aus den Komponenten Wasser und Essigsäure) bei vorgegebenem Druck und vorgebener Temperatur mit einer thermischen Zustandsgleichung unter Verwendung von Mischungsregeln für a und b berechnet. In einer zweiten Rechnung wird das gleiche Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht betrachtet, jedoch eine der Komponenten (z. B. Essigsäure) in zwei fiktive, jedoch völlig gleiche Stoffe (mit den Eigenschaften von Essigsäure) zerlegt. Die Berechnungen für das Phasengleichgewicht erfolgen mit den zuvor verwendeten Mischungsregeln. Mit „konsistenten“ Mischungsregeln sollten die Ergebnisse beider Berechnungen übereinstimmen. Ist dies nicht der Fall, ist die Mischungsregel nicht konsistent – d. h. sie besitzt das Michelsen-Kistenmacher-Syndrom. Die Abbildung 14 zeigt das Beispiel einer solchen Berechnung für Wasser + Essigsäure unter Verwendung der Mischungsregel von Mathias et al. und der von Panagiotopoulos und Reid. Beide liefern bei einer Betrachtung des „binären“ Systems das gleiche Ergebnis, im Fall der Behandlung des „ternären“ Systems liefert jedoch nur die Mischungsregel von Mathias ein konsistentes Ergebnis. Weitere Beispiele hierzu findet man auch bei Pfohl [113].

Neben den quadratischen Mischungsregeln für den Energieparameter a wurden auch drei Modifikationen der Huron-Vidal-Mischungsregel verwendet. Huron und Vidal [53] führten Ausdrücke für die Gibbs'sche Exzessenthalpie (G^E) in die Mischungsregel für den Parameter a der Zustandgleichung ein. Bei Verwendung des NRTL-Modells (Non-Random-Two-Liquid) von Renon und Prausnitz [123] erhielten sie:

$$a = b \sum_{i=1}^{N_C} x_i \left(\frac{a_i}{b_i} - \frac{1}{\Lambda} \frac{\sum_{j=1}^{N_C} x_j C_{ij} b_j \exp\left(-\alpha_{ij} \frac{C_{ij}}{\mathcal{R}T}\right)}{\sum_{k=1}^{N_C} x_k b_k \exp\left(-\alpha_{ki} \frac{C_{ki}}{\mathcal{R}T}\right)} \right) \tag{35}$$

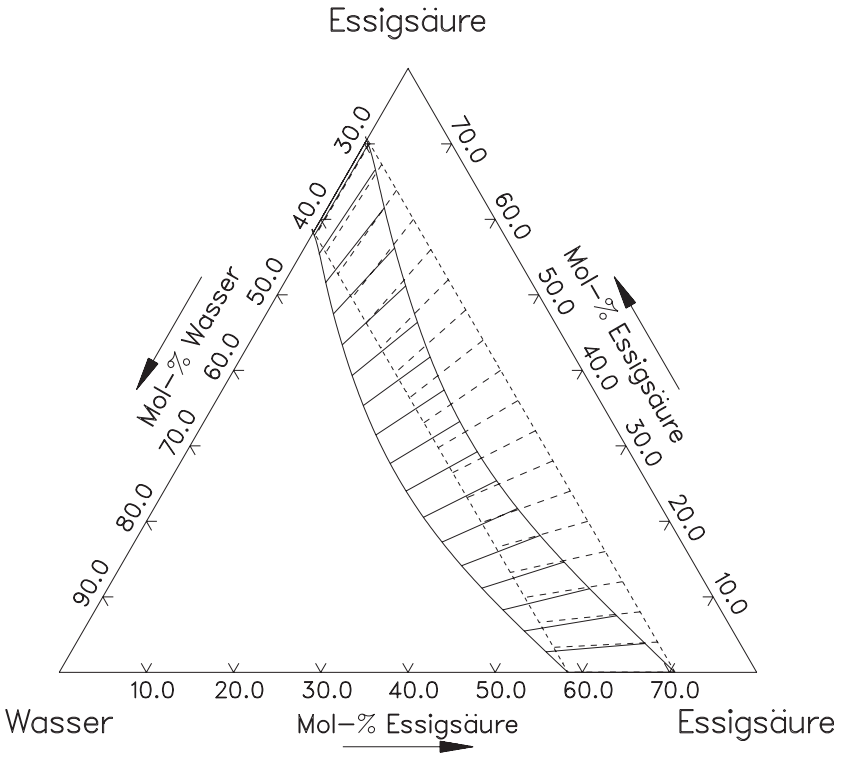

Abbildung 14: Michelsen-Kistenmacher-Syndrom für das System Wasser + Essigsäure bei 313 K und 6 kPa: —— MR Pangiotopoulos und Reid, - - MR Mathias et al.

$$\text{mit:} \quad C_{ii} = 0$$

Dabei sind b und b_i die Volumenparameter der Mischung bzw. der reinen Komponente i, α_{ij} der Non-Randomness-Parameter, mit C_{ij} werden die Wechselwirkungsenergie bzw. -parameter beschrieben und Λ ist eine numerische Konstante:

$$\Lambda = \frac{1}{2\sqrt{2}} \ln \left(\frac{2+\sqrt{2}}{2-\sqrt{2}} \right) \tag{36}$$

Die drei im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Modifikationen der Huron-Vidal-Mischungsregel unterscheiden sich bezüglich der Annahmen für die Wechselwirkungsenergien C_{ij} bzw. C_{ji} und des Non-Randomness-Parameters α_{ij} der NRTL-Gleichung:

Huron-Vidal-Mischungsregel [53](Abkürzung: HV, dreiparametrig):

$$C_{ji} \neq C_{ij} \qquad \text{und} \quad \alpha_{ij} = \alpha_{ji} \tag{37}$$

In den beiden zweiparametrigen Versionen der Huron-Vidal-Mischungsregel bleibt der Parameter α_{ij} unverändert, wohingegen der Parameter C_{ij} als Differenz zweier Terme berechnet wird:

$$C_{ij} = g_{ij} - g_{ii} \qquad \text{und} \quad g_{ii} = \Lambda \frac{a_i}{b_i} \tag{38}$$

Dabei ist g_{ii} eine Reinstoffeigenschaft und g_{ij} ein binärer Parameter.

Zweiparametrige Huron-Vidal-Mischungsregel [53] (Abkürzung: HV2):

$$g_{ij} = -\frac{2\sqrt{b_i b_j}}{(b_i + b_j)}\sqrt{g_{ii}g_{jj}} \cdot (1 - k_{ij}) \qquad \text{mit:} \quad k_{ij} = k_{ji} \tag{39}$$

Modifizierte zweiparametrige Huron-Vidal-Mischungsregel [161]
(Abkürzung: HV2m):

$$g_{ij} = -\sqrt{\frac{b_j}{b_i}}\sqrt{g_{ii}g_{jj}} \cdot (1 - k_{ij}) \qquad \text{mit:} \quad k_{ij} = k_{ji} \tag{40}$$

2.4.2.3 Thermische Zustandsgleichungen für elektrolythaltige Mischungen

Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte elektrolythaltiger Systeme werden üblicherweise mit der kombinierten Methode – G^E-Modell für die flüssige Phase, Zustandsgleichung für die gasförmige Phase – beschrieben. Beispiele für G^E-Modelle zur Beschreibung von elektrolythaltigen Systemen findet man z. B. bei Pitzer [115, 37], Li et al. [77] und Iluita et al. [55].

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit Hochdruckphasengleichgewichte mittels einer thermischen Zustandsgleichung beschrieben werden sollen, muss diese auf ionische Spezies (d. h. auf elektrostatische Wechselwirkungen) erweitert werden. Hierzu werden im Folgenden einige Vorschläge aus der Literatur kurz vorgestellt. Die Gleichungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Erweiterungen theoretisch fundierter thermischer Zustandsgleichungen und auf kubischen Zustandsgleichungen basierende Ansätze.

Zustandsgleichung von Jin und Donohue [57, 58, 59]: Die Zustandsgleichung von Jin und Donohue ist eine Erweiterung der Perturbed-Anisotropic-Chain-Theory von Vimalchand [155] auf Elektrolyte mit Hilfe der Störungstheorie. Die vierparametrige Zustandsgleichung setzt sich aus mehreren einzelnen Beiträgen zur Freien Energie A, die unterschiedliche Wechselwirkungen in der Mischung beschreiben, zusammen:

$$A = A^{IG} + \delta A^{rep} + \delta A^{LJ} + \delta A^{DD} + \delta A^{QQ} + \delta A^{DQ} + \delta A^{DID} + \delta A^{CC} + \delta A^{CID} + \delta A^{CD} \tag{41}$$

Die Abkürzungen in der Gleichung (41) stehen für:

IG	ideales Gas	rep	Hartkugelgleichung

LJ	Lenard-Jones	DD	Dipol-Dipol
QQ	Quadropol-Quadropol	DQ	Dipol-Quadropol
DID	Dipol-induzierter Dipol	CC	Ladung-Ladung
CID	Ladung-induzierter Dipol	CD	Ladung-Dipol

Ohne auf Details der mit Hilfe der statistischen Thermodynamik entwickelten Zustandsgleichung einzugehen, wird deutlich, dass diese Gleichung für die ingenieurmäßige Berechnung von Phasengleichgewichten wenig geeignet ist. Bisher haben Jin und Donohue nur wässrige Systeme vom Typ Wasser + Salz und Wasser + Gas damit beschrieben.

Zustandgleichung von Raatschen et al. [120]: Raatschen et al. haben eine Zustandsgleichung zur Beschreibung des Systems Wasser + Methanol + Lithiumbromid entwickelt, die auch auf Systeme mit überkritischen Komponenten erweiterbar ist. Zur Beschreibung der nichtionischen abstoßenden Wechselwirkungen wird die Hartkugelgleichung von Boublik und Mansoori [22, 82] verwendet. Die anziehenden Wechselwirkungen werden mit Hilfe eines Beitrags berücksichtigt, der die Wechselwirkungen mit einem Lenard-Jones-Potential unter Berücksichtigung der radialen Verteilungsfunktion berechnet. Zur Beschreibung der Eigenschaften von Reinstoffen werden fünf Parameter benötigt. Für die elektrostatischen Wechselwirkungen wird die Gleichung um drei weitere Beiträge erweitert: die Born-Gleichung [21], einen Debye-Hückel-Term [115] und eine modifizierte Pitzergleichung [115, 117]. Trotz des von den Autoren stammenden Hinweises, dass auch Systeme mit überkritischen Komponenten beschrieben werden können, z. B. Gaslöslichkeiten in wässrigen Elektrolytlösungen, finden sich in der Literatur keine Arbeiten dazu.

Ähnlich aufgebaut ist die Zustandsgleichung von **Harvey und Prausnitz** [49]. Im nichtionischen Teil der Zustandsgleichung wird die freie Energie ebenfalls mit der Hartkugelgleichung von Boublik und Mansoori beschrieben, der Einfluss der anziehenden Wechselwirkungen wird mit der Störungstheorie von Barker und Henderson [15] erfasst. Die ionischen Wechselwirkungen werden mit einer modifizierten Born-Gleichung und der Mean-Spherical-Approximation (MSA) nach Blum [18] beschrieben. Für jede Spezies werden vier Parameter benötigt. Aufbauend auf der Beschreibung von osmotischen Koeffizienten wässriger Salzlösungen, kann mit diesem Modell auch die Löslichkeit eines Gases in wässrigen Elektrolytlösungen beschrieben werden.

Bei der Erweiterung kubischer Zustandsgleichungen auf salzhaltige Systeme wird ähnlich wie bei den theoretisch fundierten Gleichungen vorgegangen.

Zustandsgleichung von Zuo und Guo [179]: Zuo und Guo kombinieren die dreiparametrige kubische Zustandsgleichung von Patel und Teja [108] mit einer G^E-Mischungsregel. Die weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen werden durch einen Debye-Hückel-Term [78] berücksichtigt. Das Kovolumen b der Ionen wird aus Ionenradien berechnet. Die Bestimmung des Energieparameters a erfolgt mit der Dispersionstheorie von Mavroyannis und Stephen [86]. Da sowohl das Kovolumen als auch der Energieparameter der Ionen sehr stark vom gewählten Zahlenwert für den Ionenradius beeinflusst werden, können z. B. osmotische Koeffizienten nur mit sehr großen Korrekturbeiträgen durch die Mischungsregel korreliert werden. Eine Modifikation dieses Modell findet man bei Zheng et al. [175]. Statt der Zustandsgleichung von Patel und Teja wird die zweiparametrige Zustandsgleichung von Redlich-Kwong-Soave [140] verwendet. Mit beiden Versionen lassen sich neben osmotischen Koeffizienten Löslichkeiten von Gasen in wässrigen Elektrolytlösungen beschreiben, wobei eine bessere Wiedergabe des Gesamtdruckes als mit der Zustandsgleichung von Harvey und Prausnitz erreicht werden kann.

Zustandsgleichung von Simon et al. [139]: Die kubische Zustandsgleichung von Redlich-Kwong-Soave wird um einen Born- und einen Debye-Hückel-Term erweitert. Kovolumen und Energieparameter eines Ions werden durch die Zahlenwerte einer vergleichbaren ungeladenen Spezies approximiert (z. B. für NH_4^+ werden die Parameter von Ammoniak NH_3 verwendet). Mit Hilfe dieser Zustandsgleichung können Löslichkeiten von Gasen, Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte für z. B. Wasser + Ethanol + Natriumchlorid und Löslichkeitsgrenzen von Salzen in Lösungsmittelgemischen berechnet bzw. korreliert werden.

Zustandsgleichung von Aasberg-Petersen et al. [1]: Zur Beschreibung der thermischen Eigenschaften elektrolythaltiger Systeme verwenden Aasberg-Petersen et al. die kubische vierparametrige Zustandsgleichung von Adachi et al. [3]. Der Einfluss von Ionen wird mit Hilfe eines modifizierten Debye-Hückel-Terms erfasst. Dazu wird der Debye-Hückel-Term von Macedo et al. [81] um einen binären Wechselwirkungsparameter Salz + molekulare Komponente erweitert. Reinstoffparameter für die Ionen werden keine benötigt, da zur Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten chemisch nichtreagierender Systeme nur die Fugazitätskoeffizienten der molekularen Spezies von Interesse sind. Angewendet wurde diese Gleichung auf die Berechnung von Löslichkeiten von Gasen in wässrigen Systemen. Dabei ergaben sich im Vergleich zur Zustandsgleichung von Harvey und Prausnitz teilweise deutlich bessere Übereinstimmungen mit Messwerten.

Zustandsgleichung von Myers et al. [97]: Zur Beschreibung von elektrolythaltigen Lösungen erweiterten Myers et al. die kubische Zustandsgleichung von Peng-Robinson mit einem Born-Term und einem Mean-Spherical-Approximation-Term (MSA). Zur Verbesserung der Wiedergabe von Flüssigkeitsdichten wird eine volumentransformierte Form der Peng-Robinson-Gleichung verwendet, so dass für einen reinen molekularen Stoff drei stoffspezifische temperaturabhängige Parameter zur Verfügung stehen. Zur Beschreibung von z. B. osmotischen Koeffizienten – bisher wurde diese Zustandsgleichung nur auf Gemische Wasser + Salz angewendet – müssen vier salzspezifische Parameter angepasst werden. Im Einzelnen sind dies der Energieparameter a, das Kovolumen b, ein binärer Wechselwirkungsparameter zwischen Wasser und Salz und ein Ionendurchmesser für den Born- bzw. MSA-Term.

Zustandsgleichung von Fürst und Renon [42]: Ausgangspunkt dieser Zustandsgleichung ist einerseits die kubische Zustandsgleichung von Schwartzentruber et al. [136] und andererseits das Mean-Spherical-Approximation-Modell von Planche und Blum [12, 114], das in vereinfachter Form zur Beschreibung der Wechselwirkungen mit Ionen herangezogen wird. Diese Zustandsgleichung erfordert einen Volumenparameter pro Ionensorte und Parameter für ionische Wechselwirkungen. Fürst und Renon geben dazu Korrelationsgleichungen (in Abhängigkeit von Stokes- und Pauling-Radien) an. Zunächst wurde das Modell nur zur Beschreibung von osmotischen Koeffizienten wässriger Salzlösungen verwendet. In weiterführenden Arbeiten wurde es auf die Berechnung von Dampfdrücken in nichtwässrigen Salzlösungen [180], den Einfluss von Salzen auf Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte [181, 182] und Löslichkeiten von Gasen in chemisch reagierenden Systemen [31] angewendet. Im Vergleich zu den anderen hier vorgestellten Zustandsgleichungen, die oftmals nur zur Modellierung von Gaslöslichkeiten in wässrigen Elektrolytlösungen entwickelt wurden, lässt sich mit der Zustandsgleichung von Fürst und Renon ein breiteres Spektrum von Systemen wie z. B. auch Lösungsmittelgemische mit Salzen beschreiben.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Zustandsgleichung zur Beschreibung von elektrolythaltigen Mischungen baut auf der kubischen Zustandsgleichung von Peng und Robinson auf. Der Ansatz zur Beschreibung der Freien Energie besteht aus fünf Beiträgen:

$$A - A^0 = \Delta A^{IG} + \Delta A^{rep} + \Delta A^{att} + \Delta A^{DH} + \Delta A^{IWW} \tag{42}$$

A^0 ist die Freie Energie der reinen idealen Gase bei (T, p^0).

$$A^0(T,p^0) = \sum_{i=1}^{N_C} n_i a_i^{idGas}(T,p^0) \tag{43}$$

ΔA^{IG} berücksichtigt die Änderung der Freien Energie beim Mischen idealer Gase bei der Temperatur T und dem Volumen V, d. h. die Reduzierung des Drucks auf den Partialdruck $p_i = n_i \mathcal{R}T/V$:

$$\Delta A^{IG}(T,V,\vec{n}) = \mathcal{R}T \sum_{i=1}^{N_C} n_i \ln \frac{n_i \mathcal{R}T}{V p^0} \tag{44}$$

ΔA^{rep} beschreibt die Auswirkungen von Eigenvolumeneffekten. Er wird von der Peng-Robinson-Gleichung [109] übernommen.

$$\Delta A^{rep}(T,V,\vec{n}) = \mathcal{R}T \sum_{i=1}^{N_C} n_i \ln \frac{V}{V - b \cdot n_{ges}} \tag{45}$$

ΔA^{att} beschreibt die anziehenden Wechselwirkungen. Er wird ebenfalls aus der Zustandsgleichung von Peng und Robinson übernommen.

$$\Delta A^{att}(T,V,\vec{n}) = \frac{a \cdot n_{ges}}{2\sqrt{2}b} \ln \frac{V + b \cdot n_{ges} \cdot (1-\sqrt{2})}{V + b \cdot n_{ges} \cdot (1+\sqrt{2})} \tag{46}$$

Für das Kovolumen b und den Energieparameter a werden die bereits vorgestellten Mischungsregeln verwendet. Für Ionen wird sowohl das Kovolumen b als auch der Energieparameter a vernachlässigt, d. h. $b_{Ion} = a_{Ion} = 0$. Damit werden ohne die Terme ΔA^{DH} und ΔA^{IWW} Ionen nur in der Gesamtmolzahl bzw. in den Molenbrüchen berücksichtigt. D. h. die Anwesenheit der Ionen resultiert allein in einem Verdünnungseffekt. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Ionen werden die Beiträge ΔA^{DH} und ΔA^{IWW} eingeführt.

ΔA^{DH} ist ein modifizierter Debye-Hückel-Term. Er berücksichtigt die weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkungen.

$$\Delta A^{DH}(T,\vec{n}) = -n_{ges}\mathcal{R}T \frac{4A_x I_x}{\chi} \ln(1 + \chi\sqrt{I_x}) \tag{47}$$

Verwendet wird hier der von Pitzer [115, 116] modifizierte Debye-Hückel-Term, der von Pérez-Salado [111] auf Lösungsmittelgemische erweitert wurde. Bei dieser Erweiterung werden alle molekularen Komponenten als Lösungsmittel betrachtet. Die Ionenstärke I_x wird mit dem Molenbruch x_i und der Ladungszahl z_i berechnet.

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_C} x_i z_i^2 \tag{48}$$

Der empirische Parameter

$$\chi = \frac{2}{\sqrt{M^*}} \qquad M^* = \frac{1}{1000} \sum_{x=1}^{N_C} x_i^* M_i \tag{49}$$

mit x_i^* dem „elektrolytfreien“ Molenbruch wurde von Pitzer [116] übernommen, nur dass statt der Molmasse von Wasser die mittlere Molmasse des Lösungsmittelgemischs verwendet wird. Die Eigenschaften des Lösungsmittelgemischs werden durch den Debye-Hückel-Parameter A_x erfasst.

$$A_x = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_A}{v_{mix}^*} \right)^{1/2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_{mix} \cdot kT} \right)^{3/2} \tag{50}$$

wobei N_A die Avogadrozahl, e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum, ϵ_{mix} die relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemischs, und k die Boltzmannkonstante bedeuten. Das molare Volumen v_{mix}^* des Lösungsmittelgemischs wird durch das Kovolumen der molekularen Komponenten angenähert.

$$v_{mix}^* = \sum_{i=1}^{N_C} x_i^* \cdot b_i \tag{51}$$

Die relative Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelgemischs wird aus den Dielektrizitätskonstanten ϵ_i der Lösungsmittelkomponenten, gewichtet mit den Volumen- bzw. den Kovolumenanteilen, berechnet.

$$\epsilon_{mix} = \frac{1}{v_{mix}^*} \sum_{i=1}^{N_C} x_i^* \cdot b_i \cdot \epsilon_i \tag{52}$$

Ionische Wechselwirkungen zwischen einem Ion und einer molekularen Komponente bzw. zwischen zwei Ionen werden mit einem Margules-Ansatz mit binären und ternären Wechselwirkungsparametern erfasst,

$$\Delta A^{IWW}(T, \vec{n}) = \frac{\mathcal{R}T}{n_{ges}} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} n_i n_j B_{ij} + \frac{\mathcal{R}T}{n_{ges}^2} \sum_{i=1}^{N_C} \sum_{j=1}^{N_C} \sum_{k=1}^{N_C} n_i n_j n_k C_{ijk} \tag{53}$$

(wobei mindestens einer der Indizes i oder j bei B_{ij} bzw. i, j oder k bei C_{ijk} ein Ion kennzeichnen muss). Auch dieser Beitrag wurde in modifizierter Form vom G^E-Ansatz nach Pitzer [115] übernommen. Folgende Modifikationen wurden durchgeführt: Die Summation erfolgt über alle Spezies also auch über das bzw. die Lösungsmittel. Eine Ionenstärkeabhängigkeit des binären Parameters B_{ij} wird im Gegensatz zum Ansatz nach

Pitzer nicht berücksichtigt. Die binären und ternären Wechselwirkungsparameter werden als symmetrisch angenommen:

$$B_{ij} = B_{ji} \tag{54}$$

$$C_{ijk} = C_{jik} = C_{jki} = C_{ikj} = C_{kij} = C_{kji} \tag{55}$$

$$B_{ii} = C_{iii} = 0 \tag{56}$$

Für ein Gemisch bestehend aus einem Lösungmittel (LM) und einem (1:1)-Salz (MX) ergeben sich drei binäre und sieben ternäre Wechselwirkungsparameter, die z. B. an den osmotischen Koeffizienten angepasst werden können. Im Anhang A.1 wird für ein solches ternäres Gemisch gezeigt, dass die drei binären Parameter zu einem binären Parameter zusammengefasst werden können, so dass im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit folgende Vereinfachung getroffen wird:

$$B_{M,X} = 0 \quad B_{LM,M^+} = B_{LM,X^-} = B_{LM,MX} \tag{57}$$

d. h. es wird nur ein binärer „salzspezifischer“ Wechselwirkungsparameter berücksichtigt. Für die ternären Parameter wird im Anhang A.1 ebenfalls gezeigt, dass für ein (1:1)-Salz in einem Lösungsmittel bei Vernachlässigung der ternären Wechselwirkungsparameter zwischen Ionen

$$\begin{aligned} C_{M^+,M^+,M^+} &= C_{X^-,X^-,X^-} = 0 \\ C_{M^+,M^+,X^-} &= C_{M^+,X^-,X^-} = 0 \end{aligned} \tag{58}$$

die verbleibenden ternären Parameter zu zwei ternären Parameter zusammengefasst werden können, die ebenfalls „salzspezifisch“ sind:

$$\begin{aligned} C_{LM,LM,M^+} &= C_{LM,LM,X^-} = C_{LM,LM,MX} \\ C_{LM,M^+,X^-} &= C_{LM,M^+,M^+} = C_{LM,X^-,X^-} = C_{LM,MX,MX} \end{aligned} \tag{59}$$

Da die beiden Beiträge ΔA^{DH} und ΔA^{IWW} nicht vom Volumen abhängen, sondern nur von der Temperatur und der Zusammensetzung und damit keinen Beitrag zu Berechnung des Druckes liefern (vgl. Gleichung 15), handelt es sich bei der auf Elektrolyte erweiterten Zustandsgleichung von Peng und Robinson auch um eine kubische Zustandsgleichung, dies verringert den mathematischen Aufwand beim Lösen der Phasengleichgewichtsbedingungen.

Bei der Berechnung des chemischen Potentials bzw. der Fugazitätskoeffizienten muss beachtet werden, dass das chemische Potential ionischer Spezies nicht nach Gleichung (8) auf das reine ideale Gas normiert ist, sondern nach Henry normiert wird, d. h. bei unendlicher Verdünnung in dem Lösungsmittelgemisch bei Druck und Temperatur der Mischung.

$$\mu_i(T, p, \vec{x}) = \mu_{i,x}^{\infty}(T, p) + \mathcal{R}T \ln a_i \tag{60}$$

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit angenommen wird, dass einerseits Salze vollständig dissoziieren und andererseits sich in gasförmigen und überkritischen Phasen keine Ionen lösen können, wird das chemische Potential der Ionen zur Lösung der Phasengleichgewichtsbedingungen nicht benötigt. ΔA^{DH} und ΔA^{IWW} wirken sich dann nur auf das chemische Potential der ungeladenen Spezies aus.

2.4.3 Berechnungsmethoden zum Lösen der Phasengleichgewichtsbedingungen

Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Software baut auf Arbeiten von Wendland [161] und Bamberger [13] auf. Wendland entwickelte Programme zur Berechnung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in binären und ternären Systemen. Bamberger erweiterte diese Programme auf die Berechnung von Phasengleichgewichten in chemisch reagierenden Systemen. Mit dieser Software können Zweiphasengleichgewichte mit bis zu drei (pauschalen) Komponenten und einer beliebigen Anzahl chemischer Reaktionen des allgemeinen Typs:

$$\sum_{i=1}^{\infty} |\nu_{E_i}| \cdot E_i \rightleftharpoons |\nu_P| \cdot P \tag{61}$$

mit ν dem stöchometrischen Koeffizienten, E den Edukten und P den Produkten berechnet werden. Mit Gleichung (61) kann jedoch nur die Bildung von Assoziaten und Solvaten, die durch Wasserstoffbrückenbindungen enstehen können, beschrieben werden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Programme erweitert. Dabei wurden die Gleichungen für elektrolythaltige Systeme mit maximal drei pauschalen molekularen Komponenten und einem vollständig dissoziierten Elektrolyten in der flüssigen Phase eingearbeitet. Da in den Arbeiten von Wendland [161] und Bamberger [13] die Methode zur Lösung der Phasengleichgewichtsbedingungen ausführlich beschrieben wird, ist diese hier nur kurz erläutert.

Die Isofugazitätsbedingungen und Bedingungen für das chemische Gleichgewicht werden unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen simultan mit dem Newton-Raphson-Verfahren gelöst. Dazu wird aus den Phasengleichgewichtsbedingungen ein Satz von Zielfunktionen Z_k formuliert.

Führt man eine Referenzphase (Index j_{ref}) ein, so erhält man aus den Isofugazitätbedingungen (Gleichung 11) in einem System aus N_C Spezies, die sich auf N_P Phasen verteilen, $N_C(N_P-1)$ Zielfunktionen:

$$Z_k = \ln x_i^{(j)} - \ln x_i^{(j_{ref}(i,j))} + \ln \varphi_i^{(j)} - \ln \varphi_i^{(j_{ref}(i,j))} \stackrel{!}{=} 0 \tag{62}$$

$$\begin{aligned} \text{mit:} \quad k &= k(i,j) \stackrel{z.\,B.}{=} (i-1)\cdot(N_P-1)+j \\ i &= 1,2\ldots N_C \\ j &= 1,2\ldots N_P \qquad \text{und:} \quad j \neq j_{ref}(i,j) \end{aligned}$$

In einem System mit N_R chemischen Reaktionen erhält man aus den Bedingungen für das chemische Gleichgewicht (Gleichung 12) N_R zusätzliche Zielfunktionen:

$$Z_k = \ln K_r - \sum_{i=1}^{N_C} \nu_{i,r} \ln x_i^{(j_{ref}(i,j))} - \sum_{i=1}^{N_C} \nu_{i,r} \ln \varphi_i^{(j_{ref}(i,j))} - \sum_{i=1}^{N_C} \nu_{i,r} \cdot \ln \frac{p}{p^0} \stackrel{!}{=} 0 \tag{63}$$

$$\begin{aligned} \text{mit:} \quad k &= k(r) \stackrel{z.\,B.}{=} N_C \cdot (N_P-1) + r \\ r &= 1,2\ldots N_r \end{aligned}$$

Üblicherweise verwendet man für alle Spezies i in einer Phase j die selbe Referenzphase $j_{ref}(i,j) = j_{ref}(j)$ (z. B. $j_{ref}(1) = N_P$). Die Wahl der Referenzphase kann aber auch für verschiedene Spezies einer Phase unterschiedlich erfolgen.

Das Gleichungssystem wird mit Hilfe einer Taylor-Reihenentwicklung linearisiert, damit es mit dem Newton-Raphson-Verfahren gelöst werden kann.

$$\Delta Z_k = Z_k - Z_k^{alt} = \sum_{u=1}^{N_C N_P+2} \left(\frac{\partial Z_k}{\partial \alpha_u}\right)_{\substack{\alpha_l \\ l \neq u}} \Delta\alpha_u = -Z_k^{alt} \quad k = 1\ldots N_C(N_P-1) \tag{64}$$

Dabei entspricht α_u dem Lösungsvektor für die $N_C N_P + 2$ unbekannten Größen $(T, p, x_i^{(j)})$ und $\Delta\alpha_u$ der schrittweisen Verbesserung der Startwerte für die unbekannten Grössen $(\Delta T, \Delta p, \Delta x_i^{(j)})$. Zur Linearisierung des Gleichungssystems werden die ersten Ableitungen

der Zielfunktionen Z_k nach allen unbekannten Größen benötigt und damit auch die ersten Ableitungen der Fugazitätskoeffizienten.

Das Gleichungssystem (64) enthält $N_U = N_C N_P + 2$ Variable $\Delta\alpha_u$ aber nur $N_G = N_C(N_P - 1) + N_R$ Gleichungen. Das bedeutet, $N_C - N_R + 2$ Unbekannte müssen vorgegeben oder mit Nebenbedingungen, wie beispielsweise Stoffbilanzen (Gleichung 13), ersetzt werden. Mit den Nebenbedingungen werden üblicherweise weitere Zielfunktionen $B_l(\alpha_m)$ formuliert und gemeinsam mit den Zielfunktionen der Gleichgewichtsbedingungen $Z_k(\alpha_m)$ gelöst. Zweckmäßiger ist es, wie in der vorliegenden Arbeit praktiziert, mit Hilfe der Nebenbedingungen die Zahl der Variablen zu verringern. Dazu werden die Zielfunktionen für die N_B Nebenbedingungen $B_l(\alpha_m)$ analog zu Gleichung (64) linearisiert.

$$\Delta B_l = \sum_{m=1}^{N_U} \left(\frac{\partial B_l}{\partial \alpha_m} \right)_{\alpha_{l \neq m}} \Delta\alpha_m \stackrel{!}{=} 0 \quad l = 1, 2 \ldots N_B \tag{65}$$

Das Gleichungssystem (65) wird nach den zu eliminierenden Unbekannten α_m aufgelöst und diese dann in die Gleichung (64) eingesetzt.

In der folgenden Tabelle werden die jeweiligen Nebenbedingungen bzw. vorzugebenden Größen für die verschiedenen Systeme, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit behandelt wurden, angegeben.

Auf Erklärungen zur Berechnung von Phasengleichgewichtsdiagrammen, z. B. für binäre Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte, Siede- und Taulinie in p,x,y-Diagrammen, wird an dieser Stelle verzichtet und auf die Arbeiten von Wendland [161] und Bamberger [13] verwiesen.

Tabelle 2: Übersicht über Nebenbedingungen N_B bzw. vorgegebene Größen für verschiedene Systeme (mit LM: Lösungsmittel, Ass.: Berücksichtigung von Assoziaten, p^S: Dampfdruck, T^S: Siedetemperatur, VLE: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht, $\tilde{x}_i$: pauschale Komponente i, m_{Salz} bzw. $\tilde{m}_{Salz}$: Molalität des Salzes bezogen auf das Lösungsmittelgemisch)

System	berechnete Größen	Freiheitsgrade $\mathcal{F}$	N_B bzw. vorgegebene Größen
LM	p^S	1	T
	T^S	1	p
LM + Ass.	p^S	1	T
	T^S	1	p
LM + Salz	osmot. Koeff.	2	T, m_{Salz}
binär	VLE	2	T oder p, x_1
binär + Salz	VLE	3	T oder p, x_1, m_{Salz}
binär + Ass.	VLE	2	T oder p, $\tilde{x}_1$
binär + Ass. + Salz	VLE	3	T oder p, $\tilde{x}_1$, $\tilde{m}_{Salz}$
ternär	VLE	3	T, p, $\frac{x_{H_2O}}{x_{org.LM}}$
	Löslichkeitsdruck	3	T, x_1, x_2
ternär + Salz	VLE	4	T, p, $\frac{x_{H_2O}}{x_{org.LM}}$, m_{Salz}
	Löslichkeitsdruck	4	T, x_1, x_2, m_{Salz}
ternär + Ass.	VLE	3	T, p, $\frac{\tilde{x}_{H_2O}}{\tilde{x}_{org.LM}}$
ternär + Ass. + Salz	VLE	4	T, p, $\frac{\tilde{x}_{H_2O}}{\tilde{x}_{org.LM}}$, $\tilde{m}_{Salz}$

3 Experimentelle Untersuchungen von Hochdruckphasengleichgewichten

3.1 Überblick über die experimentellen Untersuchungen

In der vorliegenden Arbeit wurden Hochdruckphasengleichgewichte des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure und der beiden quaternären Systeme Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bzw. Natriumacetat untersucht. Für das ternäre salzfreie System wurden die experimentellen Untersuchungen mit einer statischen Apparatur, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu aufgebaut wurde, im Temperaturbereich von 313 bis 343 K und im Druckbereich von 10 bis 29 MPa durchgeführt. Die experimentellen Arbeiten zu den salzhaltigen Systemen sollten ursprünglich ebenfalls mit der statischen Apparatur durchgeführt werden, aber aufgrund einiger Probleme (vgl. Kap. 3.2.1) musste für diese beiden Systeme auf eine nach dem dynamischen Prinzip arbeitende Anlage, die schon in den Arbeiten von Bamberger [13] und Walther [159] verwendet wurde, zurückgegriffen werden. Der Druck- bzw. Temperaturbereich beträgt dabei zwischen 6 und 16 MPa bzw. 313 und 353 K. Weitere Einzelheiten zu den beiden verwendeten Apparaturen und die Ergebnisse der Phasengleichgewichtsuntersuchungen werden in den folgenden Kapiteln erläutert.

Ausgewählt wurde das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure als Beispiel eines Gemischs aus einem überkritischen Fluid und einem in wässriger Lösung vorliegenden organischen Wertstoff. Für technische Anwendungen der Hochdruckextraktion – von Wertstoffen aus wässrigen Lösungen – sind solche Informationen notwendig. In der Literatur liegen dazu bisher kaum experimentelle und theoretische Untersuchungen vor. Essigsäure wurde als Modellkomponente gewählt, weil sie stark polar ist, als Reinstoff überwiegend in assozierter Form vorliegt und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar ist.

Hauptteil der experimentellen Arbeiten war die Untersuchung des Einflusses von Salzen auf die Phasengleichgewichte des Systems Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure. Ausgewählt wurden Natriumchlorid als Beispiel für ein Salz einer anorganischen Säure und Natriumacetat als Beispiel für ein Salz einer organischen Säure. Bisher liegen für solche quaternären Systeme keine experimentellen Untersuchungen über die Verteilung der or-

ganischen Komponente auf die wässrige und überkritische kohlendioxidreiche Phase vor.

3.2 Untersuchungen mit der statischen Apparatur

3.2.1 Aufbau der statischen Apparatur und Versuchsdurchführung

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit neu aufgebaute Versuchsanlage zur Messung von Hochdruckphasengleichgewichten für Systeme Kohlendioxid + Wasser + organisches Lösungmittel basiert auf der von Wendland [161] verwendeten und von Adrian [4] modifizierten Messmethode zur Untersuchung von Hochdruckmehrphasengleichgewichten. Das Messprinzip verbindet die Vorteile der statisch-analytischen Methode mit denen der Zirkulationsmethode. Die Vermischung der Komponenten und die Gleichgewichtseinstellung erfolgen ausschließlich statisch durch intensives Rühren. Zur Analyse werden die beiden Phasen mittels HPLC-Pumpen durch externe Probenahmekreisläufe gepumpt. Aus den Kreisläufen werden mit Hilfe von Probenahmeventilen kleine Mengen direkt in die beheizte Trägergasleitung eines Gaschromatographen (GC) injiziert und jeweils eine der beiden Phasen mit dem Biegeschwinger zur Bestimmung der Dichte verbunden. Mit der Versuchsanlage können Zweiphasengleichgewichte sowohl ternärer als auch binärer (z. B. Kohlendioxid + Lösungsmittel) Systeme bei Drücken bis ca. 30 MPa im Temperaturbereich von 303 bis 343 K untersucht werden.

Die Abbildung 15 zeigt ein Schema der Versuchsanlage, wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit nur einer der beiden Probenahmekreisläufe dargestellt ist. Die Anlage besteht aus drei Teilen: Befülleinrichtungen, Hochdrucksichtzelle innerhalb des Thermostatenbades und Analyseeinrichtungen. Zur Befüllung der Anlage mit den flüssigen Komponenten Wasser und organisches Lösungsmittel werden zwei Handspindelpressen (Eigenbau) verwendet. Flüssiges Kohlendioxid wird aus einer Gasflasche mit Steigrohr entnommen, durch einen Einlaufkühler auf ca. 0 ^{0}C abgekühlt und über eine Flüssigkeitspumpe (Typ EKM1V; Fa. Lewa, Leonberg) der Zelle bei erhöhtem Druck zugeführt.

Hauptbestandteil der Anlage ist die über einen Doppelmantel thermostatisierte zylindrische Hochdrucksichtzelle mit einem Volumen von ca. 30 cm^3. Sie ist aus Edelstahl (Werkstoffnr. 1.4571) gefertigt und mit zwei Saphirfenstern versehen. Die Abbildung 16 zeigt einen Schnitt durch die Hochdrucksichtzelle. Die Zelle besitzt sechs Anschlüsse, jeweils zwei für die beiden Probennahmekreisläufe, bestehend aus 1/16”-Edelstahllei-

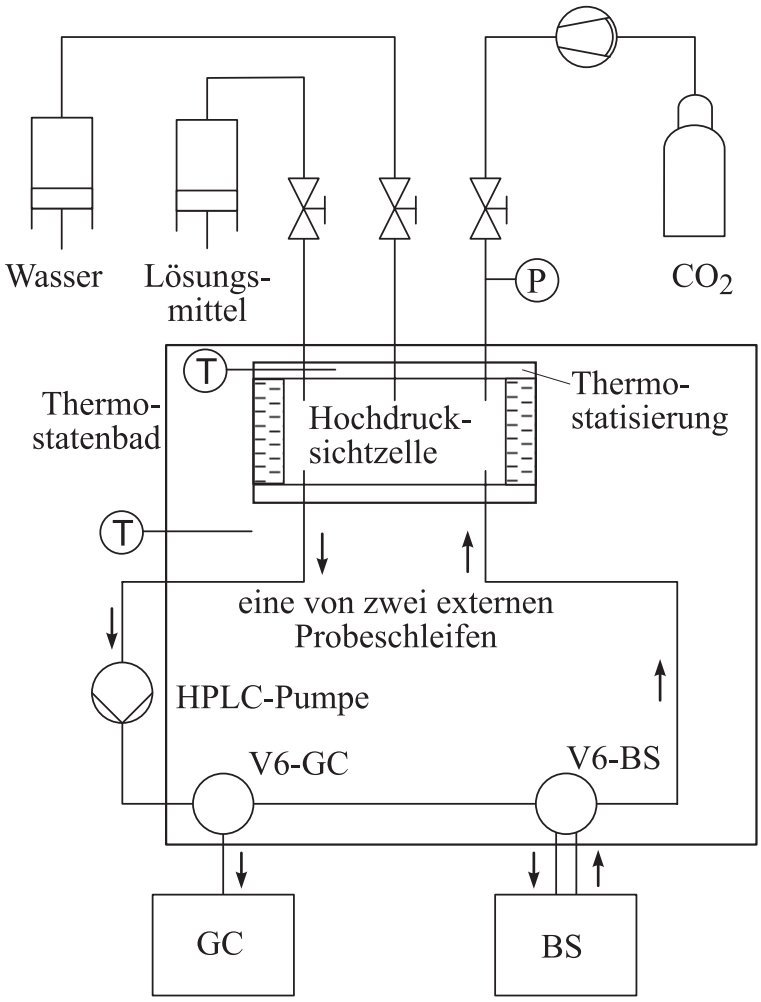

Abbildung 15: Schema der statischen Versuchsanlage: BS Biegeschwinger, GC Gaschromatograph, P Druckaufnehmer, T Temperaturmessstelle, V6-BS Biegeschwingerventil, V6-GC Probenahmeventil

tungen (Amerikanische Werkstoffnr. 316, Innendurchmesser 0.02") und zwei Anschlüssen für 1/8"-Edelstahlleitungen – einer für die Gasbefüllung, der Zweite wird zur Kalibrierung des Gaschromatographen benötigt.

Zur Thermostatisierung werden zwei Kryostate (Typ RK20, Fa. Lauda, Lauda) eingesetzt, einer für die Thermostatisierung der Zelle und des Biegeschwingers, der andere für die Beheizung des Bades, das die Hochdrucksichtzelle umgibt (vgl. Abb. 15). Der Probekreislauf für die wasserreiche Phase befindet sich weitgehend innerhalb dieses Bades, dessen Temperatur ca. 2 K unter der Temperatur der Hochdrucksichtzelle liegt. Der Probekreislauf für die kohlendoxidreiche Phase wird – hinter der HPLC-Pumpe – durch einen elektrischen Heizleiter überhitzt. Durch diese beiden Maßnahmen soll verhindert werden, dass in den Kreisläufen Kohlendioxid ausgast bzw. Wasser (in der kohlendioxidreichen

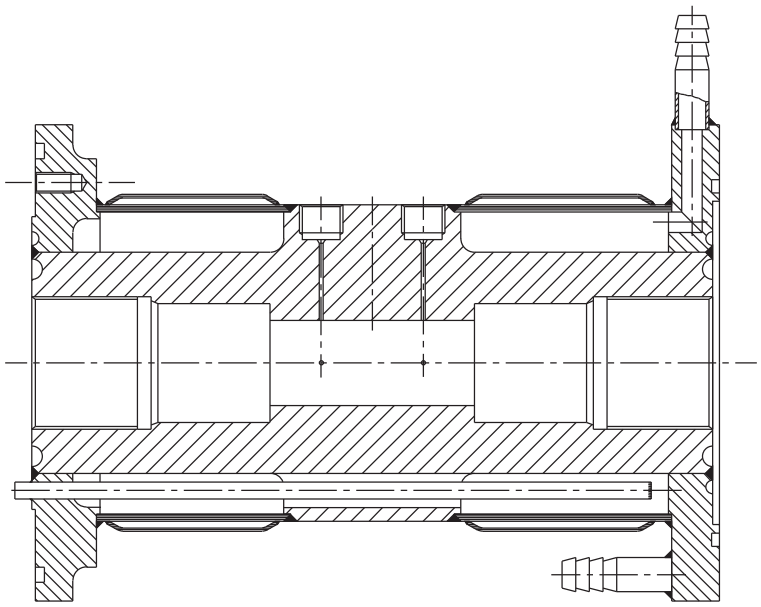

Abbildung 16: Hochdrucksichtzelle mit Doppelmantel

Phase) kondensiert.

Zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts wird der Zelleninhalt mit einem Magnetrührer intensiv durchmischt. Durch mehrmaliges Stoppen des Rührers und anschließendes Umpumpen der Phasen wird gewährleistet, dass auch die externen Pumpenkreisläufe mit den im Gleichgewicht stehenden Phasen gefüllt sind. Nach der Einstellung des Gleichgewichts wird der Magnetrührer endgültig gestoppt, damit sich die Phasen trennen und aufklaren. Zur Probenahme wird mit Hilfe der beiden HPLC-Pumpen (Typ B100-S-2, Fa. Eldex, San Carlos, California, USA) kontinuierlich ein kleiner Volumenstrom (< 1 ml/min) der beiden zu analysierenden Phasen umgepumpt. Die Phasen passieren dabei zwei Schaltventile (Fa. VICI Valco, Schenkon, Schweiz): ein 6-Wege-Probenahmeventil (V6-GC) (Typ CI6W 1.0/1.0), mit dem Proben von ca. 1 μl in die beheizte Trägergasleitung des Gaschromatographen injiziert werden, ein weiteres Sechswegeventil (V6-BS) (Typ C6W), mit dem einer der beiden Kreisläufe mit dem Biegeschwinger (Typ DMA512P, Fa. Paar Physica, Graz, Österreich) verbunden wird.

Die Proben für die gaschromatographische Analyse gelangen über die heliumgespülte, beheizte Trägergasleitung auf eine gepackte Säule (PoropakQ, mesh 80/100, Länge 1500 mm, 1/8" Fa. Hewlett-Packard, Waldbronn) eines Gaschromatographen (GC) (Typ HP 5890 Serie II mit Integrator HP 3396A, Fa. Hewlett-Packard, Waldbronn), der mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet ist.

Mit dieser Anlage sollten neben dem ternären System auch die quaternären salzhaltigen Systeme untersucht werden. Hierzu wurde die Anlage um ein drittes Probenahmeventil ergänzt. Über dieses Ventil wurde eine Ionenchromatographieanlage mit der Apparatur verbunden, um beide Phasen auf Ionen analysieren zu können. Die Ionenchromatographieanlage besteht aus einer isokratischen Pumpe (Typ P1000, Fa. Spectra Physics, San Jose, USA) zur Förderung des Eluenten, einem Säulenofen (Modularer HPLC-Ofen, Fa. Knauer, Berlin), einem Leitfähigkeitsdektor (Typ DD-6A, Fa. Shimadzu, Japan) und einem Integrator (Typ 3390A, Fa. Hewlett-Packard, Waldbronn) zur Auswertung der Chromatogramme. Da der verwendete Leitfähigkeitsdetektor nicht druckstabil ist[4], gaste Kohlendioxid in der Trennsäule aus und es konnten keine reproduzierbaren Chromatogramme für die kohlendioxidreiche Phase aufgenommen werden. Dieses Problem wurde durch eine externe Probeentnahme und spätere Offline-Analyse mittels eines Ionenchromatographen[5] umgangen. Dabei zeigte sich, dass die Ionenkonzentration in der überkritischen Phase unterhalb der Nachweisgrenze lag. Wesentlich größere Probleme ergaben sich bei der gaschromatographischen Analyse des salzhaltigen Systems. Da die entnommenen Proben zur Analyse vollständig verdampft werden müssen (dies geschieht teilweise schon in dem Probenahmeventil V6-GC), bildeten sich Salzkristalle im Ventil. Beim Umschalten des Ventils wurde die Dichtfläche des Rotors durch die Salzkristalle beschädigt und das Probenahmeventil war schon nach sehr wenigen Messungen unbrauchbar. Aus diesem Grund wurden die Untersuchungen an den salzhaltigen Systemen mit der statischen Apparatur abgebrochen und mit einer nach dem dynamischen Prinzip arbeitende Apparatur fortgesetzt (vgl. Kap. 3.3).

3.2.2 Auswertung der Versuchsergebnisse

Bei der Untersuchung von Hochdruckphasengleichgewichten wird die Temperatur aufgeprägt. Durch Vorgabe der Zellenfüllung (Feed) wird das gewünschte Phasengleichgewicht eingestellt. Bestimmt werden neben der Temperatur und dem Druck, die Zusammensetzung und die Dichte der beiden koexistierenden Phasen.

[4] Alle angefragten Hersteller von Leitfähigkeitsdetektoren hatten keinen druckstabilen Detektor im Angebot.

[5] Zur Offline-Analyse der Proben wurde die von Schunk [135] verwendete Anlage und Methode benutzt.

3.2.2.1 Temperaturmessung

Die Versuchstemperatur wird an zwei Stellen mit Hilfe von Platin-Widerstandsthermometern in Vierleiterschaltung (Typ Pt 100, Fa. Heraeus, Hanau) gemessen. Ein Thermometer ist im Doppelmantel der Hochdrucksichtzelle und das andere im Thermostatenbad eingebaut. Der elektrische Widerstand wird mit einer Messbrücke (Typ f26, Fa. Automatic Systems Laboratories, Leighton Buzzard, Großbritannien) bestimmt. Die Widerstandsthermometer werden mit einem gemäß der IPTS 68 von der Physikalisch-Technischen-Bundesanstalt in Braunschweig geeichten Referenzthermometer PT 25 (Typ 162 CE, Fa. Rosemount, Minneapolis, Minnesota, USA) kalibriert. Unter Berücksichtigung der geringen Temperaturschwankungen, die sich während der Messung ergaben, wird die maximale Unsicherheit bei der Ermittlung der Versuchstemperatur auf $\pm$ 0.05 K abgeschätzt.

3.2.2.2 Druckmessung

Der Versuchsdruck wird als Summe aus dem Überdruck in der Gleichgewichtszelle und dem Umgebungsdruck berechnet. Der Überdruck wird mit einem elektronischen Druckaufnehmer (Typ 891.10.501, 0-40 MPa, Fa. WIKA, Klingenberg/Main) gemessen. Aufgrund von Korrosionsschäden an der Membran des Druckaufnehmers wurde dieser im Laufe der Messungen gegen einen Druckaufnehmer gleichen Typs mit einem Membrandruckmittler aus Titan (Typ 990.34, Fa. WIKA, Klingenberg/Main) ausgetauscht. Der Druckaufnehmer ist an der Gasbefüllungsleitung kurz vor Eintritt in die Zelle angeordnet. Der Umgebungsdruck wird mit einem Quecksilberbarometer (Typ 604, Fa. Lambrecht, Göttingen) bestimmt. Zu Kontrollzwecken ist hinter der Flüssigkeitspumpe sowie an den Handspindelpressen jeweils ein Manometer (Typ 212.20, Kl. 1.0, 0-40 MPa, Fa. WIKA, Klingenberg/Main) eingebaut. Der elektronische Druckaufnehmer wurde mit Hilfe einer Präzisionsdruckwaage (Typ 5200 S, Fa. Desgranges et Hout, Aubervilliers, Frankreich) kalibriert. Die Messunsicherheit aufgrund von Hysterese und Nichtlinearität beträgt maximal $\pm$ 2 kPa. Zusammen mit der Temperaturdrift des Druckaufnehmers und den Druckschwankungen in der Messzelle aufgrund von Temperaturschwankungen ergibt sich eine maximale Unsicherheit der Druckmessung von $\pm$ 15 kPa. Der Fehler bei der Messung des Umgebungsdrucks ist demgegenüber vernachlässigbar klein.

3.2.2.3 Gaschromatographische Analyse

Mit Hilfe des Gaschromatographen wird die Konzentration der flüchtigen Komponenten einer Probe bestimmt. Mit Hilfe eines 6-Wege-Probenahmeventils werden dazu Proben von ca. 1 μl in die beheizte Trägergasleitung injiziert und durch einen vorgeheizten Heliumstrom zur Trennsäule transportiert. Damit die flüssigen Komponenten der Probe ausreichend schnell verdampfen, wird die Trägergasleitung bis zum Eintritt in den GC-Säulenofen mit Hilfe von elektrischen Heizleitern (Typ SP, Fa. Heraeus, Wittmann, Heidelberg) auf mindestens 400 K erhitzt. Einzelheiten zur Durchführung der GC-Analyse (Temperaturprogramm des Säulenofens, Integrationsprogramm etc.) sind im Anhang B.2.1.1 zusammengestellt.

Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wurden ternäre Mischungen aus den zu analysierenden Komponenten in die Hochdrucksichtzelle eingewogen. Das Kalibrierverfahren wird ausführlich im Anhang B.2.1.2 erläutert.

Die Bestimmung der Molenbrüche x_i der einzelnen Komponenten i einer Probe erfolgt entsprechend Gleichung (66) (vgl. auch Anhang B.2.1.3). Dabei werden die Peakflächen A_i vom Integrator des Gaschromatographen ausgewertet, die binären Proportionalitätsfaktoren α_{ij} werden durch Kalibrierung ermittelt.

$$x_i = \left(1 + \sum_{j \neq i} \alpha_{ij} \frac{A_j}{A_i}\right)^{-1} \tag{66}$$

Die Unsicherheit in der Bestimmung der Zusammensetzung resultiert einerseits aus der Abweichung zwischen den Ergebnissen von Wiederholungsmessungen und andererseits aus der Unsicherheit bei der Kalibrierung selbst, wobei letztere deutlich überwiegen. Die binären Faktoren α_{ij} können mit einer maximalen Unsicherheit von $\pm$ 6 % ermittelt werden. Die Fehler werden durch 5 bis 8 Wiederholungsmessungen und entsprechende Mittelwertbildung verringert. Die relative Standardabweichung der Molenbrüche der einzelnen Komponenten liegt i.d.R. unter 2 %. Im Vergleich dazu ergibt sich aus einer Fehlerrechnung eine relative Unsicherheit von ca. 7 %. Für eine Komponente, die in einer Phase nur in geringen Mengen vorliegt, ist die Angabe des absoluten Fehlers für die Konzentrationsbestimmung zweckmäßig. Dieser maximale absolute Fehler beträgt ca. 0.003 mol/mol.

3.2.2.4 Dichtemessung

Die Dichte einer Phase wird mit Hilfe eines Biegeschwingers bestimmt. Dazu wird mit Hilfe eines 6-Wege-Schaltventils jeweils einer der beiden externen Pumpenkreisläufe mit dem Biegeschwinger verbunden. Durch kontinuierliches Umpumpen wird das U-Rohr des Biegeschwingers mit der zu analysierenden Phase befüllt. Während der eigentlichen Dichtemessung werden die HPLC-Pumpen abgeschaltet, damit die Pulsation die Eigenschwingung des U-Rohrs nicht verfälscht. Um zu gewährleisten, dass die Temperatur des Messkopfs im Biegeschwinger und die der Hochdrucksichtzelle identisch sind, wird nur ein einziger Kryostat zur Thermostatisierung beider Anlagenteile verwendet. Die Dichte ρ der Phase wird aus der Schwingungsdauer τ des U-Rohres mit Hilfe einer von Kratky et al. [70] angegebenen Beziehung berechnet:

$$\rho = \frac{1}{A}(\tau^2 - B) \tag{67}$$

Die Konstanten A und B wurden durch Kalibrierung mit reinem Wasser und reinem Aceton bestimmt. Die Kalibrierung wurde ausführlich von Wendland [161] beschrieben.

Die Dichte der zur Kalibrierung verwendeten reinen Flüssigkeiten ist bekannt ($\pm$ 0.5 g/dm^3) und die Reproduzierbarkeit der Messwerte bei der Kalibrierung liegt innerhalb der Ablesegenauigkeit des Dichtemessgeräts ($\pm$ 0.03 g/dm^3). Der gesamte Fehler der Dichtemessung ist in der Regel kleiner als $\pm$ 2 g/dm^3. Bei der Untersuchung gasförmiger Phasen mit Dichten kleiner als 500 g/dm^3 besteht die Gefahr, dass Flüssigkeitströpfchen im U-Rohr des Biegeschwingers von vorausgegangenen Messungen zurückbleiben und das Ergebnis verfälschen. Bei der Durchführung der Dichtemessung musste zunächst die Dichte der „leichteren“ kohlendioxidreichen Phase bestimmt werden. Im umgekehrten Fall war es nicht möglich, durch Umpumpen die „schwerere“ Phase in kurzer Zeit vollständig aus dem U-Rohr des Biegeschwingers zu spülen.

3.2.3 Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen für das System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure

Hochdruckphasengleichgewichte (mit zwei koexistierenden Phasen) des ternären salzfreien System bestehend aus Kohlendioxid, Wasser und Essigsäure wurden mit der statischen Versuchsanlage bei 313, 333 und 343 K im Druckbereich von 10 bis 29 MPa untersucht. Insgesamt wurden 82 Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in den Tabellen D 1 bis D 3

im Anhang D.1 zusammengestellt sind. Im Regelfall wurden für jede Druck-Temperatur-Kombination mindestens vier Messungen mit unterschiedlichen Mengenverhältnissen von Essigsäure und Wasser im Feed durchgeführt. Hierbei wurde ausgehend von einem Verhältnis der Molzahlen von Essigsäure zu Wasser von ca. 1:2 der Anteil der Essigsäure im Feed schrittweise bis in die Nähe des kritischen Punktes der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke bzw. bis nahe an das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des binären Randsystems Kohlendioxid + Essigsäure erhöht. Üblicherweise wurden bis zu 8 Proben aus jeder Phase entnommen. Bei den Messungen mit dem höchsten Druck (29 MPa) musste die Anzahl auf maximal fünf Proben reduziert werden, da ansonsten (trotz des sehr kleinen Probevolumen von ca. 1 μl) der Druckabfall in der Zelle zu groß wurde (d. h. ca. 0.3 MPa überschritt).

Der Kohlendioxidgehalt der wässrigen Phase konnte mit einer mittleren relativen Genauigkeit von 7.6 % bestimmt werden, für den Molenbruch von Wasser und Essigsäure in dieser Phase ergab sich ein mittlerer relativer Fehler von 4.6 % bzw. 6.4 %. Bei der kohlendioxidreichen Phase muss unterschieden werden, ob es sich um eine Gasphase mit geringer Dichte, und damit sehr kleinen Molanteilen von Wasser und Essigsäure, oder um eine überkritische Phase mit einem deutlich höheren Lösungsvermögen für Essigsäure handelt. Bei einer Gasphase beträgt der mittlere relative Fehler für den Wassergehalt bis zu 25 %, bei einer überkritischen Phase ca. 20 %. Primäre Ursache für diese relativ großen Unsicherheiten ist der sehr kleine Wassergehalt der kohlendioxidreichen Phase, der teilweise nur geringfügig über der Messgenauigkeit liegt. Die entsprechenden Unsicherheiten in der Bestimmung des Essigsäuregehalts liegen bei 12 % (für eine gasförmige Phase) bzw. 9.5 % (für eine überkritische Phase).

Mit Ausnahme der Druck-Temperatur-Kombinationen 333 K und 10 MPa bzw. 343 K und 10 MPa, bei denen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte des ternären Systems und somit auch des binären Randsystems Kohlendioxid + Essigsäure vorliegen, handelt es sich bei den anderen vermessenen Hochdruckphasengleichgewichten um Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte, bei denen das Zweiphasengebiet von einer geschlossenen Binodalkurve umgeben ist (vgl. Abb. 9). Da Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im Kapitel 3.3.5 noch beschrieben werden, wird zunächst die Diskussion auf die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte beschränkt. In der Abbildung 17 sind für 333 K und 15 MPa die Messergebnisse dargestellt. Neben den mit der statischen Apparatur ermittelten Messwerten, liegen sowohl Ergebnisse vor, die mit der dynamischen Apparatur ermittelt wurden (Bamberger [13]) als

auch Literaturangaben (Panagiotopoulos et al. [107]). In diesem System ist die Essigsäurekonzentration in der kohlendioxidreichen Phase geringer als in der wässrigen Phase. Mit Annäherung an den kritischen Punkt nimmt die Steigung der Konoden zu, d. h. die Verteilung der Essigsäure auf die beiden koexistierenden Phasen verschiebt sich weiter in Richtung wässrige Phase.

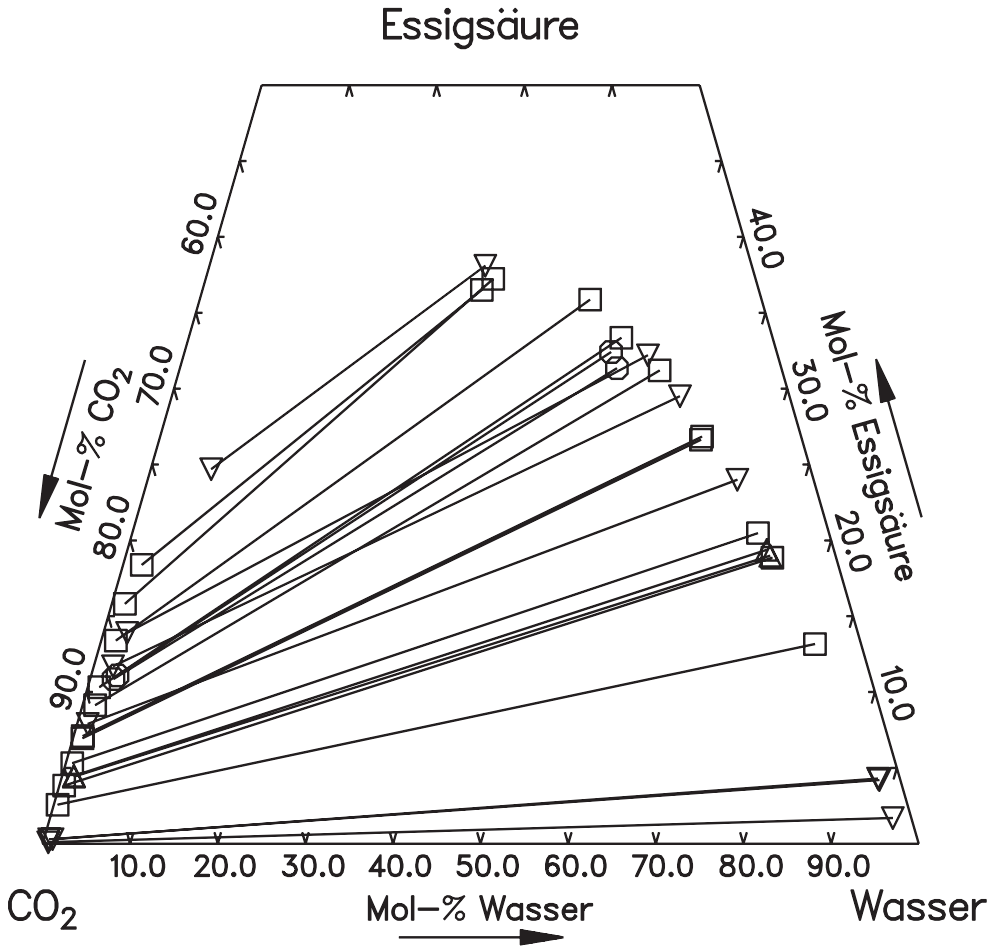

Abbildung 17: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K und 15 MPa: □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; ○ vorliegende Arbeit, dyn. Apparatur 14 MPa; △ Bamberger [13]; ▽ Panagiotopoulos et al. [107] (14.8 - 15.1 MPa)

Die mit der statischen Apparatur ermittelte Zusammensetzung der flüssigen Phase stimmt bis zu Essigsäuregehalten von 30 mol-% sowohl mit den Angaben von Bamberger [13], der mit der dynamischen Apparatur gearbeitet hat, als auch mit den Angaben von Panagiotopoulos et al. [107] sehr gut überein. Die Abweichungen in den Konzentrationen sind geringer als die experimentellen Unsicherheiten. Berücksichtigt man die größeren Unsicherheiten bei der Bestimmung des Kohlendioxidanteils in der flüssigen Phase bei höheren Essigsäuregehalten, so liegen in diesem Konzentrationsbereich die Differenzen nur

geringfügig über den experimentellen Unsicherheiten. In der kohlendioxidreichen Phase stimmen die in der vorliegenden Arbeit bestimmten Essigsäurekonzentrationen gut mit den Angaben von Bamberger überein. Sie weichen jedoch deutlich von den Angaben von Panagiotopoulos et al. ab. Wie bereits von Bamberger festgestellt wurde, sind die Messwerte von Panagiotopoulos et al. nicht konsistent und die für unterschiedliche Drücke erhaltenen Konoden schneiden sich. Die Abbildung 17 zeigt auch die experimentellen Schwierigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes. Geringe Änderungen z. B. im Druck bewirken sowohl große Dichteänderungen als auch große Änderungen in der Zusammensetzung. Darüber hinaus verschwindet die Dichtedifferenz mit Annäherung an den kritischen Punkt und eine Phasentrennung wird immer schwieriger. Eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung am kritischen Punkt ist nicht möglich.

Zur beispielhaften Darstellung des Einflusses des Drucks auf das Phasengleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure sind in der Abbildung 18 die Messwerte für 20 MPa mit den Messwerten für 29 MPa (333 K) verglichen. Für beide Drücke liegt ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht vor. In der wasserreichen Phase nimmt mit steigendem Druck der Kohlendioxidgehalt etwas zu, wodurch das Zweiphasengebiet mit steigendem Druck kleiner wird. Die Zusammensetzung der kohlendioxidreichen Phase verändert sich im Rahmen der Messgenauigkeit durch die Druckerhöhung von 20 auf 29 MPa nicht. Für die beiden anderen untersuchten Temperaturen (313 und 343 K) ergeben sich ähnlich Ergebnisse, wobei festzustellen ist, dass bei konstantem Druck mit steigender Temperatur die Löslichkeit von Essigsäure in der kohlendioxidreichen Phase abnimmt. Ursache hierfür ist, dass mit steigender Temperatur der kritische Punkt des binären Randsystems Kohlendioxid + Essigsäure zu höheren Drücken verschoben wird und im ternären System der Übergang vom Dampf-Flüssigkeits- zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht ebenfalls erst bei höheren Drücken stattfindet.

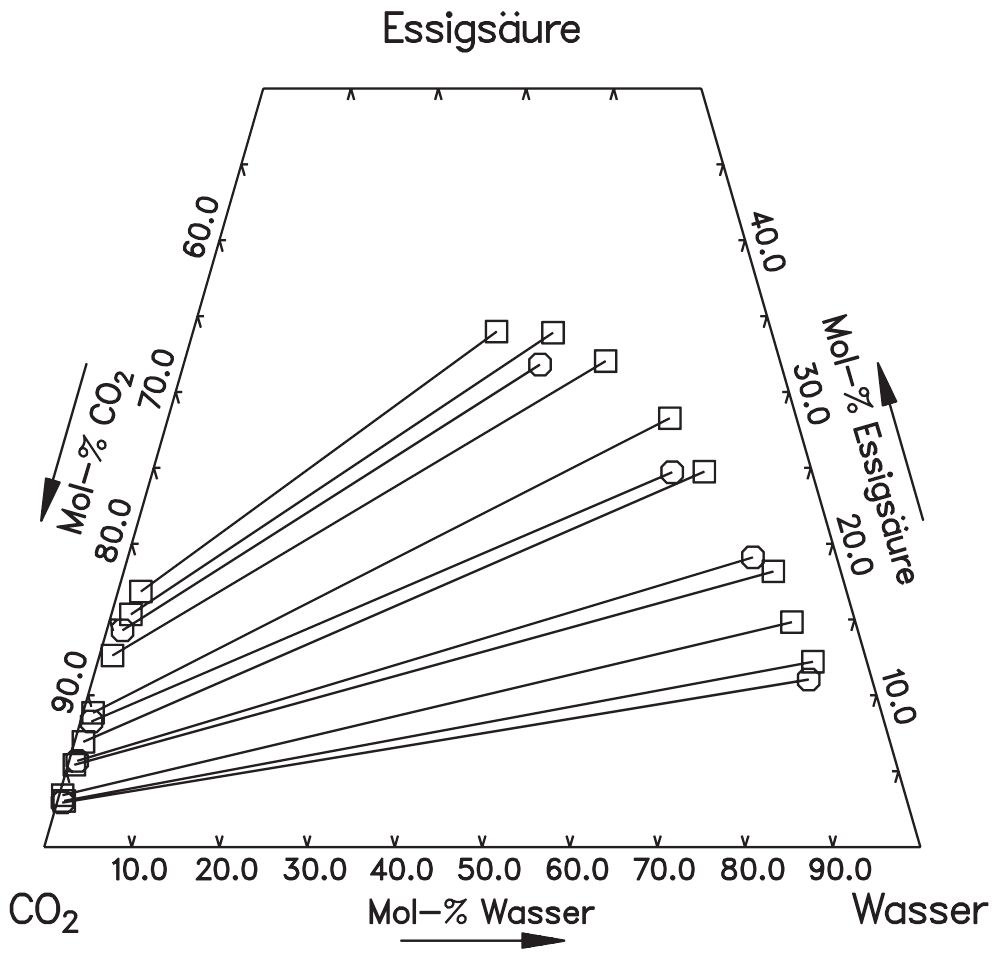

Abbildung 18: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K: □ vorliegende Arbeit (20 MPa) ◯ vorliegende Arbeit (29 MPa)

Die experimentellen Ergebnisse für die Dichten der beiden Phasen bei 333 K sind in der Abbildung 19 in Abhängigkeit vom Wasser- bzw. vom Essigsäuregehalt dargestellt. Für die wasserreiche flüssige Phase liegt eine sehr geringe Druckabhängigkeit vor. Auffällig ist, dass bei einer Isobaren/Isothermen die Dichte mit abnehmendem Wassergehalt ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum lässt sich durch die Änderung in der Essigsäurekonzentration (und die um ca. 50 kg/m^3 höhere Dichte der Essigsäure gegenüber der Dichte des Wassers) erklären. Mit abnehmendem Wassergehalt und Annäherung an den kritischen Punkt des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts nimmt die Dichte sehr stark ab und nähert sich der Dichte der kohlendioxidreichen Phase an.

In der kohlendioxidreichen Phase wird eine deutliche Druckabhängigkeit beobachtet. Mit zunehmendem Essigsäuregehalt steigt die Dichte über einen größeren Bereich zunächst nahezu linear und bei Annäherung an den kritischen Punkt stärker an.

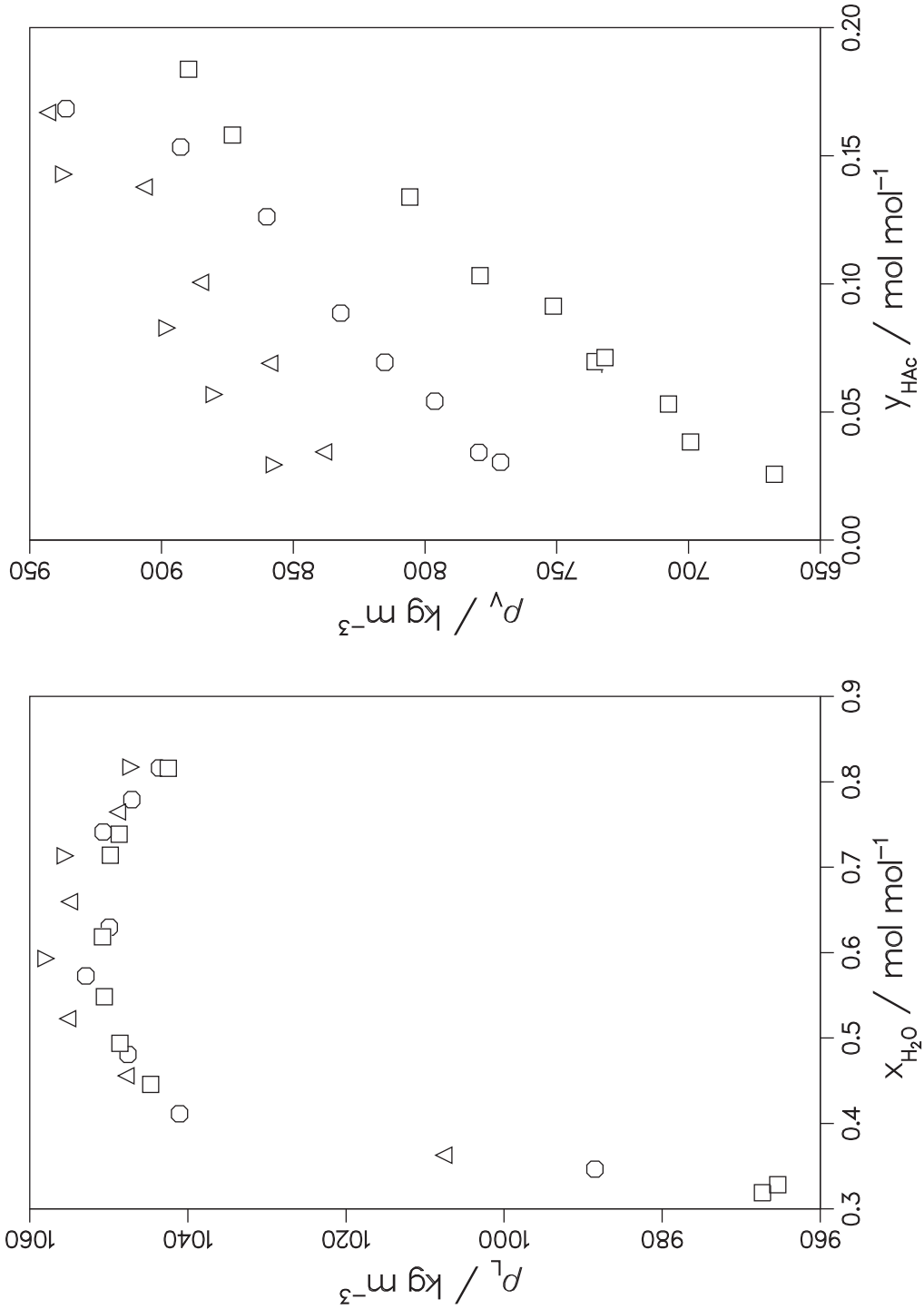

Abbildung 19: Dichte ρ_L der wasserreichen Phase in Abhängigkeit vom Wassergehalt und Dichte ρ_V der kohlendioxidreichen Phase in Abhängigkeit vom Essigsäuregehalt der koexistierenden Phasen im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K: □ 15 MPa; ○ 20 MPa; △ 25 MPa; ▽ 29 MPa

3.3 Untersuchungen mit der dynamischen Apparatur

3.3.1 Aufbau der dynamischen Apparatur

Die experimentellen Untersuchungen für die salzhaltigen Systeme erfolgten mit einer Versuchsanlage, die nach der kontinuierlichen Durchflussmethode arbeitet. Die Anlage wurde von Walther [159] aufgebaut. Die Versuchsanlage ist für Drücke bis maximal 22 MPa und Temperaturen von ca. 280 bis 423 K ausgelegt. Die Abbildung 20 zeigt ein Schema der Versuchsanlage.

Flüssiges Kohlendioxid wird einer Druckflasche mit Steigrohr (a) entnommen. Der Druck in der Flasche entspricht dem Dampfdruck (6.4 MPa bei 25 ^{0}C). Zur Durchführung von Experimenten bei höherem Druck steht eine Kolbenmembranpumpe (f; Typ EKM1V, Fa. Lewa, Leonberg, max. Arbeitsdruck 32 MPa) zur Verfügung, mit der flüssiges Kohlendioxid nach Passieren eines Sintermetallfilters (e; Typ 6322G6Y/MM, Fa. Hoke, Frankfurt/Main) auf Versuchsdruck gefördert wird. Um das Vorlegen von flüssigem Kohlendioxid beim Eintritt in den Pumpenkopf sicherzustellen, wird Kohlendioxid unmittelbar nach der Entnahme aus der Druckflasche mit einem Rohrwendelwärmeübertrager (d) gekühlt, zusätzlich wird der Pumpenkopf auf ca. -10 ^{0}C abgekühlt.

Der flüssige Versuchsstoff – Essigsäure, Wasser und darin gelöstes Salz – wird in einem Glasbehälter (b) vorgelegt und ebenfalls über ein Filter (e) und eine Membranpumpe (f; Typ FCM1C, Fa. Lewa, Leonberg, max. Arbeitsdruck 38 MPa), jedoch ohne Vorkühlung, zugeführt.

Der Vorratsbehälter für den Versuchsstoff wird an der Zulauföffnung mit einer Packung aus Kieselgel versehen, um die Absorption von Wassserdampf aus der Umgebungsluft zu verhindern und so stets eine definierte Zusammensetzung des Zulaufgemischs zu gewährleisten.

Auf der Druckseite werden die beiden Stoffströme (Kohlendioxid und Versuchsstoff) zusammengeführt, wobei in der Leitung für Kohlendioxid vor dem Vermischen der beiden Ströme ein Rückschlagventil (g; Typ SS-CHS6MM-KZ-25, Fa. Best, Frankfurt/Main) eingebaut ist, um zu verhindern, dass salzhaltige Lösungen in den Pumpenkopf der Kohlendioxidpumpe gelangen. Um Messungen unterhalb des Dampfdrucks von Kohlendioxid (bei Raumtemperatur) zu ermöglichen, kann das Gemisch vor dem Eintritt in den Thermostatisierungsbehälter (l) in einem beheizten Feindosierventil (h; Typ 1335G6Y/MM, Fa.

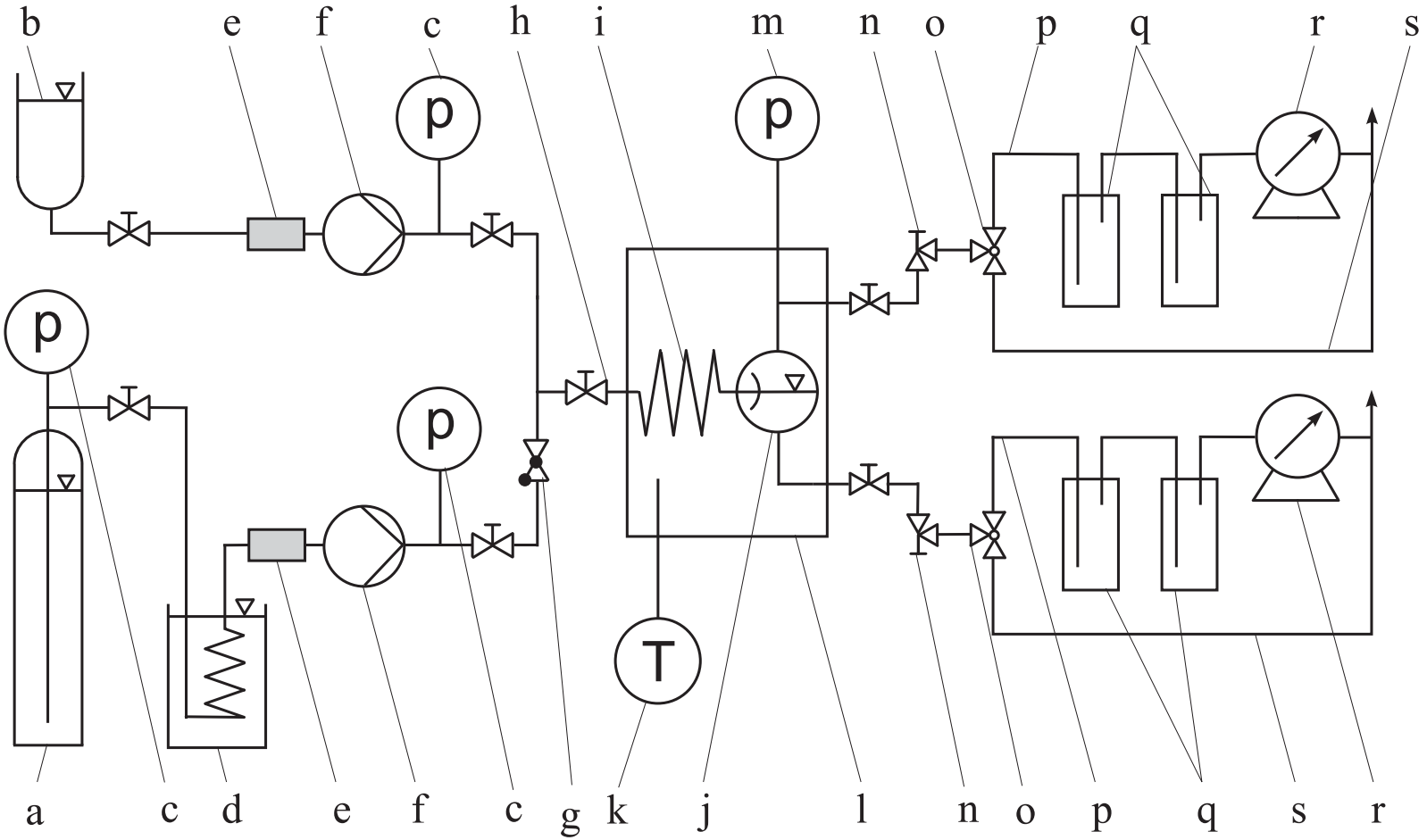

Abbildung 20: Schematische Darstellung der dynamischen Versuchsanlage: a = Kohlendioxid, b = fl. Versuchsstoff, c = Kontrollmanometer, d = Kühlbad, e = Filter, f = Kolbenmembranpumpe, g = Rückschlagventil, h = Feindosierventil, i = Rohrwendelwärmeübertrager, j = Hochdrucksichtzelle, k = Platin-Widerstandsthermometer, l = Thermostatisierungsbehälter, m = elektr. Druckaufnehmer, n = Feindosierventil, o = Dreiwegeventil, p = Hauptlauf, q = Abscheidevorrichtungen, r = Gasuhr, s = Vorlauf

Hoke, Frankfurt/Main) auf Versuchsdruck gedrosselt werden. In dem thermostatisierten Behälter werden die Gemischkomponenten in einem Rohrwendelwärmeübertrager (i; ∅ 8 x 1.5mm, Länge ca. 7 m) vermischt. Zur Erhöhung der Turbulenz der Strömung und somit zur Verbesserung des Wärme- und Stoffaustausches ist dieser mit Edelstahlkugeln (∅ 3 mm, Werkstoffnr. 1.4401) gefüllt. In diesem Wärmeübertrager wird das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt. In der anschließenden Hochdrucksichtzelle (j) wird die Mischung aufgrund des Dichteunterschieds zwischen den koexistierenden Phasen in eine flüssige und eine gasförmige Phase getrennt. Die Hochdrucksichtzelle besteht aus einem waagrechten Rohr aus Edelstahl (inneres Volumen ca. 35 cm^3, Werkstoffnr. 1.4571), das beidseitig durch in Edelstahlfassungen (Werkstoffnr. 1.4462) eingeschmolzene Borsilikatgläser (Dicke 30 mm, ∅ 24 mm, Fa. Herberts Industrieglas, Wuppertal) verschlossen ist. Die Dichtung erfolgt über FEP-ummantelte O-Ringe (O-Ring-Werkstoff: Fluorkautschuk; Typ O 329-FEP-V, Fa. Busak+Shamban, Stuttgart). Die Zelle ist für Drücke bis ca. 30 MPa und Temperaturen von ca. 280 bis 420 K ausgelegt. Die Messung des Überdrucks in der Zelle erfolgt mit dem bereits im Kapitel 3.2.2 erwähnten elektronischen Druckaufnehmer in Verbindung mit einem Druckmittler aus Titan (m; Typ 891.10.501, 0-40 MPa, Fa. WIKA, Klingenberg/Main). Die Temperatur der Zelle wird mit einem ebenfalls kalibrierten Platin-Widerstandsthermometer (k; Typ Pt 100, Fa. Heraeus, Hanau) gemessen. Als Anzeigegerät für das Platin-Widerstandsthermometer dient ein Digitalmultimeter (Typ 6000 Digital Multimeter, Fa. PREMA, Mainz).

Im Zellmantel befinden sich zwei radiale Bohrungen, durch die die Stoffströme beider Phasen aus der Zelle herausgeleitet und mit manuell betätigten, beheizten Feindosierventilen (n; Typ 1345G3Y/MM, Fa. Hoke, Frankfurt/Main) auf Umgebungsdruck entspannt werden. Die Massenströme werden mit Hilfe der Ventile so einreguliert, dass sowohl Druck als auch Niveau der Phasengrenze in der Gleichgewichtszelle möglichst konstant bleiben. Durch Dreiwegehähne (o; Typ WHITEY SS-43XS4; Fa. Best, Frankfurt/Main) erfolgt das Umschalten zwischen Vor- und Hauptlauf. Im Vorlauf (s) wird der für die Messung erforderliche stabile Betriebszustand (konstanter Druck, konstantes Niveau der Phasengrenze) eingestellt. Im Hauptlauf (p) werden die Stoffströme den Abscheidevorrichtungen zugeführt, in denen die kondensierbaren Komponenten abgetrennt werden. Das gasförmige Kohlendioxid durchströmt die Abscheidevorrichtungen und – zur Volumenbestimmung – Gasuhren (r). Bei den Abscheidevorrichtungen handelt es sich um Glaskühlfallen.

Die abgeschiedenen Versuchsstoffmengen werden gravimetrisch bestimmt, die Zusammen-

setzung des Kühlfalleninhalts wird durch eine Analyse ermittelt. Die Kohlendioxidmassen ergeben sich aus den durchströmten Volumina und den Gasdichten in den Gasuhren. Die so ermittelten Massen der Gemischkomponenten werden bei der Auswertung noch geringfügig korrigiert, wobei im Wesentlichen Effekte, die aus der unvollständigen Abtrennung der kondensierbaren Komponenten herrühren, berücksichtigt werden (vgl. [13, 159]).

3.3.2 Anmerkungen zur Versuchsdurchführung

Das Verfahren zur Abscheidung des Versuchsstoffs aus den auf Umgebungsdruck entspannten Stoffströmen ist für die Genauigkeit der experimentellen Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen von großer Bedeutung. Zur Abscheidung der kondensierbaren Komponenten und des Salzes vom gasförmigen Kohlendioxid werden auf der Gasseite drei, auf der Flüssigkeitsseite zwei in Reihe geschaltete Glaskühlfallen benutzt, in denen der Versuchsstoff als Flüssigkeit bzw. als Feststoff ausfällt. Die Kühlfallen werden zur Vereinfachung der Montage durch aufgeschrumpfte PTFE-Schläuche (Fa. Polytetra, Mönchengladbach) und Miniatur-Schnellschlusskupplungen aus Edelstahl (Typ 25KFIW13RVX, Fa. Rectus-Apparatebau, Eberdingen-Nussdorf) oder Vakuum-Kleinflanschen miteinander verbunden.

Die Kühlfallen auf der Flüssigkeitsseite werden in einem von einem Kryostaten temperierten Kältebad auf ca. -20 ^{0}C gekühlt. Die in der zweiten Kühlfalle auf der Flüssigkeitsseite abgeschiedene Versuchsstoffmenge beträgt maximal 5 % der insgesamt abgeschiedenen Masse, so dass keine weiteren Kühlfallen oder eine niedrigere Abscheidetemperatur notwendig sind.

Auf der Gasseite werden die drei Kühlfallen entweder in einer Trockeneis/Ethanol-Kältemischung oder in reinem Ethanol (gekühlt durch einen weiteren Kältethermostaten) auf ca. -70 ^{0}C abgekühlt. Dabei beträgt die Masse des in der dritten Kühlfalle angefallenen Versuchsstoffs normalerweise weniger als 10 % der gesamten abgeschiedenen Masse, so dass auch hier die mit dem Kohlendioxid aus dem letzten Abscheider ausgetragene Versuchsstoffmenge nahezu vernachlässigbar ist.

Zur Bestimmung der abgeschiedenen Massen werden die Abscheider vor und nach der Versuchsdurchführung gewogen. Um bei dieser Differenzwägung Fehler, hervorgerufen durch die unterschiedlichen Dichten der Gase bei der Anfangs- und Schlusswägung, zu vermeiden, werden die Abscheider in einem definierten Zustand gewogen. Dazu werden die Ab-

scheider vor der ersten Wägung mit Kohlendioxid bei Umgebungsdruck und -temperatur gefüllt, mit Gummistopfen verschlossen und gewogen. Nach der Entnahme der Abscheider aus dem Kältebad werden diese wiederum mit den Gummistopfen verschlossen. Nach Erwärmung auf Umgebungstemperatur wird durch kurzzeitiges Entlüften ein Druckausgleich mit der Umgebung erreicht und die Abscheider erneut gewogen. Unterbleibt das Entlüften vor der zweiten Wägung, so können bei sehr kleinen abgeschiedenen Massen Fehler von bis zu 30 % entstehen.

3.3.3 Auswertung der Versuchsergebnisse

3.3.3.1 Temperaturmessung

Die Ermittlung der Versuchstemperatur erfolgt mit einem Platin-Widerstandsthermometer (vgl. Kap. 3.2.2.1). Während einer Phasengleichgewichtsmessung schwankt die Temperatur in der Regel um weniger als ± 0.05 K. Die lokalen Temperaturdifferenzen im Thermostatisierungsbehälter werden ebenfalls auf ± 0.05 K geschätzt, so dass die maximale Unsicherheit in der Temperaturmessung ± 0.1 K beträgt. Die Temperaturen in den Abscheidebecken und in den Gasuhren werden mit Hilfe von Quecksilberthermometern auf etwa ± 0.5 K genau ermittelt.

3.3.3.2 Druckmessung

Zur Druckmessung wird der schon in Kapitel 3.2.2.2 beschriebene elektronische Druckaufnehmer verwendet. Durch die oszillierende Förderung mittels der Kolbenmembranpumpen, besonders jedoch aufgrund der Druckregelung (von Hand betätigte Feindosierventile), ergeben sich während der Messungen zwangsweise Druckschwankungen, die deutlich größer als die Anzeigegenauigkeit des Druckaufnehmers sind. Bei Drücken bis ca. 8 MPa betragen die Schwankungen etwa ± 25 kPa, bei höheren Drücken bis zu ± 250 kPa.

Der zur Berechnung der Dichte von Kohlendioxid erforderliche Druck in den Gasuhren wird durch Addition des Umgebungsdrucks und des Überdrucks in den Gasuhren bestimmt, wobei letzterer mit Hilfe eines U-Rohr-Manometers ermittelt wird.

3.3.3.3 Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen müssen die Stoffmengen bzw. Stoffmassen der einzelnen Komponenten bestimmt werden. Für die Molanteile in der flüssigen Phase x_i und in der überkritischen oder gasförmigen Phase y_i gilt:

$$x_i = \frac{n_i^{(L)}}{n_{ges}^{(L)}} \qquad \text{mit:} \quad n_{ges}^{(L)} = \sum_{i=1}^{N_C} n_i^{(L)} \tag{68}$$

$$y_i = \frac{n_i^{(V)}}{n_{ges}^{(V)}} \qquad \text{mit:} \quad n_{ges}^{(V)} = \sum_{i=1}^{N_C} n_i^{(V)} \tag{69}$$

Die Kohlendioxidmasse wird mit Experimentiergaszählern nasser Bauart (Fa. Elster Handel, Mainz) mit Messbereichen von 2 bis 200 dm^3/h (Typ Gr.00) für den Gasstrom aus der entspannten flüssigen Phase und von 6 bis 625 dm^3/h (Typ Gr.0) für den Gasstrom aus der entspannten gasförmigen Phase ermittelt. Die Ablesegenauigkeit an den Gasuhren wird zu 0.004 dm^3 für die Flüssigphase bzw. 0.04 dm^3 für die Gasphase abgeschätzt. Die Messgenauigkeit der Gasuhren im Bereich der Nenndurchflüsse ist für die Gasuhr auf der Flüssigkeitsseite besser als 0.5 %, für die auf der Gasseite besser als 1 %. Im Verlauf der Untersuchungen wurden die Gasuhren mit einem Präzisionsvolumeter (Typ 1067-1A0, Brooks Instruments B.V., Veenendaal, Niederlande) überprüft. Zur Umrechnung der Gasvolumina in die Molzahlen wird die molare Dichte von Kohlendioxid mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung von Bender [17] berechnet. Der Gesamtfehler für die Kohlendioxidmasse setzt sich aus den Unsicherheiten des CO_2-Volumens und der CO_2-Dichte zusammen und beträgt für die flüssige Phase etwa 3 %, für die gasförmige Phase etwa 1 %.

Zur Bestimmung der Massen des abgeschiedenen Versuchsstoffs werden die Kühlfallen vor und nach der Versuchsdurchführung mit einer Analysewaage (Typ PM1200, Fa. Mettler, Gießen, Messgenauigkeit $\pm$ 0.004 g) gewogen. Neben dem Wägefehler muss berücksichtigt werden, dass kleine Kondensattröpfchen aus der letzten der in Reihe geschalteten Kühlfallen ausgetragen werden können. Nach einer Abschätzung von Bamberger [13] beträgt der Gesamtfehler im Mittel etwa 0.4 % für die Kondensatmenge aus der Flüssigphase und etwa 2.1 % für die Kondensatmenge aus der Gasphase.

Der abgeschiedene Versuchsstoff, ein Gemisch aus Wasser, Essigsäure und Salz, wird zur Bestimmung der Zusammensetzung analysiert. Der Salzgehalt wird über eine Massenbilanz und dem aus der Einwaage bekannten Massenanteil des Salzes im Zulauf berechnet,

unter der Annahme, dass die Löslichkeit des Salzes in der kohlendioxidreichen Phase vernachlässigbar ist. Diese Annahme konnte durch Analysen mittels Ionenchromatographie bestätigt werden. Dabei konnten keine Ionen in der abgeschiedenen Versuchsstoffmenge der Gasphase nachgewiesen werden. Der Essigsäuregehalt wird durch Titration bestimmt. Dies erfolgt durch Äquivalenzpunkt-Titration mit Natronlauge unter Verwendung eines Titroprozessors (Typ DSM Titrino 716, Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz). Der relative Fehler der Essigsäurekonzentration wird durch Analyse von Referenzgemischen bekannter Essigsäurekonzentration bestimmt. Er beträgt 0.7 %. Weitere Einzelheiten zur Titration und Bestimmung der Versuchsstoffmassen sind im Anhang B.3.1 und B.3.2 zusammengestellt.

3.3.3.4 Korrekturen der unmittelbaren Messergebnisse

Zur genauen Berechnung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen werden die gravimetrisch und volumetrisch bestimmten Massen (leicht) korrigiert. Im Einzelnen werden dabei folgende Korrekturen durchgeführt:

- **Löslichkeit von Kohlendioxid im Versuchsstoff:** Hierbei wird die Löslichkeit von Kohlendioxid im Gemisch bestehend aus Wasser, Essigsäure und Salz bei Umgebungsdruck und Abscheidetemperatur berücksichtigt. Die Korrektur erfolgt mit Hilfe von Literaturangaben für den technischen Löslichkeitskoeffizienten λ. Da diese bereits für die Löslichkeit von Gasen in Reinstoffen nur eine geringe Genauigkeit besitzen, können für die Mischung (Wasser, Essigsäure, Salz) nur Abschätzungen vorgenommen werden. Die Korrekturen betragen im Mittel 2.1 % für die Kohlendioxidmasse in der flüssigen Phase bzw. 0.7 % für die Versuchsstoffmasse in beiden Phasen. Aufgrund der kleinen Korrektur ist der Fehler in der Abschätzung des Löslichkeitskoeffizienten λ jedoch von geringer Bedeutung.

- **Gehalt von Versuchsstoff im Kohlendioxid:** Das die Kühlfallen verlassende Gemisch ist mit Wasser und Essigsäure gesättigt. Dadurch werden geringe Mengen dieser Stoffe aus der letzten Kühlfalle ausgetragen. Die ausgetragenen Massen werden mit Hilfe der Dampfdrücke von Wasser und Essigsäure bei der Temperatur der Kühlfallen abgeschätzt. Daraus ergibt sich sowohl für die Kohlendioxidmasse als auch für die Versuchsstoffmasse eine Korrektur in der Größenordnung von unter 0.3 %.

- **Verdrängung von Kohlendioxid:** Zu Versuchsbeginn sind die Glaskühlfallen mit Kohlendioxid gefüllt. Zu Versuchsende sind die Kühlfallen teilweise mit dem abgeschiedenen Versuchsstoff gefüllt. Aufgrund der unterschiedlichen Dichten von Kohlendioxid und Versuchsstoff ist eine Korrektur sowohl für Kohlendioxid als auch für die abgeschiedene Versuchsstoffmasse notwendig. Für die Versuchsstoffmasse beträgt diese für beide Phasen etwa 0.2 %. Die Korrektur beträgt für die Kohlendioxidmasse der Flüssigphase ca. 1.6 %, für die kohlendioxidreiche Phase dagegen weniger als < 0.02 %.

Auf weitere Einzelheiten zur Korrektur sei auf Bamberger [13] verwiesen. Fasst man alle Korrekturen zusammen, ergeben sich die in der Tabelle 3 angegebenen mittleren relativen Änderungen der Massen von Kohlendioxid bzw. des Versuchsstoffs.

Tabelle 3: Mittlere relative Änderung der Massen von Versuchsstoff und Kohlendioxid in der flüssigen und in der kohlendioxidreichen Phase durch die Gesamtkorrektur

Stoffsystem	**Flüssigphase**		**Gasphase**	
	$\frac{\Delta m_{VS}}{m_{VS}}$	$\frac{\Delta m_{CO_2}}{m_{CO_2}}$	$\frac{\Delta m_{VS}}{m_{VS}}$	$\frac{\Delta m_{CO_2}}{m_{CO_2}}$
	%		%	
$CO_2 + H_2O + HAc$	0.09	0.40	0.22	0.02
$CO_2 + H_2O + HAc + NaCl$	0.08	0.41	0.20	0.02
$CO_2 + H_2O + HAc + NaAc$	0.07	0.33	0.20	0.02

3.3.4 Gesamtfehler der Molanteile

Die gesamte Unsicherheit in der Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wird einerseits durch den Fehler in den Messgrößen Kohlendioxidmasse, Versuchsstoffmasse und Massenanteil und andererseits durch die Unsicherheiten in den Korrekturen der unmittelbaren Messergebnisse bestimmt. Den Gesamtfehler erhält man durch Addition beider Beiträge (vgl. Anhang B.3.3). In der Tabelle 4 sind die so ermittelten mittleren relativen Fehler für den Molanteil von Kohlendioxid in der flüssigen Phase und für den Molenbruch von Wasser in der kohlendioxidreichen Phase angegeben. Diese beiden Konzentrationen werden zur Charakterisierung des Fehlers ausgewählt, da beide Komponenten im Vergleich zu den anderen Komponenten (mit Ausnahme des Salzes) den geringsten

Molanteil (und damit den größten relativen Fehler) in der jeweiligen Phase aufweisen.

Tabelle 4: Mittlerer relativer Gesamtfehler des Molanteils von Kohlendioxid in der Flüssigphase x_{CO_2} und von Wasser in der kohlendioxidreichen Phase y_{H_2O}

Stoffsystem	$\frac{\Delta x_{CO_2}}{x_{CO_2}}$ / %	$\frac{\Delta y_{H_2O}}{y_{H_2O}}$ / %
CO_2 + H_2O + HAc	2.1	6.4
CO_2 + H_2O + HAc + NaCl	3.1	10.2
CO_2 + H_2O + HAc + NaAc	2.9	11.1

Für den Molanteil von Kohlendioxid in der wässrigen Phase ergibt sich ein maximaler relativer Fehler von 4.5 %. In der kohlendioxidreichen Phase kann der relative Fehler im Molanteil von Wasser bis zu 25 % betragen. Dies resultiert aus den sehr kleinen Wassergehalten in dieser Phase, die teilweise deutlich unter einem Molprozent liegen.

3.3.5 Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen für die salzhaltigen Systeme

Mit der beschriebenen Apparatur wurden hauptsächlich die beiden salzhaltigen Systeme Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bzw. Natriumacetat bei Temperaturen von 313, 333 und 353 K und Drücken zwischen 6 und 16 MPa untersucht. Obwohl die Anlage bis zu Drücken von 22 MPa ausgelegt ist, konnten keine Messungen bei höheren Drücken durchgeführt werden, da durch die Oszillation der Kolbenmembranpumpen einerseits und die zunehmende Inkompressibilität der überkritischen Phase andererseits keine ausreichende Druckregulierung mehr möglich war. Daneben wurden einige ergänzende Messungen für das ternäre salzfreie System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure durchgeführt. Alle Messwerte sind in den Tabellen D 4 bis D 15 im Anhang D.2 zusammengestellt.

Für das System mit Natriumchlorid variiert die Salzmolalität zwischen 0.29 und 1.5 mol/kg (kohlendioxidfreie) Ausgangslösung aus Wasser und Essigsäure. Es wurden insgesamt 132 Messungen für dieses System durchgeführt. Dabei betrug das molare Verhältnis von Wasser zu Essigsäure 2:1 bzw. 1:1. Für Natriumacetat betrug die Ausgangssalzmolalität zwischen 0.5 und 3 mol/kg und das molare Verhältnis von Wasser zu Essigsäure 2:1, 1:1 und 1:2. Für dieses System wurden 138 Messungen vorgenommen. In Vorversuchen wurden

die Löslichkeitsgrenzen von Natriumchlorid und Natriumacetat in Gemischen aus Wasser und Essigsäure bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle B 3 im Anhang B.3.4 zusammengestellt.

Üblicherweise wurde jeder Zustandspunkt zweimal vermessen, wobei sich die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei Messungen bei hohem Druck nur bedingt reproduzieren lassen, da die Volumenströme sowohl von Kohlendioxid als auch von flüssigem Versuchsstoffgemisch teilweise variierten und sich somit unterschiedliche Feedpunkte einstellten.

In den Abbildungen 21 und 22 werden exemplarisch Ergebnisse für das Phasengleichgewicht des Systems mit Natriumchlorid bei 313 K und 6 bzw. 10 MPa gezeigt. Zur Darstellung der Zusammensetzung der quaternären Systeme in Dreiecksdiagrammen wurden „salzfreie Molenbrüche“ berechnet. Zum Vergleich sind die Messwerte für das salzfreie ternäre System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure ebenfalls eingetragen.

Bei 313 K und 6 MPa liegt sowohl für das salzfreie als auch für das salzhaltige System ein Dampf-Flüssigkeits-Gebiet vor, das zwischen den beiden binären Randsystemen Kohlendioxid + Wasser und Kohlendioxid + Essigsäure aufgespannt ist. Die Konoden zeigen den typischen strahlenförmigen Verlauf. Im linken Dreiecksdiagramm in der Abbildung 21 ist die Zusammensetzung der Gasphase vergrößert dargestellt. Die Konzentration von Wasser in der Gasphase beträgt sowohl für das salzfreie als auch für das salzhaltige System max. 0.2 mol-%, für Essigsäure max. 0.7 mol-%. Für Konoden mit 75 mol-% Essigsäure in der Ausgangslösung konnten keine Messungen mit dem natriumchloridhaltigen System durchgeführt werden, da schon bei Testmessungen mit einer Salzmolalität von 0.15 mol/kg beim Aufpressen von Kohlendioxid Salzausfall beobachtet wurde. Durch die Zugabe von Natriumchlorid wird die Zusammensetzung der wässrigen Phase zu etwas geringeren Kohlendioxidgehalten verschoben – d. h. Kohlendioxid wird durch Natriumchlorid „ausgesalzen“. Der „Aussalzeffekt“ nimmt dabei mit steigender Salzmolalität zu. Die Veränderungen in der Zusammensetzung der Gasphase aufgrund der Salzzugabe sind sehr gering und liegen teilweise im Bereich der Messgenauigkeit. Im Kapitel 2.3.3 wurde erwähnt, dass durch die Salzzugabe der Wasserdampfpartialdruck in der Gasphase abnimmt. Dieser Effekt ist aber so gering, dass er nur bei den Messungen mit der höchsten Salzmolalität (1.5 mol/kg) beobachtet wurde. Für Essigsäure wird im Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht ein kleiner „Aussalzeffekt“ – Zunahme des Essigsäureanteils in der Gasphase – beobachtet.

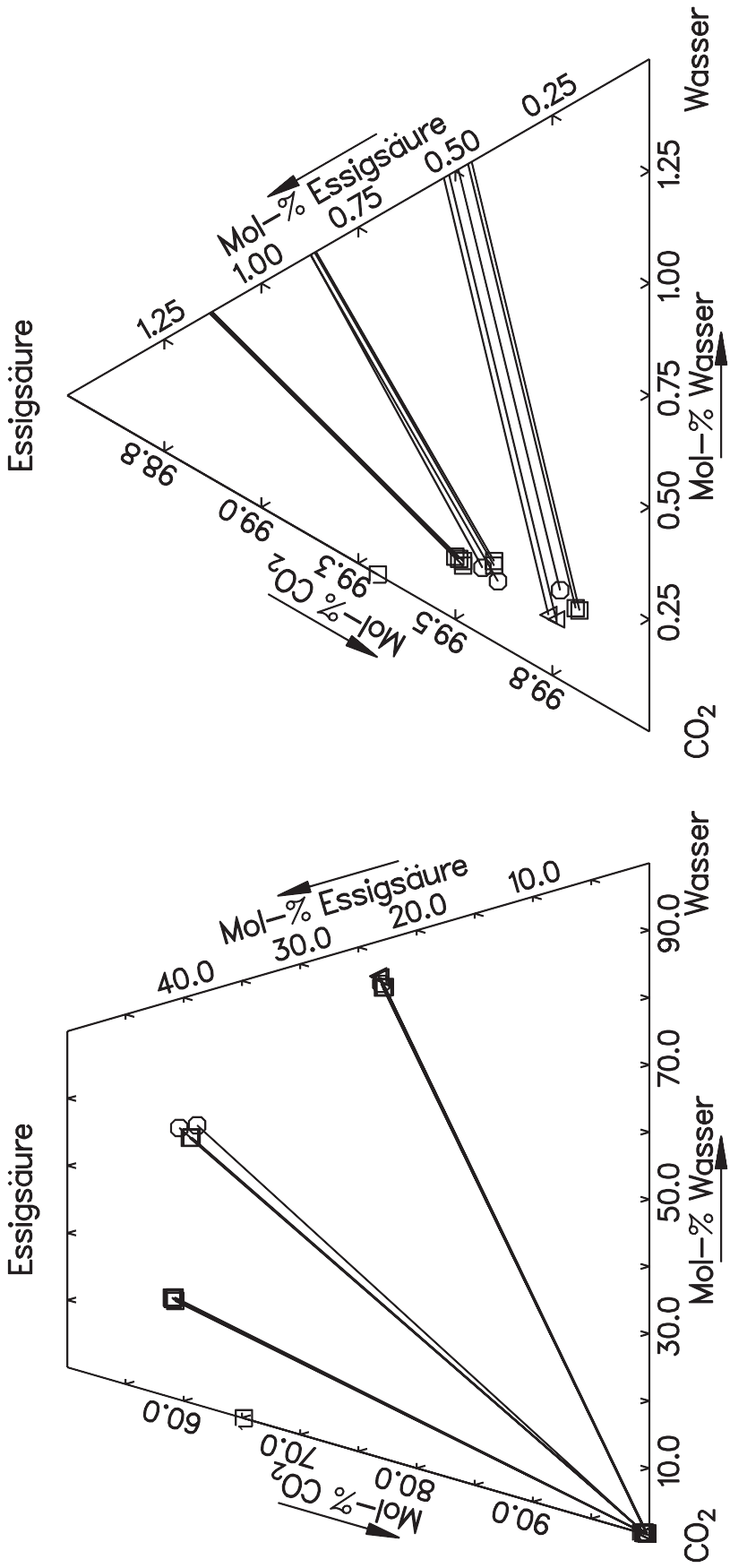

Abbildung 21: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (+ Natriumchlorid) bei 313 K und 6 MPa: □ salzfrei (Bamberger [13]); ○ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg (vorliegende Arbeit); △ $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg (vorliegende Arbeit)

Bei dem zweiten Beispiel (Abb. 22) ist im Verhältnis zur Abbildung 21 der Druck von 6 auf 10 MPa erhöht. Dabei ist im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid der kritische Punkt des binären Randsystems Kohlendioxid + Essigsäure überschritten und das Zweiphasengebiet ist von der linken Dreiecksseite abgelöst. Es liegt eine Flüssig-Flüssig-Mischungslücke vor. Durch die Erhöhung des Druckes von 6 MPa auf 10 MPa hat sich die Löslichkeit von Essigsäure im salzfreien System in der kohlendioxidreichen Phase deutlich erhöht. Sie beträgt zwischen 5.5 und 13 mol-%. Der Molanteil von Wasser hat sich dagegen nur auf max. 3 mol-% erhöht. Durch die Zugabe von Natriumchlorid wird die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen im Gegensatz zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht deutlich beeinflusst. In der wasserreichen Phase wird Kohlendioxid „ausgesalzen“. Ferner hat Natriumchlorid einen sehr großen Einfluss auf die Löslichkeit von Essigsäure in der überkritischen kohlendioxidreichen Phase. Der Essigsäuregehalt nimmt bei Anwesenheit von Natriumchlorid deutlich zu, teilweise wird der Molanteil nahezu verdoppelt.

Im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure können in einem sehr kleinen Druckbereich Dreiphasengleichgewichte LLV beobachtet werden (vgl. Kap. 2.3.2); bei 333 K nur im Bereich um ca. 10 MPa ($\pm$ 0.2 MPa) bei hohen Essigsäuregehalten (vgl. [107]). Durch die Zugabe von Natriumchlorid wird die Lage dieses Dreiphasengebietes zu geringeren Essigsäuregehalten verschoben. Beobachtet wurde dies anhand der Messung bei 333 K und 10 MPa mit einer Ausgangsmolalität von 0.5 mol Natriumchlorid pro kg Ausgangslösung, wobei das molare Verhältnis von Wasser zu Essigsäure 1:1 betrug. Während Bamberger im salzfreien System hierfür ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht beobachtete, trat in der vorliegenden Arbeit im salzhaltigen System ein Dreiphasengleichgewicht (zwei flüssige Phasen und eine Gasphase) auf. Da mit der verwendeten Apparatur Dreiphasengleichgewichte nur beobachtet, aber nicht vermessen werden können, mussten diese Untersuchungen abgebrochen werden.

Für das zweite untersuchte salzhaltige System (Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat) sind einige typische Ergebnisse (für 333 K und 14 MPa) in der Abbildung 23 gezeigt. Es handelt sich hierbei um Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte. Auf die Darstellung von Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten wird verzichtet, da Natriumacetat ähnlich wie Natriumchlorid im Vergleich zum salzfreien System nur geringe Änderungen in der Zusammensetzung der Gasphase bewirkt. Die Zugabe von Natriumacetat führt zum „Aussalzen“ von Kohlendioxid aus der wässrigen Phase. Durch Zugabe von Natriumacetat

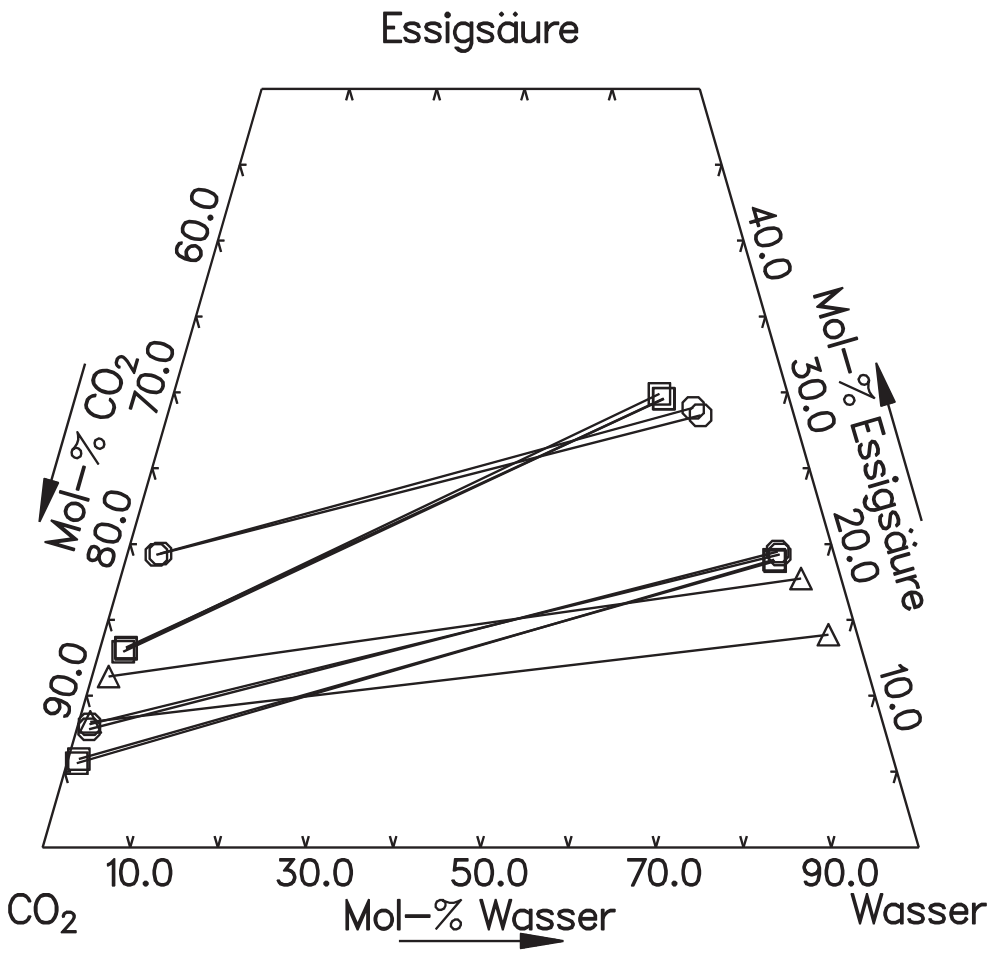

Abbildung 22: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (+ Natriumchlorid) bei 313 K und 10 MPa: □ salzfrei (Bamberger [13]); ◯ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg (vorliegende Arbeit); △ $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg (vorliegende Arbeit)

verringt sich der Molanteil der Essigsäure in der kohlendioxidreichen Phase deutlich. D. h. für die wässrige Phase wird durch die Anwesenheit von Natriumacetat für Essigsäure ein „Einsalzen“ beobachtet.

Der unterschiedliche Einfluss der Salze Natriumchlorid und Natriumacetat auf die Verteilung von Essigsäure auf die koexistierenden Phasen ist in der Abbildung 24 dargestellt. Dabei ist der Verteilungskoeffizient der Essigsäure über der Dichte der kohlendioxidreichen Phase aufgetragen. Der Verteilungskoeffizient K_{HAc} ist definiert als Quotient des Molanteils in der kohlendioxidreichen Phase zum Molanteil in der wässrigen Phase. Die Dichte der CO_2-reichen Phase konnte mit der Versuchsapparatur nicht gemessen werden. Sie wird durch die Dichte von reinem Kohlendioxid (berechnet mit Hilfe der Zustandsgleichung von Bender [17]) angenähert. Hierbei wird deutlich, dass die Löslichkeit von Essigsäure in der kohlendioxidreichen Phase wesentlich von der Dichte der gasförmigen

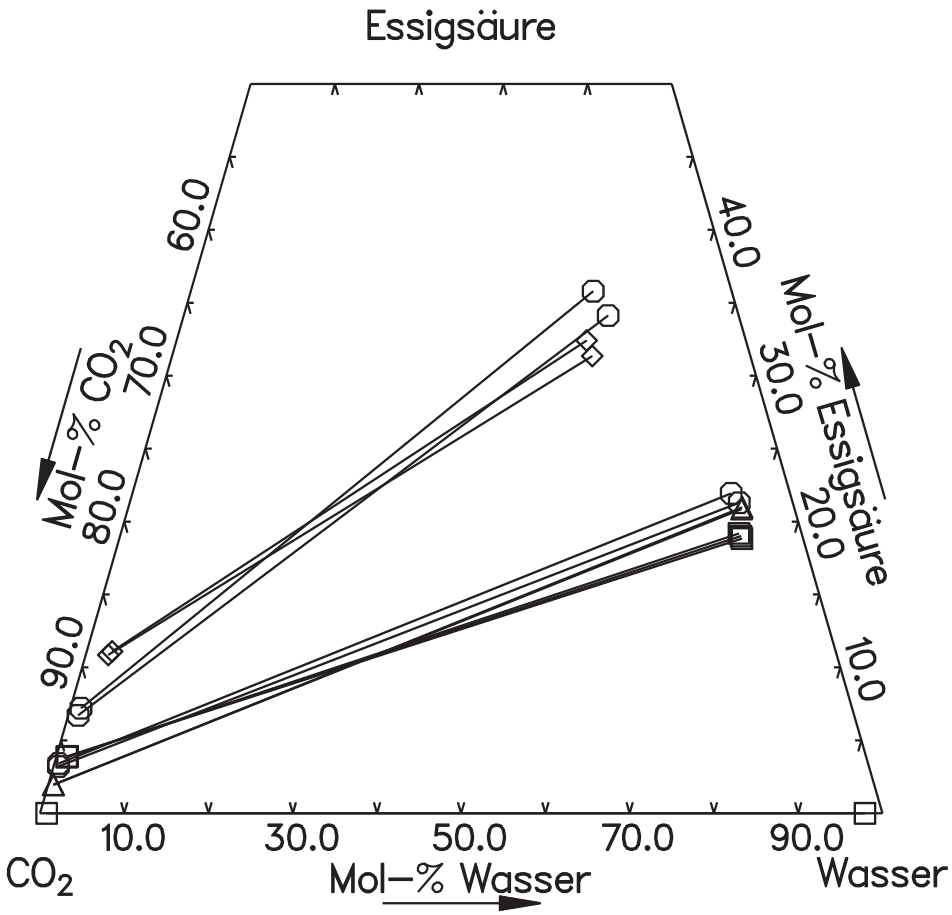

Abbildung 23: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (+ Natriumacetat) bei 333 K und 14 MPa: □ salzfrei (Bamberger [13]); ◇ salzfrei (vorliegende Arbeit); ○ m_{NaAc} = 1.5 mol/kg (vorliegende Arbeit); △ m_{NaAc} = 3 mol/kg (vorliegende Arbeit)

bzw. überkritischen Phase abhängt. Zum Vergleich sind am oberen Rand die entsprechenden Drücke aufgetragen. Im Bereich des kritischen Punktes des binären Randsystems Kohlendioxid + Essigsäure – ca. 10.3 MPa bei 333 K – hat eine Druckänderungen eine deutlich größere Dichteänderung zur Folge als im Bereich der Gasphase oder der überkritischen Phase. Das „Aussalzen“ von Essigsäure durch Natriumchlorid bzw. das „Einsalzen“ durch Natriumacetat, das zuvor in den Dreiecksdiagrammen anhand der unterschiedlichen Steigungen der Konoden deutlich wurde, zeigt sich hier durch eine Zunahme des Verteilungskoeffizienten im System mit Natriumchlorid bzw. eine Abnahme im System mit Natriumacetat (im Vergleich zum salzfreien System).

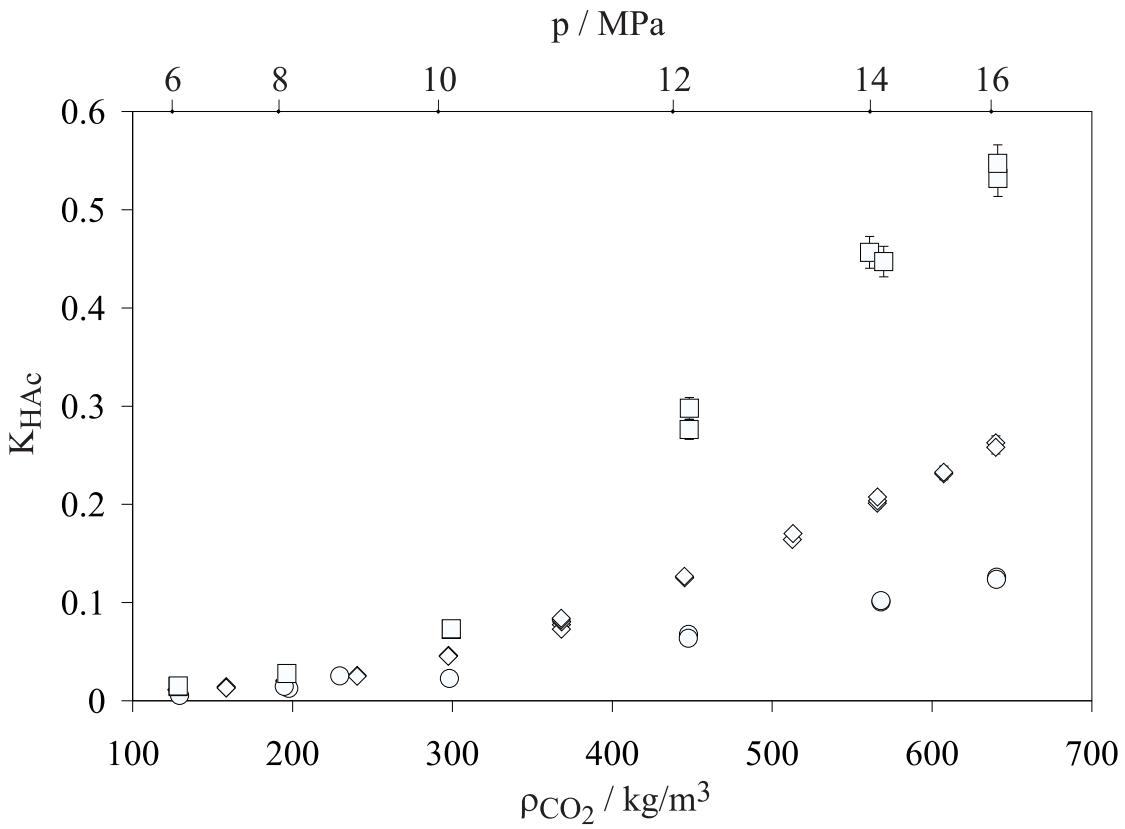

Abbildung 24: Verteilungskoeffizient von Essigsäure $K_{HAc} = y_{HAc}/x_{HAc}$ im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Salz bei 333 K in Abhängigkeit von der Dichte der kohlendioxidreichen Phase (approximiert durch die Dichte von reinem Kohlendioxid ρ_{CO_2}) für eine Ausgangslösung mit 25 mol-% Essigsäure: ◇ salzfrei (Bamberger [13]); □ $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg (vorliegende Arbeit); ◯ $m_{NaAc} = 3$ mol/kg (vorliegende Arbeit)

4 Ergebnisse der Modellierung von Phasengleichgewichten

4.1 Modellierung für die salzfreien Systeme

Zur Modellierung des Phasengleichgewichts wird für die salzfreien Systeme (Reinstoffe, binäre und ternäre Gemische) die zweiparametrige kubische Zustandsgleichung von Peng und Robinson [109] in der Modifikation von Melhelm et al. [90] mit verschiedenen Mischungsregeln verwendet. Die entsprechenden Gleichungen wurden im Kapitel 2.4.2 vorgestellt. Von Bamberger [13] wurde gezeigt, dass in Systemen mit Essigsäure neben physikalischen Wechselwirkungen chemische Wechselwirkungen berücksichtigt werden müssen. Hierzu wurde von Bamberger ein Modell auf Basis der „chemischen Theorie“ entwickelt. Am Beispiel des binären Systems Kohlendioxid + Essigsäure wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit gezeigt, dass Phasengleichgewichte essigsäurehaltiger Systeme bei Berücksichtigung von chemischen Wechselwirkungen der Essigsäure deutlich besser wiedergegeben werden können als ohne deren Berücksichtigung. In den ebenfalls betrachteten Systemen mit dem organischem Lösungsmittel Methanol werden dagegen nur physikalische Wechselwirkungen berücksichtigt.

4.1.1 Bestimmung der Reinstoffparameter

Zur Beschreibung des p, v, T-Verhaltens der reinen Stoffe Kohlendioxid, Wasser und Methanol werden neben der kritischen Temperatur T_c und dem kritischen Druck p_c die beiden Korrelationsparameter m und n des von Melhelm et al. vorgeschlagenen Ansatzes zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Energieparameters $a(T)$ benötigt. Für Kohlendioxid werden diese beiden Parameter von Melhelm et al. übernommen, für Wasser und Methanol durch Anpassung an Dampfdrücke neu bestimmt. In der Tabelle 5 sind die verwendeten Reinstoffgrößen zusammengestellt. Die Angaben für Essigsäure gelten dabei nur für die Modellierung ohne Berücksichtigung der chemischen Wechselwirkungen (Dimerisierung). Weitere Informationen zur Anpassung der Parameter m und n findet man im Anhang C.1.

Das von Bamberger entwickelte Modell zur Beschreibung der Eigenschaften von Essigsäure beruht auf der „chemischen Theorie“. Carbonsäuremoleküle liegen nur zu einem Teil in

Tabelle 5: Reinstoffparameter für die Modellierung mit der Peng-Robinson-Gleichung in der Modifikation von Melhem et al.: kritische Temperatur T_c, kritischer Druck p_c, Parameter m und n zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Energieparameters $a(T)$ sowie Angaben zu den Quellen für T_c, p_c und m, n bzw. für die zur Anpassung von m, n verwendeten Dampfdrücke

Stoff	T_c	p_c	m	n	**Quelle für**		
	K	MPa	–	–	T_c, p_c	m, n	$p^S(T)$
CO_2	304.2	7.38	0.6877	0.3813	[90]	[90]	–
H_2O	647.3	22.05	0.8795	0.0565	[90]	–	[132, 142, 154]
MeOH	512.6	7.98	1.1954	-0.4377	[90]	–	[7, 8, 51]
HAc	592.7	5.79	1.0791	-0.5313	[90]	[90]	–

nicht assozierter, monomerer Form vor. Carbonsäuremoleküle assozieren häufig zu überwiegend zyklischen und linearen Dimeren [148, 177]. Höhere Assoziate wie sie beispielweise bei Alkoholen beobachtet werden können, sind dagegen von geringerer Bedeutung, sie werden hier vernachlässigt.

Die Assoziation von Essigsäure zu Dimeren wird als chemische Reaktion betrachtet.

$$2 \cdot HAc \rightleftharpoons (HAc)_2 \tag{70}$$

Zur Beschreibung des chemischen Gleichgewichts dieser Reaktion sind aus der Literatur mehrere Untersuchungen bekannt, die überwiegend von Dampfdichtemessungen bei niedrigen Drücken (z. B.[16, 27, 61, 80, 94]) ausgehen. In der vorliegenden Arbeit wird wie in der Arbeit von Bamberger [13] die von Johnson und Nash [61] ermittelte Gleichgewichtskonstante verwendet[6].

$$\ln K(T) = -16.641 + \frac{6949.2}{T/K} \tag{71}$$

Referenzzustand: reines ideales Gas bei der Temperatur T der Mischung und dem Druck $p^0 = 1$ atm

Zur Beschreibung der Eigenschaften von Essigsäure als Gemisch bestehend aus Monomeren und Dimeren werden in der Zustandsgleichung Angaben für die kritischen Daten des

[6] Bei Verwendung der Gleichgewichtskonstanten K nach Büttner und Maurer [27] ergeben sich nahezu identische Ergebnisse bei der Modellierung der Essigsäure bzw. für das binäre System Kohlendioxid + Essigsäure.

Monomers und des Dimeren, für die Parameter m und n und für den Wechselwirkungsparameter in der Mischungsregel für den Energieparameter a benötigt. Eine Anpassung von 9 bis 11 Parameter (je nach verwendeter Mischungsregel) nur an Reinstoffdaten der Essigsäure ist wenig sinnvoll, so dass folgende vereinfachende Annahmen zur Reduktion der Parameter getroffen werden:

- Das Kovolumen des Dimeren (D) wird durch das zweifache Kovolumen des Monomeren (M) approximiert.

$$b_D = 2 \cdot b_M \tag{72}$$

- Der Energieparameter $a_D(T)$ des Dimeren wird über die Beziehung

$$a_D(T) = 4 \cdot a_M(T) \tag{73}$$

  aus dem Wert $a_M(T)$ des Monomeren berechnet. Diese Beziehung wird in der Literatur bei der Modellierung von assoziierenden Komponenten häufig zur Parameterreduktion eingesetzt (vgl. z. B. [50, 162]).

- Bei der reinen Essigsäure unterscheiden sich die physikalischen Wechselwirkungen zwischen ungleichartigen Molekülen (d. h. Monomeren und Dimeren) nicht von jenen zwischen gleichartigen Molekülen, so dass die binären Wechselwirkungsparameter zwischen den Dimeren und Monomeren der Essigsäure zu Null gesetzt werden.

Mit diesen Annahmen lässt sich die Anzahl der anzupassenden Parameter auf vier „Monomergrößen“ reduzieren: die kritische Temperatur $T_{c,M}$, der kritische Druck $p_{c,M}$ und die beiden Korrelationsparameter m_M und n_M. Die Anpassung erfolgt an Dampfdrücke, Tau- und Siededichten der reinen Essigsäure. Einzelheiten dazu sind im Anhang C.1 zusammengestellt. In der Tabelle 6 sind diese Reinstoffparameter angegeben.

Tabelle 6: Parameter der Essigsäuremonomeren für die Modellierung mit der Peng-Robinson-Gleichung in der Modifikation von Melhelm et al.: kritische Temperatur $T_{c,M}$, kritischer Druck $p_{c,M}$, Parameter m_M und n_M sowie Angaben zu den Quellen der für die zur Anpassung verwendeten Messwerte des Dampfdrucks p^S und der Siede- und Taudichte ρ' bzw. ρ'' von Essigsäure

$T_{c,M}$	$p_{c,M}$	m_M	n_M	**Quelle für**		
K	MPa	–	–	p^S	ρ'	ρ''
416.3	5.11	0.3333	1.7215	[9, 39, 80, 87, 119]	[46, 173]	[173]

4.1.2 Bestimmung der binären Wechselwirkungsparameter

Die binären Wechselwirkungsparameter der verschiedenen Mischungsregeln (vgl. Kap. 2.4.2.2) werden durch Anpassung an experimentell ermittelte Phasengleichgewichte binärer Systeme bestimmt. Bei der Anpassung werden die Abweichungen zwischen den experimentellen Werten und den Rechenwerten minimiert. Hierzu wird eine Zielfunktion SSQ definiert:

$$SSQ = \sum_{i=1}^{N} \left[g_T \left(\frac{T^{exp} - T^{cal}}{T^{exp}} \right)^2 + g_p \left(\frac{p^{exp} - p^{cal}}{p^{exp}} \right)^2 + g_{x_1} \left(\frac{x_1^{exp} - x_1^{cal}}{x_1^{cal}} \right)^2 + g_{y_2} \left(\frac{y_2^{exp} - y_2^{cal}}{y_2^{exp}} \right)^2 \right]_i \quad (74)$$

Dabei sind die Größen g_i Wichtungsfaktoren. Bei den kohlendioxidhaltigen Systemen wird Kohlendioxid mit dem Index 1 bezeichnet und die flüssige Komponente mit dem Index 2. In den meisten Fällen wird bei der Anpassung der Wechselwirkungsparameter die Temperatur T und die Zusammensetzung x der Flüssigphase vorgegeben und der Druck p und die Zusammensetzung y der Gasphase berechnet (T,x-Vorgabe). In der Gleichung (74) entfallen dann die ersten und dritten Beiträge auf der rechten Seite. Die Abweichung im Druck wird fünffach ($g_p = 5$) und die Abweichung für den Molanteil der Komponente 2 in der Gasphase einfach ($g_{y,2} = 1$) gewichtet, da der Druck in der Regel experimentell wesentlich genauer bestimmt wurde als die Zusammensetzung der Gasphase. Für die anderen möglichen Vorgaben – Druck p und Zusammensetzung der flüssigen Phase x bzw. Temperatur T und Druck p – sind die hier verwendeten Wichtungsfaktoren in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7: Wichtungsfaktoren für die Gleichung (74) für unterschiedliche Vorgaben (Temperatur T, Druck p, Zusammensetzung der Flüssigphase x, Zusammensetzung der Gasphase y)

Vorgabe	**Wichtungsfaktoren**			
	g_T	g_p	g_{x_1}	g_{y_2}
T,p	0	0	1	1
T,x	0	5	0	1
p,x	5	0	0	1

Die Bestimmung der Wechselwirkungsparameter in essigsäurehaltigen Systemen erfolgt in gleicher Weise. Bei der Bestimmung der Reinstoffgrößen der Essigsäure, wurde die Annahme getroffen, dass sich Monomere und Dimere in den intermolekularen Wechselwirkungen nicht unterscheiden ($k_{M,D} = 0$), dies wird auch in Gemischen mit Essigsäure beibehalten. Als Folge dieser Annahme werden nur die Wechselwirkungsparameter zwischen dem Monomer der Essigsäure und einer weiteren Komponente i angepasst. Für das Dimere der Essigsäure werden diese übernommen ($k_{M,i} = k_{D,i}$).

4.1.3 Ergebnisse für die binären Systeme

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Modellierung der Phasengleichgewichte folgender binärer Systeme vorgestellt: Kohlendioxid + Wasser, Kohlendioxid + Essigsäure und Wasser + Essigsäure. Die Ergebnisse für die ebenfalls behandelten binären Systeme Kohlendioxid + Methanol und Wasser + Methanol sind im Anhang C.2.4 und C.2.5 zusammengestellt. Die Ergebnisse der Modellierung für die methanolhaltigen Systeme werden in den Kapiteln 4.2.3 und 4.2.4 benötigt, da salz- und methanolhaltige Systeme als Testsysteme für die Zustandsgleichung dienten.

4.1.3.1 Kohlendioxid + Wasser

Zur Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter im System Kohlendioxid + Wasser werden die Temperatur und der Druck vorgegeben und die relativen Abweichungen in der

Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase minimiert[7]. Angepasst werden die Wechselwirkungsparameter an Messwerte von Bamberger [13] für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht zwischen 323 und 353 K bei Drücken bis 15 MPa. Die Ergebnisse der Anpassung sind im Anhang C.2 in der Tabelle C 3 zusammengestellt.

Mit Ausnahme der drei Modifikationen der Huron-Vidal-Mischungsregeln (HV, HV2, HV2m) werden die Wechselwirkungsparameter als temperaturabhängig betrachtet. Aufgrund des teilweise kleinen Temperaturbereichs scheint ein linearer Ansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit ausreichend. Mit der einparametrigen van der Waals-Mischungsregel können die experimentell ermittelten Phasengleichgewichte nur unzureichend beschrieben werden. Die Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid bzw. von Mathias et al. sind für binäre Gemische identisch (vgl. [112]). Die Ergebnisse der Anpassung mit der Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid und der Huron-Vidal-Mischungsregel HV2 sind in der Abbildung 25 dargestellt. Die mittleren relativen Abweichungen in der Wiedergabe des Kohlendioxidgehaltes für die flüssige Phase bzw. für den Wassergehalt in der Gasphase – bei Vorgabe von Temperatur und Druck – sind für die Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid deutlich geringer als für die Mischungsregel HV2 (MR: Panagiotopoulos und Reid 1.6 % bzw. 3.9 %; HV2 4 % bzw. 8.9 %). Im Anhang C.2.1 sind weitere Literaturwerte für das Stoffsystem Kohlendioxid + Wasser mit den Ergebnissen der Modellierung mit der Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid verglichen.

[7] Bei einer Anpassung mit einer T,x-Vorgabe erhält man für das System Kohlendioxid + Wasser keine eindeutigen Werte für die Wechselwirkungsparameter, d. h. das Ergebnis wird von den Startwerten wesentlich beeinflusst.

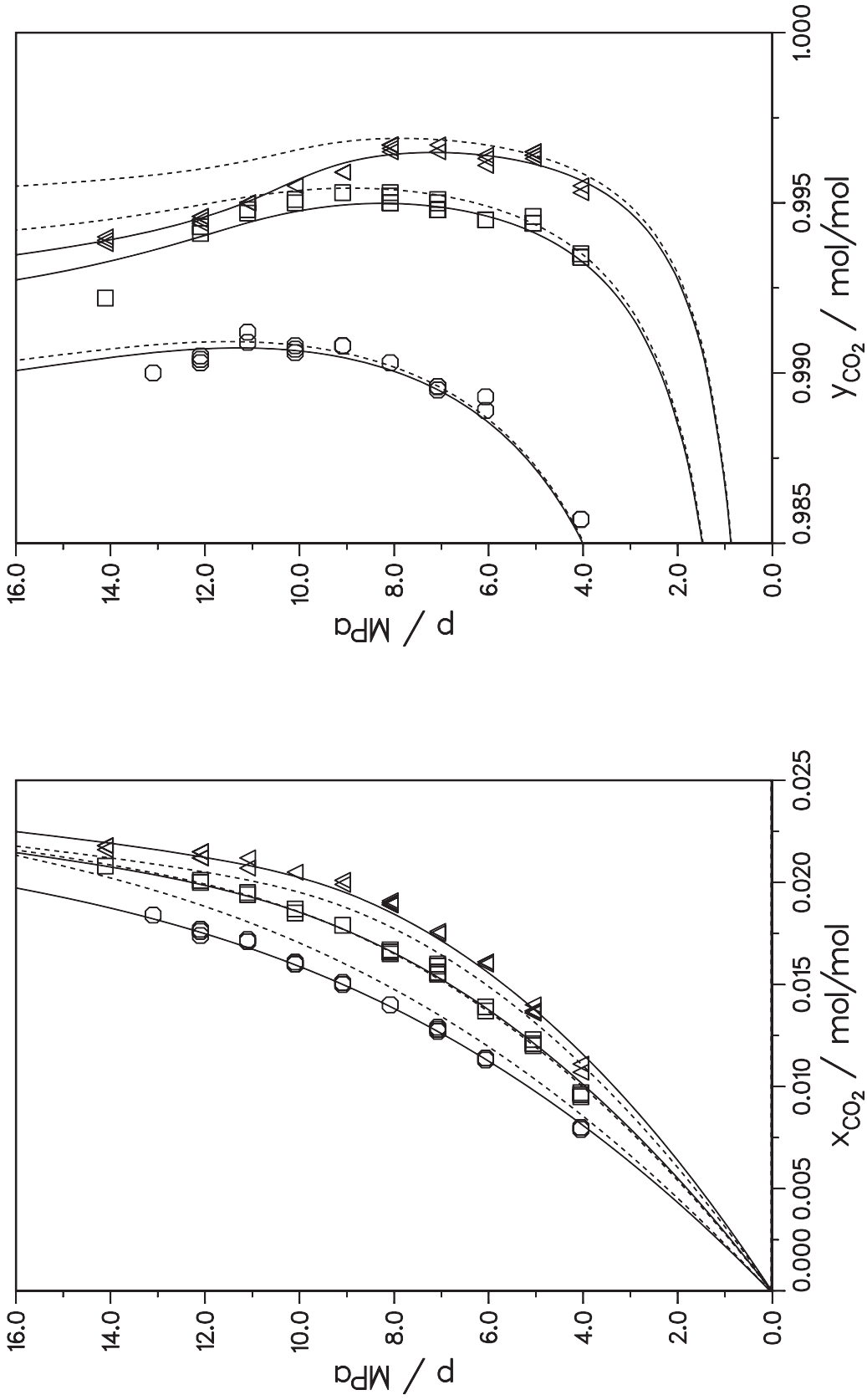

Abbildung 25: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser: Vergleich der Messwerte von Bamberger [13] mit Ergebnissen der Korrelation mit der Peng-Robinson-Gleichung; △ 323 K; □ 333 K; ○ 353 K; —— MR: Panagiotopoulos und Reid; --- MR: Huron-Vidal (HV2)

4.1.3.2 Kohlendioxid + Essigsäure

Die Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter des Systems Kohlendioxid + Essigsäure erfolgte an die Messwerte von Bamberger [13] im Temperaturbereich von 313 bis 353 K durch Vorgabe der Temperatur und der Zusammensetzung der flüssigen Phase. Wird bei der Modellierung die Dimerisierung der Essigsäure vernachlässigt, wird insbesondere die Zusammensetzung der Gasphase schlecht wiedergegeben: die Abweichungen für den Molanteil der Essigsäure in der Gasphase betragen dann im Mittel über 50 % – unabhängig von der verwendeten Mischungsregel. Bei Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure kann dagegen ohne Anpassung eines binären Wechselwirkungsparameters diese Abweichung schon auf 19 % reduziert werden. Da durch die Anpassung von bis zu drei binären Wechselwirkungsparametern dieser Fehler nur unwesentlich (auf 14.2 %) verkleinert werden kann, wurden im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit alle Wechselwirkungsparameter zwischen Kohlendioxid und Essigsäure zu Null gesetzt. Die Abweichung im Druck betragen ohne Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure bei Anpassung von mindestens zwei binären Wechselwirkungsparametern ca. 1.4 %. Eine weitere Verbesserung in der Wiedergabe des Drucks ergibt sich mit Berücksichtigung der chemischen Wechselwirkungen nicht. Die ermittelten binären Wechselwirkungsparameter sind im Anhang C.2.2 in der Tabelle C 5 zusammengestellt. In der Abbildung 26 sind die Ergebnisse der Berechnungen mit beiden Modellversionen im Vergleich mit Messwerten dargestellt. Die Abbildung zeigt nochmals, dass bei der Beschreibung von Phasengleichgewichten essigsäurehaltiger Systeme die Assoziation der Essigsäure berücksichtigt werden muss, um eine gute Wiedergabe der Messwerte zu ermöglichen.

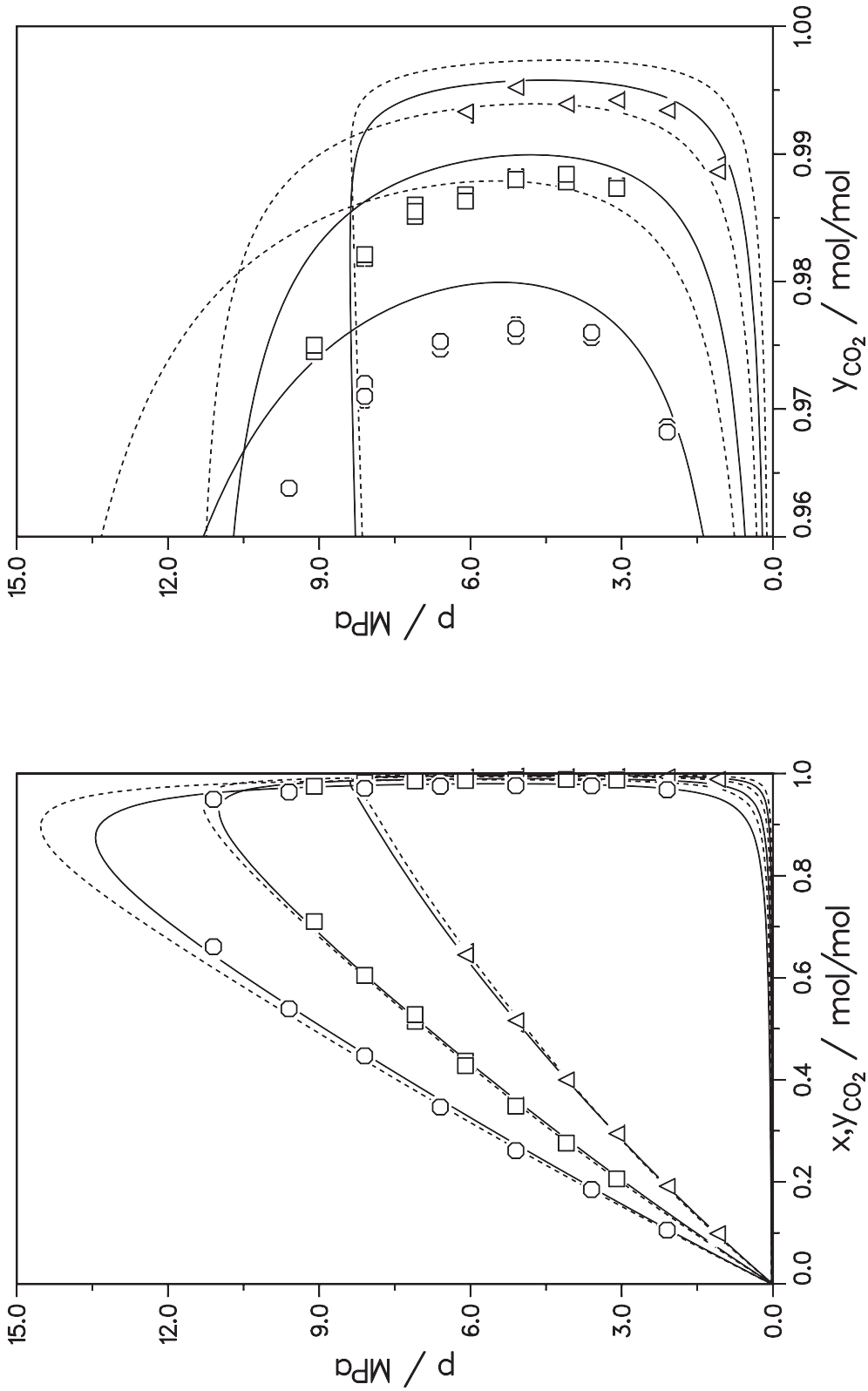

Abbildung 26: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Essigsäure: Vergleich der Messwerte von Bamberger [13] mit Ergebnissen der Korrelation mit der Peng-Robinson-Gleichung; △ 313 K; □ 333 K; ○ 353 K; —— mit Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure, $K_{CO_2,HAc} = 0$; --- ohne Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure, jedoch mit Anpassung von drei binären Wechselwirkungsparametern MR: Huron-Vidal (HV)

4.1.3.3 Wasser + Essigsäure

Für das System Wasser + Essigsäure liegen weder eigene Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsmessungen noch Messwerte aus der Arbeit von Bamberger vor, so dass hier zur Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter ausschließlich auf Literaturdaten zurückgegriffen werden musste. Für das System Kohlendioxid + Essigsäure wurde gezeigt, dass die Dimerisierung der Essigsäure nicht vernachlässigt werden kann, so dass die Phasengleichgewichte des Gemischs Wasser + Essigsäure ausschließlich mit Berücksichtigung der chemischen Wechselwirkungen der Essigsäure beschrieben wurden. Einen Vergleich zwischen den Versionen mit bzw. ohne Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure und der Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid findet man bei Bamberger [13].

Zur Anpassung werden sowohl Messreihen bei konstanter Temperatur (298–353 K, die Anpassung für diese Daten erfolgt durch Vorgabe von Temperatur und Zusammensetzung der flüssigen Phase), als auch bei konstantem Druck (9–101 kPa, bei Vorgabe von Druck und Zusammensetzung der flüssigen Phase) verwendet. Die Ergebnisse sind im Anhang C.2.3 in der Tabelle C 7 zusammengefasst. Im Gegensatz zum System Kohlendioxid + Essigsäure können für das System Wasser + Essigsäure auch bei Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure die Messwerte ohne Anpassung von mindestens zwei binären Parametern nicht befriedigend beschrieben werden. Die Abweichungen betragen bei Verwendung der zweiparametrigen Mischungsregel (und Anpassung der beiden Parameter) nach Panagiotopoulos und Reid bzw. Mathias et al. im Druck im Mittel 0.91 %, in der Temperatur 0.42 K und im Molanteil der Essigsäure in der Gasphase 4.9 %. Mit der zweiparametrigen Mischungregel HV2 ergeben sich ähnlich große Abweichungen. Die ähnlich aufgebaute Mischungsregel HV2m gibt die Messwerte dagegen deutlich schlechter wieder. Die Verwendung einer dreiparametrigen Mischungsregel (Sa und HV) führt nur zu einer geringfügigen Verbesserung der Wiedergabe der Messwerte. In der Abbildung 27 werden einige Beispiele für die Wiedergabe der Messwerte gezeigt.

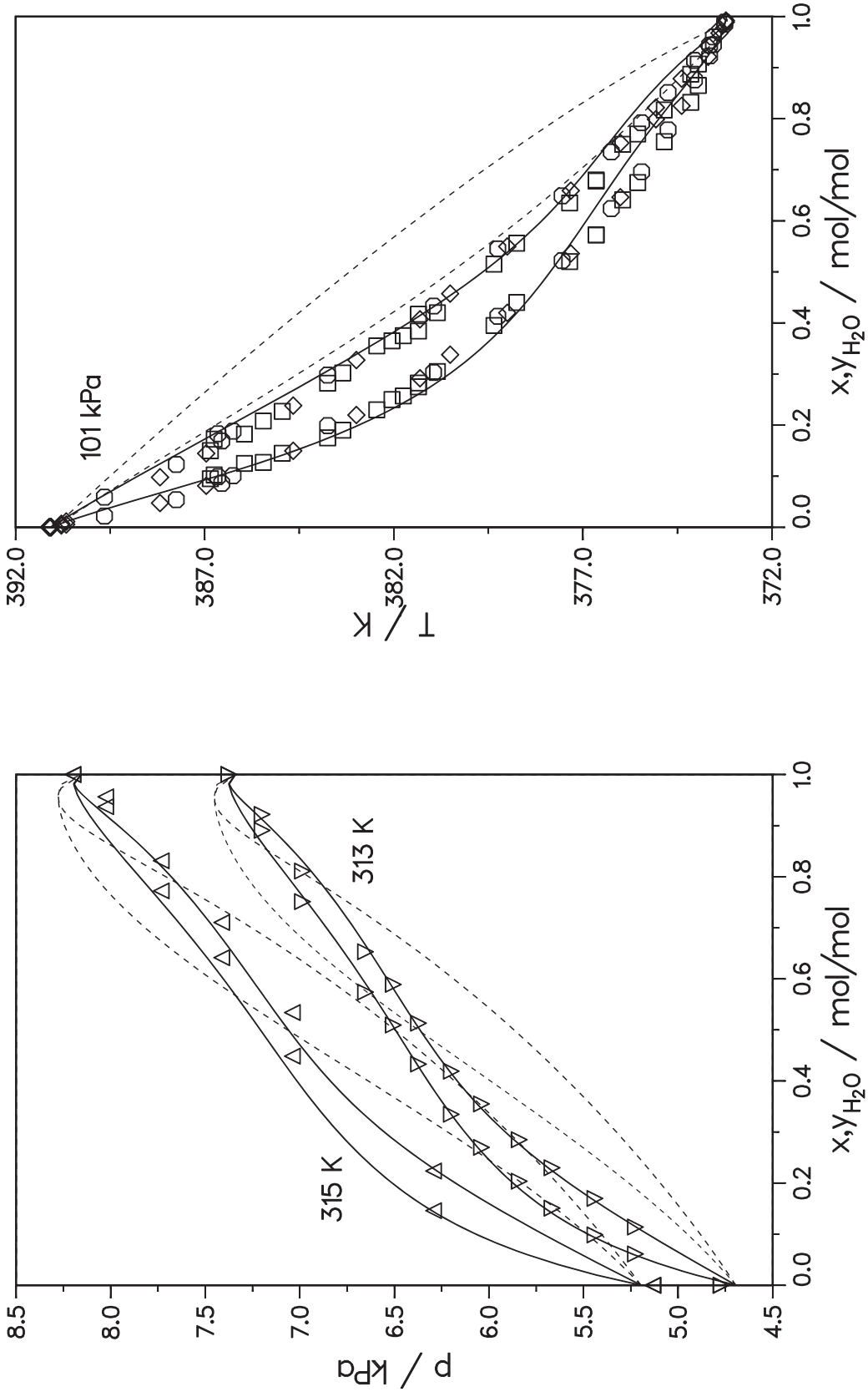

Abbildung 27: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Essigsäure: Vergleich von Messwerten mit Ergebnissen der Korrelation mit der Peng-Robinson-Gleichung: (links) ▽ 313 K [73]; △ 315 K [158]; --- MR: van der Waals; —— MR: Panagiotopoulos und Reid; (rechts) bei 101 kPa ◇ [25]; ○ [56]; □ [137]; --- MR: Huron Vidal (HV2m); —— MR: Sandoval

4.1.4 Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure

Die Berechnung der Dampf-Flüssigkeits- und Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure erfolgte mit der Peng-Robinson-Gleichung unter Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure. Die benötigten Wechselwirkungsparameter der verschiedenen Mischungsregeln wurden aus den Korrelationen der binären Randsysteme Kohlendioxid + Wasser, Kohlendioxid + Essigsäure und Wasser + Essigsäure übernommen. D. h. es wurden bei der Bestimmung der Wechselwirkungsparameter keine experimentellen Informationen über das ternäre System verwendet. Es handelt sich somit bei den Rechenwerten für das ternäre Gemisch Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure um eine vollständige Vorhersage.

Die Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgte unter der Vorgabe von Druck und Temperatur sowie des Verhältnisses der pauschalen Molanteile von Essigsäure zu Wasser in der wässrigen Phase. Anhand einiger Beispiele werden die Rechenergebnisse unter Verwendung der verschiedenen Mischungsregeln mit den Messwerten (vgl. Kap. 3.2.3) verglichen.

Als Beispiel für ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht sind in der Abbildung 28 die Rechenwerte für 343 K und 10 MPa (mit der einparametrigen van der Waals-Mischungsregel und der dreiparametrigen Mischungsregel von Sandoval) mit den Messwerten verglichen. Die einparametrige Mischungsregel, die in der Wiedergabe der binären Systeme bereits Schwächen gegenüber den mehrparametrigen Mischungsregeln zeigte, gibt das Dampf-Flüssigkeits-Gebiet deutlich zu klein wieder. Mit allen anderen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Mischungsregeln kann das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht quantitativ vorhergesagt werden.

In den Abbildungen 29 und 30 werden Beispiele für Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte gezeigt. Die Abweichungen zwischen den Messwerten und den Rechenwerten sind für alle zwei- und dreiparametrigen Mischungsregeln erwartungsgemäß deutlich größer als für die Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte. Das berechnete Flüssig-Flüssig-Gebiet ist im Vergleich zu den Messwerten in Richtung höherer Essigsäuregehalte verschoben, d. h. auch der kritische Punkt der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke wird bei der Rechnung schlecht wiedergegeben. Besonders deutlich wird dies in der Abbildung 29 am Beispiel der dreiparametrigen Huron-Vidal-Mischungsregel (HV). Neben der Überschätzung der Größe des Zweiphasengebietes wird auch die Steigung der Konoden falsch wiedergegeben (in der Abbildung 29 für Mischungsregl HV nicht gezeigt). Es werden nahezu gleiche Molan-

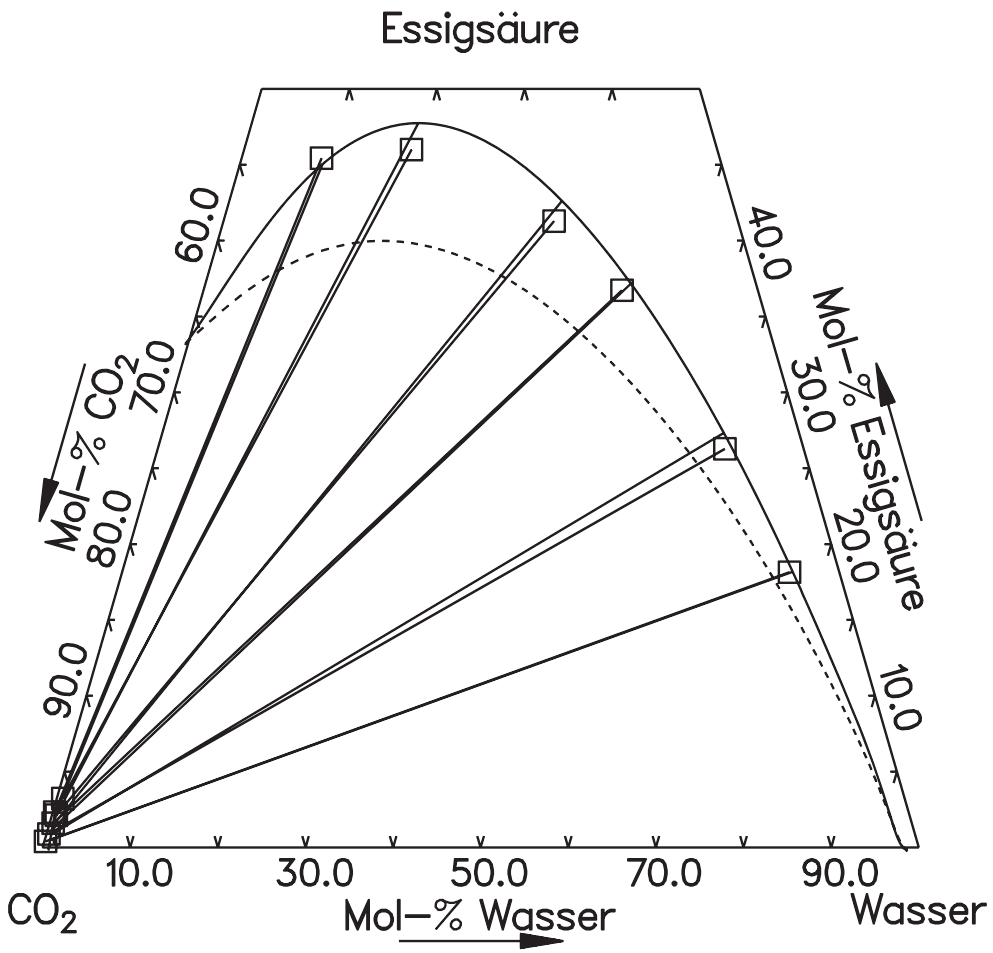

Abbildung 28: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 343 K und 10 MPa: □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR van der Waals); —— Vorhersage (MR Sandoval)

teile der Essigsäure in der überkritischen Phase wie in der wässrigen Phase berechnet. Mit den beiden zweiparametrigen Huron-Vidal-Mischungsregeln gelingt die Wiedergabe deutlich besser, aber auch hier wird die Löslichkeit von Essigsäure in der CO_2-reichen Phase überschätzt und der Kohlendioxidgehalt der wässrigen Phase mit zunehmender Essigsäurekonzentration unterschätzt.

Die Mischungregeln von Pangiotopoulos und Reid bzw. von Mathias et al. liefern bei der Korrelation der binären Randsysteme identische Ergebnisse, d. h. die Wechselwirkungsparameter der beiden Mischungsregeln lassen sich ineinander umrechnen. Im Kapitel 2.4.2.2 wurde gezeigt, dass die Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid das Michelsen-Kistenmacher-Syndrom aufweist, und somit inkonsistent ist. Bei der Vorhersage der Phasengleichgewichte für das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure zeigt sich jedoch, dass bei Verwendung der Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid

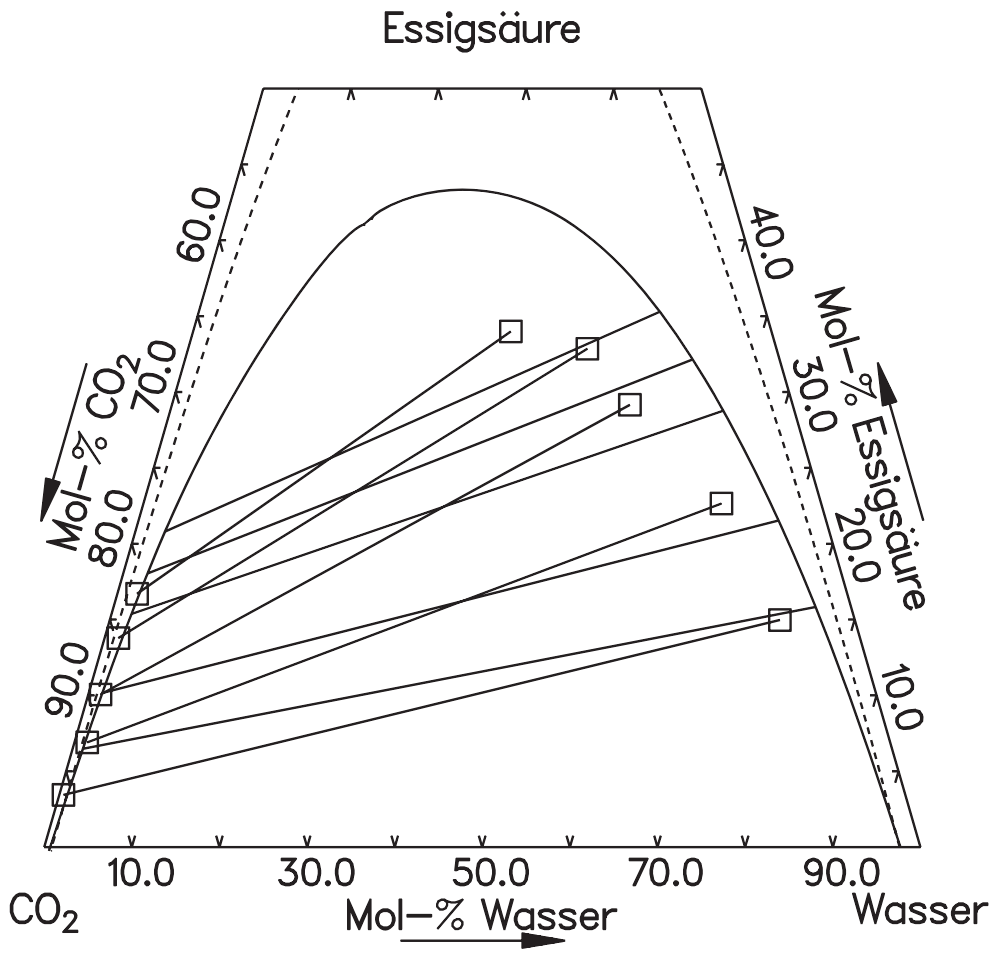

Abbildung 29: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K und 25 MPa: □ diese Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Huron-Vidal (HV)); —— Vorhersage (MR Huron-Vidal (HV2m))

die Messwerte deutlich besser wiedergeben werden als bei Verwendung der Mischungsregel von Mathias et al.. Mit der Mischungsregel von Mathias et al. wird sowohl die Größe der Mischungslücke als auch die Löslichkeit der Essigsäure in der überkritischen Phase überschätzt. Die Einwände gegen die Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid können dadurch etwas entkräftet werden, dass das Michelsen-Kistenmacher-Syndrom nur dann eine Rolle spielt, wenn Phasengleichgewichte von chemisch sehr ähnlichen Komponenten beschrieben werden sollen. Dies ist in der vorliegenden Arbeit nicht der Fall.

Die geringsten Abweichungen zwischen Vorhersage und Messwerten ergeben sich mit der Mischungsregel von Sandoval. Hierzu sind im Anhang C.3.1 für alle mit der statischen Apparatur ermittelten Messwerte, die entsprechenden Vergleiche in Form von Dreiecksdiagrammen zusammengestellt.

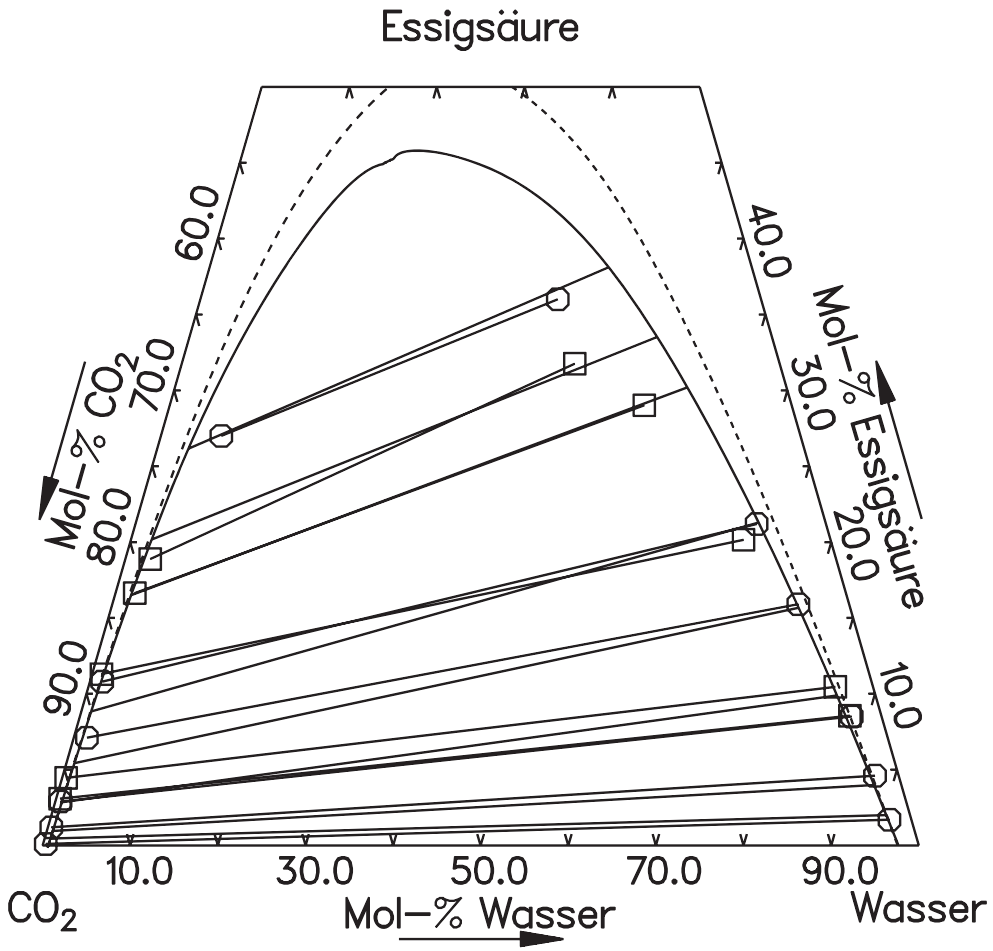

Abbildung 30: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser Essigsäure bei 313 K und 20 MPa: □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; ○ [107]; --- Vorhersage (MR Mathias et al.); —— Vorhersage (MR Panagiotopoulos und Reid)

4.2 Ergebnisse für die salzhaltigen Systeme

Zur Beschreibung des Phasengleichgewichts der salzhaltigen Systeme wird die im Kapitel 2.4.2.1 vorgestellte Peng-Robinson-Gleichung um einen Debye-Hückel-Term ΔA^{DH} und einen Term ΔA^{IWW} zur Beschreibung der ionischen Wechselwirkungen zwischen den molekularen Komponenten und den Ionen erweitert (vgl. Kap. 2.4.2.3). Im Debye-Hückel-Beitrag sind keine anpassbaren Größen vorhanden. Als einzige weitere Information müssen die relativen Dielektrizitätskonstanten der molekularen Komponenten (Lösungsmittel) bekannt sein. Diese sind für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierenden Komponenten im Anhang C.4 zusammengestellt.

Für den Beitrag ΔA^{IWW} müssen binäre und teilweise ternäre Wechselwirkungsparameter an Messwerte von Phasengleichgewichten angepasst werden. Dabei werden – ähnlich wie

bei der Modellierung der salzfreien Systeme – diese Wechselwirkungsparameter an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte salzhaltiger Randsysteme angepasst. Anschließend wird versucht, das Phasengleichgewicht der experimentell untersuchten quaternären salzhaltigen Systeme vorherzusagen. Die Reinstoffparameter der molekularen Komponenten sowie die für die verschiedenen Mischungsregeln bestimmten binären Wechselwirkungsparameter wurden unverändert aus der Modellierung der salzfreien Systeme übernommen. Für Ionen werden außer der Ladungszahl keine Reinstoffgrößen benötigt. Im Einzelnen werden folgende ionische Wechselwirkungsparameter benötigt, die an Messwerte der angegebenen Phasengleichgewichte angepasst wurden:

- Wasser + Salz (aus Osmotischen Koeffizienten)
- Kohlendioxid + Salz (aus Gaslöslichkeiten in elektrolythaltigen wässrigen Lösungen)
- Essigsäure + Salz bzw. Methanol + Salz (aus Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten im System Wasser + organ. Komponente + Salz)

4.2.1 Wasser + Salz

Zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter zwischen Natriumchlorid bzw. Natriumacetat einerseits und Wasser andererseits werden osmotische Koeffizienten verwendet. Für das Gemisch Wasser + Natriumchlorid wird die zur Anpassung erforderliche Datenbasis mit Hilfe des Modells von Pitzer [115] zwischen 298 und 353 K für Salzmolalitäten bis zu 6 mol/kg generiert. Für Natriumacetat in Wasser liegen für das Modell von Pitzer nur Parameter für 298 K bis zu einer Salzmolalität von 3.5 mol/kg vor. Am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik wurden von Xia [168] (bisher unveröffentlicht) isopiestische Untersuchungen für höhere Salzmolalitäten bis zu 6 mol/kg und höhere Temperaturen (313 und 333 K) durchgeführt. Diese Daten werden ebenfalls zu Anpassung verwendet.

Die Beziehungen zur Berechnung des osmotischen Koeffizienten mit einer thermischen Zustandsgleichung sind im Anhang A.2 angegeben. Für ein Gemisch Wasser + Salz können maximal ein binärer und zwei ternäre ionische Wechselwirkungsparameter angepasst werden, wobei bei Anpassung aller drei Parameter keine eindeutige Lösung gefunden wurde. Für das System Wasser + Natriumchlorid ist es im Konzentrationsbereich bis zu 6 mol NaCl/kg Wasser ausreichend, den binären Parameter $B_{H_2O,NaCl}$ und einen ternären

Parameter $C_{H_2O,NaCl,NaCl}$ anzupassen (vgl. Kap. 2.4.2.3). Diese Parameter werden aufgrund des kleinen Temperaturbereichs (298 – 353 K) im Gegensatz zum Energieparameter a als temperaturunabhängig betrachtet. Eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit führt zu keiner deutlichen Verbesserung der Wiedergabe des osmotischen Koeffizienten. Der relative Fehler in der Wiedergabe des osmotischen Koeffizienten beträgt – gemittelt über den Temperaturbereich von 298 bis 353 K und über den Konzentrationsbereich bis zu 6 mol/kg – 0.67 %. In der Abbildung 31 sind die Ergebnisse der Anpassung dargestellt.

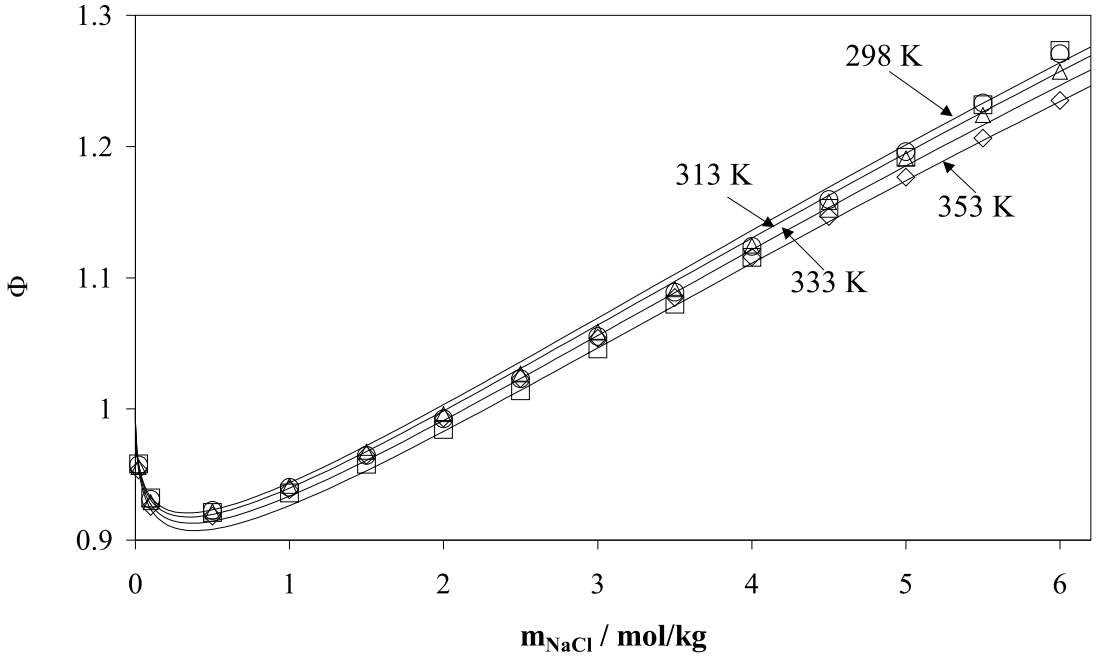

Abbildung 31: Osmotischer Koeffizient des Systems Wasser + Natriumchlorid: □ 298 K [115]; ◯ 313 K [115]; △ 333 K [115]; ◇ 353 K [115]; —— Korrelation

Für Natriumacetat ist es ausreichend, nur den binären Parameter $B_{H_2O,NaAc}$ zur Korrelation zu verwenden, da aufgrund der vergleichbar geringen Datenbasis eine Anpassung von ternären Parametern oder auch eine Berücksichtigung einer Temperaturabhängigkeit der Parameter keine deutliche Verbesserung in der Wiedergabe liefert. Der mittlere relative Fehler bei der Wiedergabe der osmotischen Koeffizienten beträgt – im Temperaturbereich von 298 bis 333 K und einer maximalen Salzmolalität von 6 mol/kg – 1.36 % (vgl. Abb. 32). Die ermittelten Parameter und die mittleren relativen Abweichungen für die einzelnen Isothermen sind in der Tabelle C 10 im Anhang C.5.1 zusammengestellt.

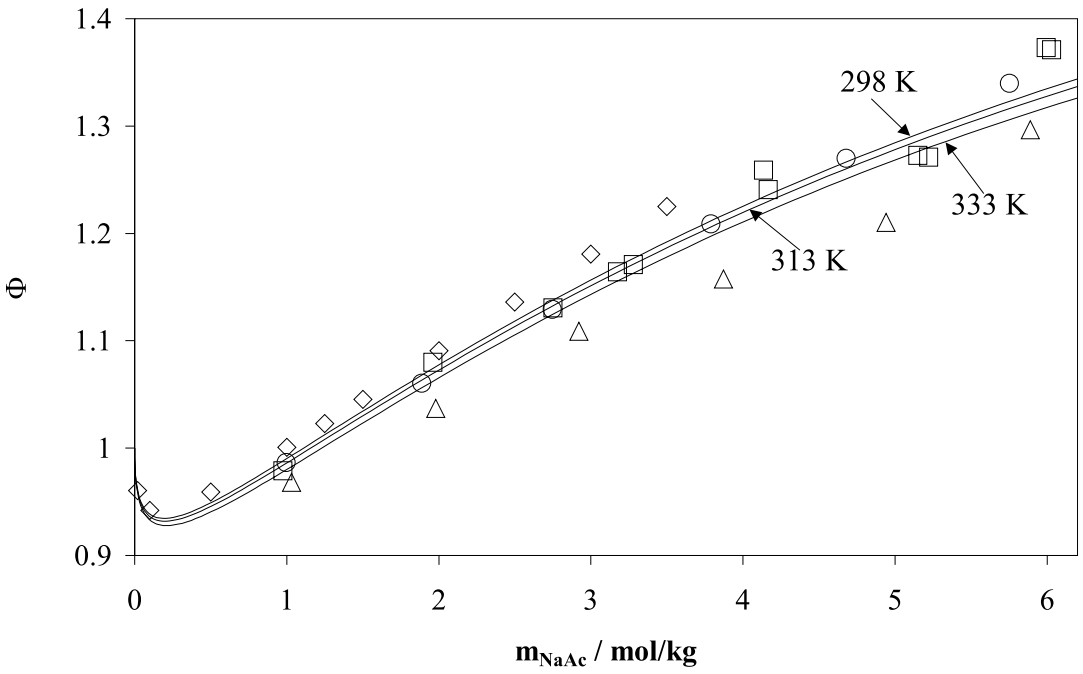

Abbildung 32: Osmotischer Koeffizient des Systems Wasser + Natriumacetat: □ 298 K [168]; ◯ 313 K [168]; △ 333 K [168]; ◇ 298 K [115]; —— Korrelation

4.2.2 Kohlendioxid + Wasser + Salz

Die Anpassung der im Betrag ΔA^{IWW} enthaltenen Wechselwirkungsparameter zwischen Kohlendioxid und Natriumchlorid bzw. Natriumacetat erfolgte an Messwerte für den Gesamtdruck im System Kohlendioxid + Wasser + Salz. Dabei wurden die Messwerte von Rumpf et al. [128] bzw. von Xia et al. [167] im Temperaturbereich von 313 bis 353 K, bei Salzmolalitäten bis zu 6 mol pro kg Wasser verwendet. Für das salzfreie System Kohlendioxid + Wasser wurden im Kapitel 4.1.3.1 die Ergebnisse der Anpassung für die verschiedenen Mischungsregeln des Energieparameters a gezeigt. Da sich für verschiedene Mischungsregeln unterschiedliche Korrelationsergebnisse ergaben, müssten die Wechselwirkungsparameter im Beitrag ΔA^{IWW} für jede Mischungsregel des Energieparameters bestimmt werden. Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit werden dabei nur die Mischungsregeln von Panagiotopoulos und Reid, Mathias et al. und Sandoval et al. verwendet, da sich mit diesen Mischungsregeln die besten Vorhersagen für das Phasengleichgewicht der ternären salzfreien Systeme ergaben (vgl. Kap. 4.1.4 und Anh. C.3.2).

In der Abbildung 33 ist für die Systeme Kohlendioxid + Wasser + Natriumchlorid bzw.

Natriumacetat das Ergebnis der Anpassung am Beispiel der 333 K-Isotherme gezeigt. Durch Zugabe von Natriumchlorid wird Kohlendioxid „ausgesalzen“. Z. B. muss durch die Zugabe von 4 mol Natriumchlorid pro kg Wasser ein im Vergleich zum salzfreien System doppelt so hoher Gesamtdruck aufgebracht werden, um die gleiche Menge Kohlendioxid zu lösen. Zur quantitativen Beschreibung dieses Effektes reicht die zusätzliche Berücksichtigung des binären ionischen Parameters $B_{CO_2,NaCl}$ aus. Die Ergebnisse der Anpassung sind im Anhang C.5 in der Tabelle C 11 detailliert zusammengestellt. Eine ergänzende grafische Darstellung zeigt die Abbildung C 27. Mit den Mischungsregeln von Panagiotopoulos und Reid und von Sandoval et al. ergibt sich eine mittlere relative Abweichung zwischen den Mess- und Rechenwerten für den Gesamtdruck von 2.7 %, für die Mischungsregel von Mathias et al. von 3.5 %, so dass auf eine Temperaturabhängigkeit des Parameters $B_{CO_2,NaCl}$ verzichtet werden kann.

Bei der Beschreibung des Phasengleichgewichts des Systems mit Natriumacetat müssen (vgl. Xia et al. [167]) neben der vollständigen Dissoziation des Salzes weitere chemische Reaktionen mit Beteiligung von ionischen Spezies in der flüssigen Phase berücksichtigt werden.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \tag{75}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+ \tag{76}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{77}$$

$$NaAC \rightleftharpoons Na^+ + Ac^- \tag{78}$$

$$H^+ + Ac^- \rightleftharpoons HAc \tag{79}$$

Da sowohl Kohlendioxid ($pK_S = 6.35$) als auch Essigsäure ($pK_S = 4.46$) schwache Säuren sind, wird ein Teil des Kohlendioxids nicht in molekularer Form, sondern als HCO_3^--Ionen in der flüssigen Phase gelöst[8]. Dies hat zur Folge, dass ein Teil der Acetat-Ionen zu molekularer Essigsäure umgewandelt wird. In der Abbildung 34 ist der berechnete Verlauf der „wahren“ Molalitäten der verschiedenen Spezies für dieses System dargestellt. Dabei zeigt sich, dass ab einer bestimmten pauschalen Kohlendioxidmenge die Molalität der HCO_3^--Ionen bzw. die Molalität der Essigsäure (HAc) nahezu konstant bleibt.

Da mit den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Rechenprogrammen keine chemischen Gleichgewichtsreaktionen mit ionischen Spezies beschrieben werden können, wird

[8] Die Bildung von CO_3^{2-}-Ionen kann dagegen vernachlässigt werden.

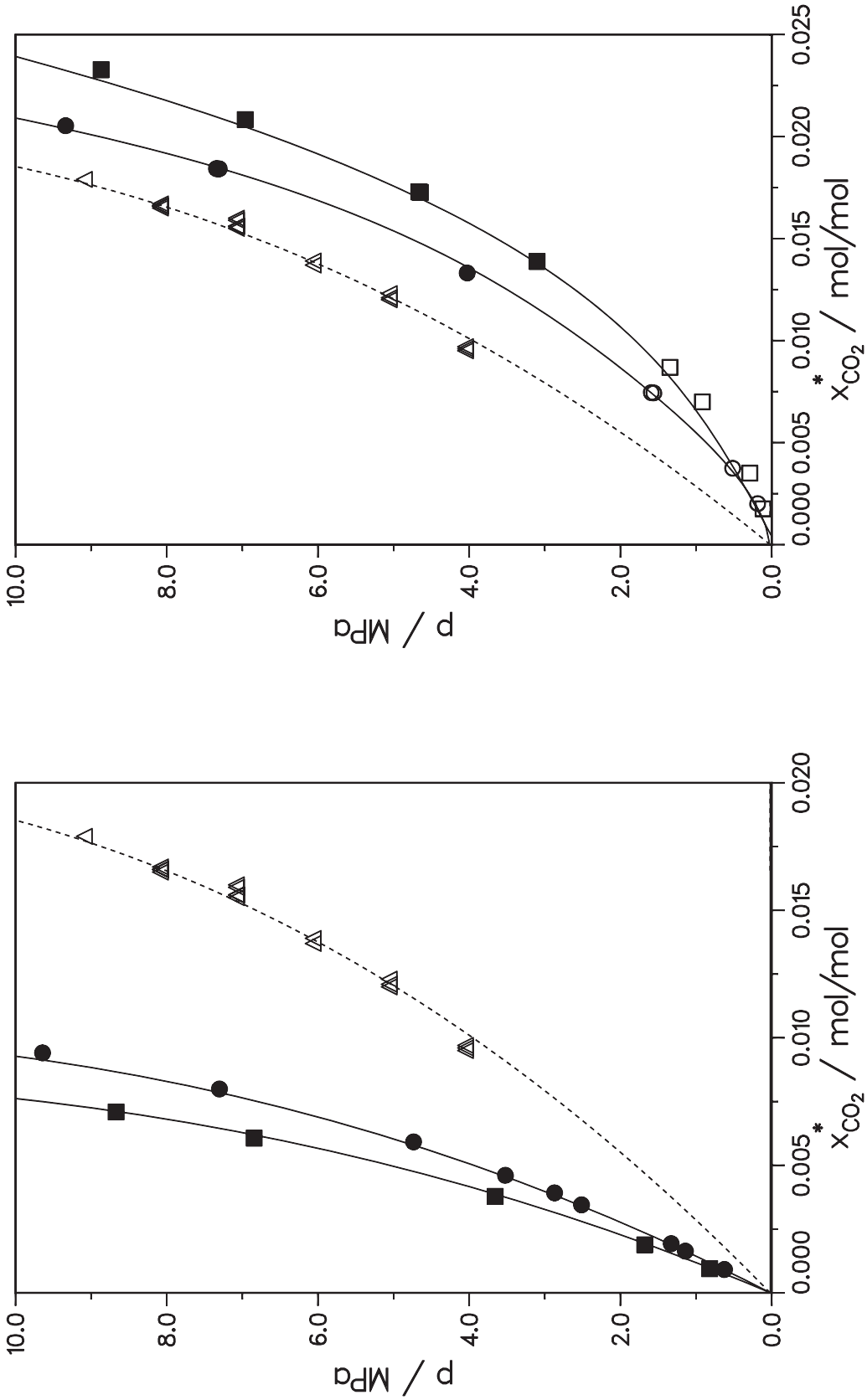

Abbildung 33: Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Salzlösungen bei 333 K ((links) mit Natriumchlorid [128], (rechts) mit Natriumacetat [167]) △ $m_{Salz} = 0$ mol/kg [13]; ● (○zur Anpassung nicht verwendet) m_{Salz} =4 mol/kg; ■ (□ zur Anpassung nicht verwendet) m_{Salz} =6 mol/kg; --- Korrelation salzfrei; —— Korrelation salzhaltig

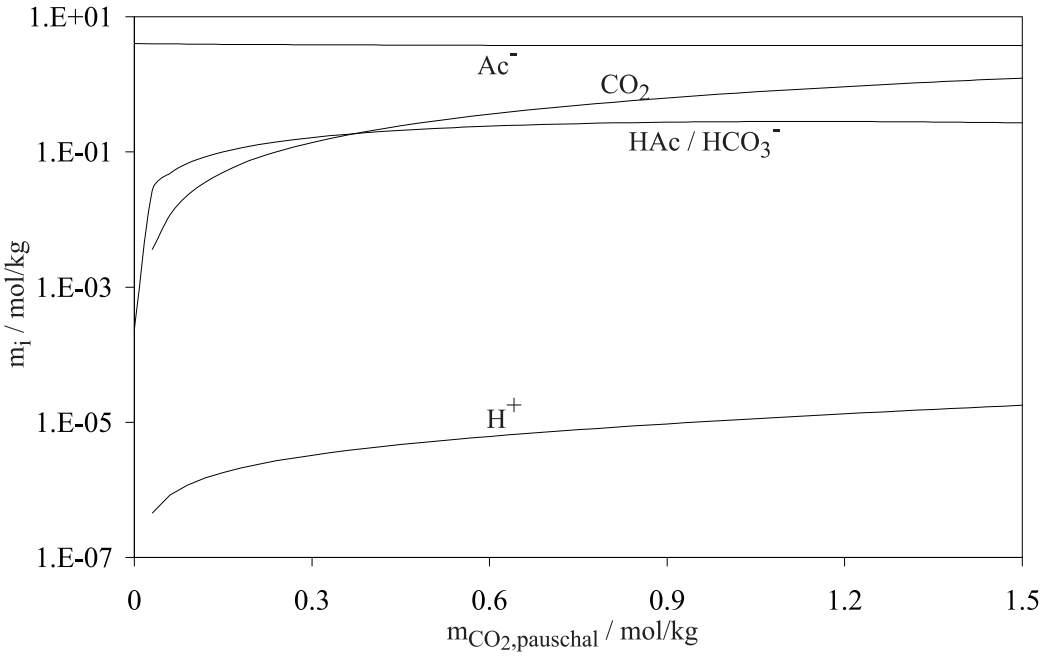

Abbildung 34: Speziesverteilung in der flüssigen Phase für System Kohlendioxid + Wasser + Natriumacetat bei 333 K und $m_{NaAc} = 4$ mol/kg berechnet mit dem Modell von Xia et al. [167]

folgende Vorgehensweise gewählt: Zur Anpassung der ionischen Wechselwirkungsparameter zwischen Kohlendioxid und Natriumacetat wurden mit Hilfe des Modells von Xia et al. die „wahre“ Kohlendioxidmenge berechnet und unter Vernachlässigung der dabei entstehenden Essigsäuremenge zur Anpassung verwendet. Als weitere Einschränkung werden nur die Messwerte verwendet, bei denen unabhängig von der pauschalen Kohlendioxidmolalität eine nahezu konstante HCO_3^--Molalität vorliegt. Zur Beschreibung der Messwerte sind dann zwei ionische Parameter ($B_{CO_2,NaAc}$ und $C_{CO_2,NaAc,NaAc}$) ausreichend. Die mittlere relative Abweichung für den Gesamtdruck beträgt 3.7 %. Bei der Vorhersage der Phasengleichgewichte für das quaternäre System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat zeigte sich, dass der zweite ternäre Parameter $C_{CO_2,CO_2,NaAc}$ zur Beschreibung der Phasengleichgewichte bei großen Kohlendioxidkonzentrationen in der wässrigen Phase ebenfalls benötigt wird, so dass an die Messwerte für das Phasengleichgewicht des Systems Kohlendioxid + Wasser + Natriumacetat alle drei möglichen ionischen Wechselwirkungsparameter ($B_{CO_2,NaAc}$, $C_{CO_2,NaAc,NaAc}$, $C_{CO_2,CO_2,NaAc}$) angepasst werden müssen. Der Gesamtdruck kann dann mit einer mittleren relativen Abweichung von 3.5 % – unabhängig von der verwendeten Mischungsregel – wiedergegeben werden, d. h. durch die Verwendung von drei Parametern kann gegenüber der Anpassung mit zwei Parametern nur eine sehr kleine Verbesserung in der Wiedergabe des Phasengleichgewichts erzielt werden.

Auf eine Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Parameter wurde verzichtet, da sich dafür keine eindeutige Lösung ergab. Die Zahlenwerte für die Parameter sind im Anhang C.5.2 in der Tabelle C 11 zusammengestellt. Zusätzlich zur 333 K-Isotherme (vgl. Abb. 33) sind die grafischen Darstellungen für die Vergleiche zwischen den Messwerten und der Korrelation für 313 und 353 K im Anhang C.5.2 in der Abbildung C 28 gezeigt.

4.2.3 Wasser + organisches Lösungsmittel + Salz

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Modellierung der Phasengleichgewichte der Systeme Wasser + Methanol + Natriumchlorid und Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bzw. Natriumacetat diskutiert. Zur Anpassung der ionischen Wechselwirkungsparameter wird die gleiche Vorgehensweise wie zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter der Mischungsregeln für den Energieparameter a (vgl. Kap. 4.1.2) gewählt. D. h. bei einer Vorgabe von Druck (bzw. Temperatur) und der Zusammensetzung der flüssigen Phase werden die Abweichungen zwischen der berechneten Temperatur (bzw. dem berechneten Druck) und der gemessenen Temperatur (bzw. dem gemessenen Druck) mit dem Faktor 5 gewichtet. Die Abweichungen zwischen der berechneten Konzentration für Essigsäure bzw. Methanol in der gasförmigen Phase zur gemessenen Zusammensetzung werden dagegen nur einfach berücksichtigt.

Das methanolhaltige System dient als Testsystem für die neu entwickelte Zustandsgleichung zur Beschreibung von Zweiphasengleichgewichten in elektrolythaltigen Systemen. Zum Einen lässt sich das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des salzfreien Gemischs Wasser + Methanol mit der Peng-Robinson-Gleichung sehr gut beschreiben (vgl. Anh. C.2.5), zum Anderen liegt eine große Anzahl von Messwerten für das System Wasser + Methanol + Natriumchlorid vor. In der Abbildung 35 ist ein Vergleich zwischen Rechen- und Messwerten sowohl für das salzfreie als auch für das salzhaltige System dargestellt. Bei den Untersuchungen von Johnson und Furter [62] war die flüssige Phase mit Natriumchlorid gesättigt, d. h. es lag ein feste Phase aus Natriumchlorid vor. Für hohe Wassergehalte beträgt die Salzmolalität bis zu 6.8 mol Natriumchlorid pro kg Lösungsmittelgemisch, bestehend aus Wasser und Methanol, mit zunehmendem Methanolgehalt reduziert sich dieser Wert auf bis zu 0.06 mol/kg. Hieraus folgt eine deutlich höhere Siedetemperatur der salzhaltigen Mischung im Vergleich zur salzfreien Mischung im Bereich hoher Wassergehalte. Durch die Salzzugabe erhöht sich der Methanolgehalt in der Gasphase

(„Aussalzen“ von Methanol aus der flüssigen Phase). Zur Beschreibung des Einflusses von Natriumchlorid auf das Phasengleichgewicht ist es ausreichend, einen binären ionischen Wechselwirkungsparameter ($B_{MeOH,NaCl}$) an die Messwerte anzupassen. In Analogie zu allen anderen Systemen und aufgrund des begrenzten Temperaturbereichs wurde auf eine Temperaturabhängigkeit des Parameters $B_{MeOH,NaCl}$ verzichtet. Bei Verwendung der Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid ergeben sich die im Anhang C.5.3 in der Tabelle C 12 zusammengestellten Ergebnisse.

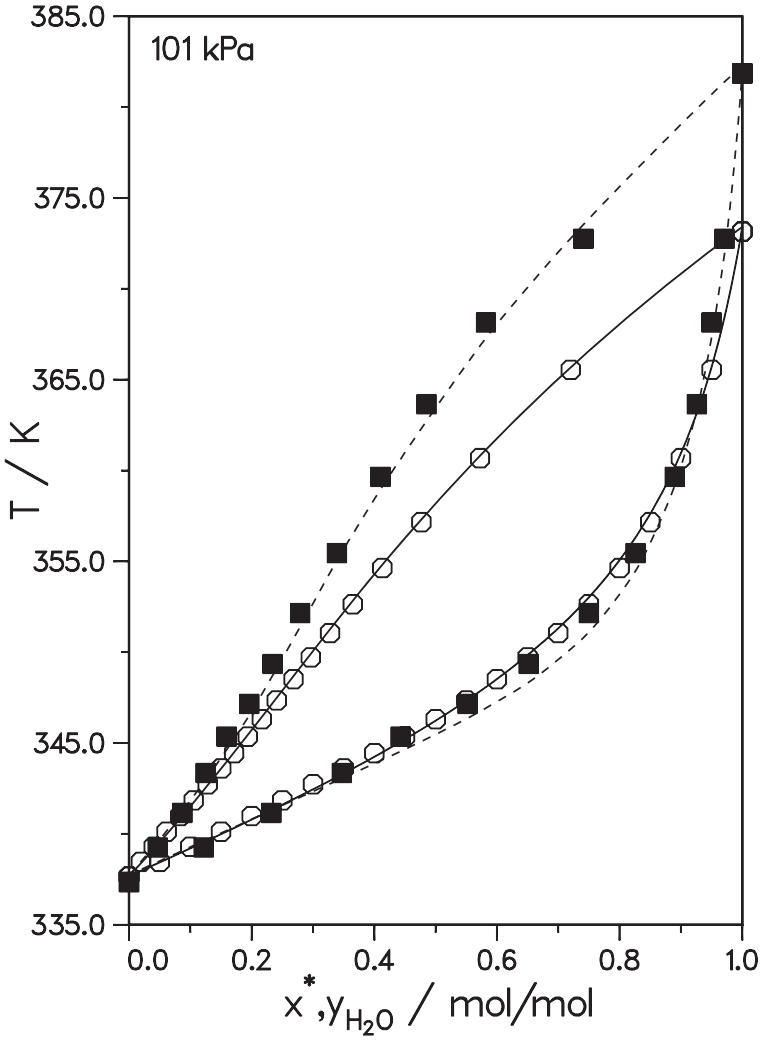

Abbildung 35: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Methanol (+ Natriumchlorid) (Vergleich von Messwerten mit Ergebnissen der Korrelation mit der erweiterten Peng-Robinson-Gleichung und der Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid): ○ salzfrei [68]; ■ Flüssigphase gesättigt mit NaCl [62]; —— Korrelation salzfrei; --- Korrelation salzhaltig

Für das System Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid konnten in der Literatur nur 7 Messwerte zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bei 101 kPa gefunden werden. Es

handelt es sich dabei um Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte mit einer an Natriumchlorid gesättigten Flüssigphase [102]. Die Abbildung 36 zeigt einen Vergleich von Rechen- und Messwerten[9]. Bei hohen Essigsäureanteilen unterscheidet sich sowohl die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen als auch die Siedetemperatur nur geringfügig von den entsprechenden Werten des salzfreien Systems, was wegen der geringen Löslichkeit von Natriumchlorid nicht überrascht. Mit zunehmendem Anteil an Wasser nimmt der Salzgehalt deutlich zu, dadurch erhöht sich die Siedetemperatur und es wird ein „scheinbarer" azeotroper Punkt beobachtet (vgl. Kap. 2.3.3). Bei geringen Wassergehalten ist Essigsäure die schwerflüchtige Komponente, bei hohem Wasseranteil wird dagegen Wasser aufgrund der Salzzugabe zur schwerflüchtigen Komponente. Trotz der geringen Anzahl von 7 Messwerten müssen zur ausreichend genauen Wiedergabe zwei Wechselwirkungsparameter – $B_{HAc,NaCl}$ und $C_{HAc,HAc,NaCl}$ – angepasst werden. Dabei erfolgte die Beschreibung des salzhaltigen Systems ausschließlich mit Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure. Die numerischen Ergebnisse der Anpassung für die Mischungsregeln von Panagiotopoulos und Reid, Mathias et al. und Sandoval et al. sind in der Tabelle C 13 im Anhang C.5.3 zusammengestellt. Mit diesen Mischungsregeln ergeben sich kaum Unterschiede in der Güte der Wiedergabe der experimentellen Ergebnisse.

Die Datenlage zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems Wasser + Essigsäure + Natriumacetat ist ähnlich schlecht wie beim System mit Natriumchlorid. Es liegen ausschließlich Angaben zur Zusammensetzung der koexistierenden Phasen bei einem Druck von 101 kPa vor [102]. Angaben zur Siedetemperatur wurden nicht gefunden. Natriumacetat ist in großen Mengen in reiner Essigsäure löslich (vgl. Anh. B.3.4). Da die relative Dielektrizitätskonstante von reiner Essigsäure nur ca. 6 beträgt, muss davon ausgegangen werden, dass Natriumacetat nicht vollständig dissoziert vorliegt. Da in der verwendeten Zustandsgleichung die Salze stets als vollständig dissoziiert betrachtet werden, kann die Löslichkeit von Natriumacetat in molekularer Form in reiner Essigsäure nicht berücksichtigt werden. Die wenigen Messwerte zeigen (vgl. Abb. 37), dass sich durch die Zugabe von Natriumacetat der Molanteil von Wasser in der Gasphase gegenüber dem salzfreien System erhöht. Zur Anpassung der ionischen Wechselwirkungsparameter wurden nur Messwerte bis maximal 50 mol-% Essigsäure in der flüssigen Phase berücksichtigt. Angepasst wurde

[9] Für das salzhaltige System können nur Rechnungen für die experimentell ermittelten Zusammensetzungen der flüssigen Phase durchgeführt werden. Dadurch ergibt sich der teilweise unstetige Verlauf der korrelierten Siede- und Taulinie des salzhaltigen Systems.

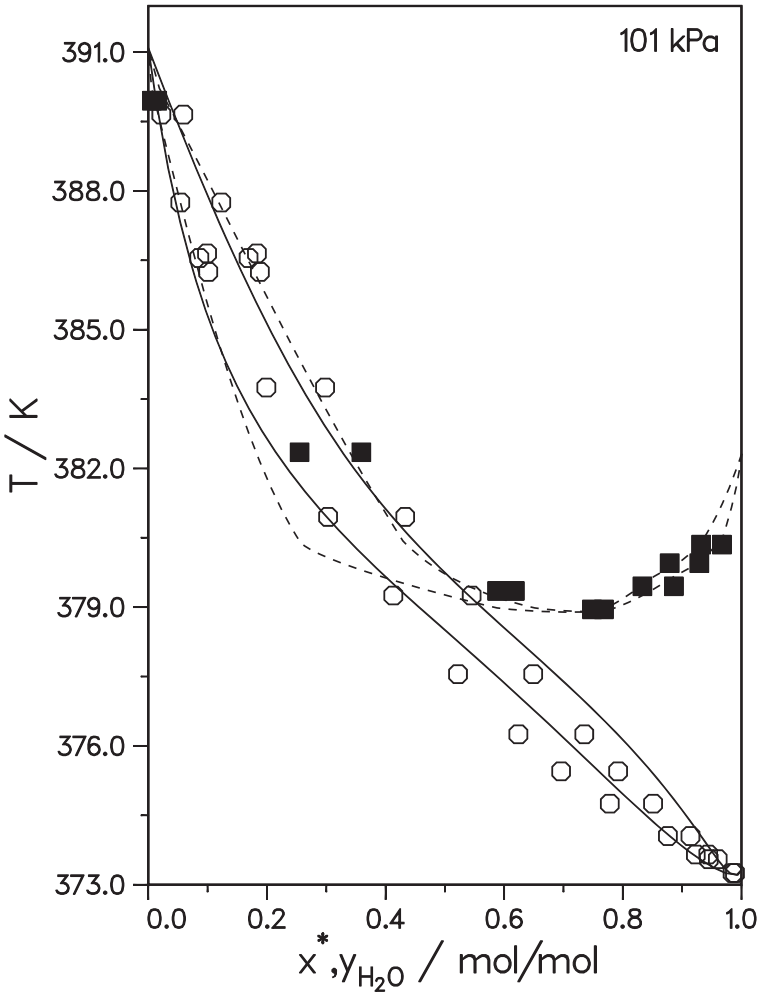

Abbildung 36: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Essigsäure (+ Natriumchlorid) (Vergleich von Messwerten mit Ergebnissen der Korrelation mit der erweiterten Peng-Robinson-Gleichung mit Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure und der Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid): ○ salzfrei [56]; ■ Flüssigphase gesättigt mit NaCl [102]; —— Korrelation salzfrei; --- Korrelation salzhaltig

nur der binäre Parameter $B_{HAc,NaAc}$. Damit gelingt die Beschreibung der Messwerte für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht in der „wasserreichen Ecke“ für salzhaltige Lösungen. Für hohe Essigsäuregehalte in Verbindung mit relativ hohen Salzmolalitäten ergeben sich keine physikalisch sinnvollen Ergebnisse.

4.2.4 Kohlendioxid + Wasser + organisches Lösungsmittel + Salz

Zur Berechnung der Phasengleichgewichte der quaternären, salzhaltigen Systeme werden sowohl der Energieparameter a, der durch Anpassung an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte

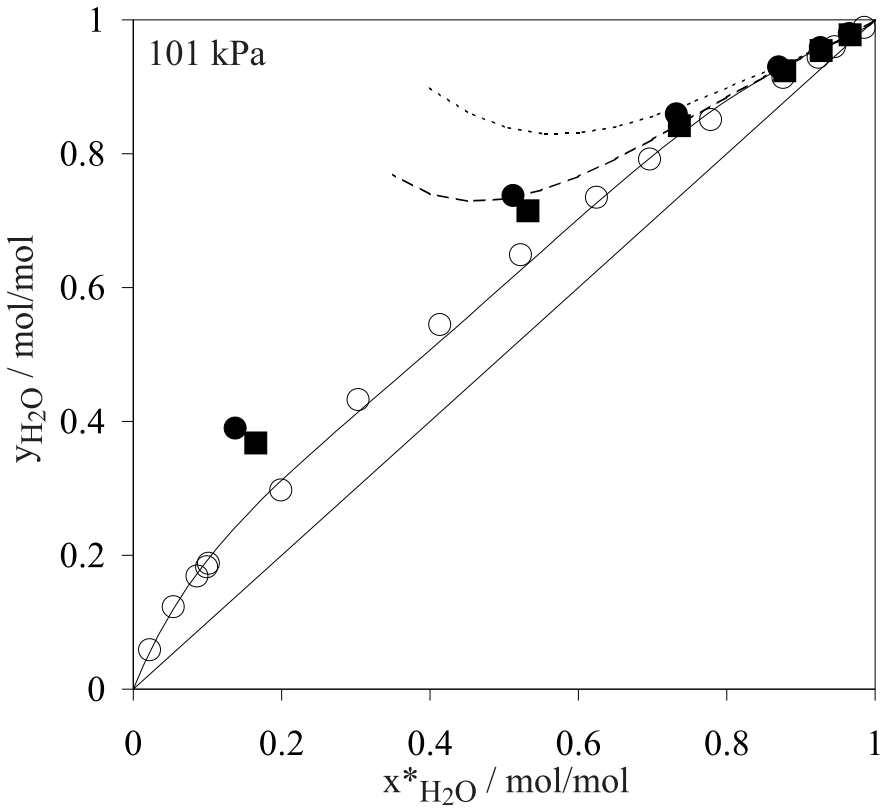

Abbildung 37: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Essigsäure (+ Natriumacetat) (Vergleich von Messwerten mit Ergebnissen der Korrelation der erweiterten Peng-Robinson-Gleichung mit Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure und der Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid): ○ salzfrei [56]; ■ Flüssigphase $m_{NaAc} = 3$ mol/kg [102]; ● Flüssigphase $m_{NaAc} = 2$ mol/kg [102] —— Korrelation salzfrei; --- Korrelation $m_{NaAc} = 2$ mol/kg; ····· Korrelation $m_{NaAc} = 3$ mol/kg

binärer salzfreier Systeme bestimmt wurde, als auch die ionischen Wechselwirkungsparameter, die an die Phasengleichgewichte verschiedener salzhaltiger Systeme (vgl. Kap. 4.2.1 bis 4.2.3) angepasst wurden, benötigt. Damit sind Vorhersagen für die quaternären Systeme möglich. In diesem Kapitel werden solche Vorhersagen mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Neben den eigenen Messwerten für die Systeme Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bzw. Natriumacetat liegen von Jödecke [60] bzw. Xia [168] Messwerte für die Löslichkeit von Kohlendioxid in flüssigen Mischungen aus Wasser + Methanol + Natriumchlorid vor.

Die Messwerte von Jödecke bzw. Xia für das methanolhaltige System wurden mit Hilfe einer Apparatur bestimmt, die nach dem synthetischen Prinzip arbeitet. Dabei wird eine bekannte Menge Kohlendioxid in einer thermostatisierten Hochdrucksichtzelle vorgelegt.

Anschließend wird solange ein Flüssigkeitsgemisch bekannter Zusammensetzung (bestehend aus Wasser, Methanol und Natriumchlorid) in die Zelle gepresst, bis Kohlendioxid vollständig in der Flüssigkeit gelöst ist. Die zugeführte Flüssigkeitsmenge wird volumetrisch bestimmt. Mit dieser Methode werden Druck, Temperatur und Zusammensetzung der flüssigen Phase ermittelt. Eine Bestimmung der Zusammensetzung der kohlendioxidreichen Phase ist nicht möglich. Mit der selben Apparatur wurden auch die Phasengleichgewichtsmessungen für das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + Methanol (vgl. Anh. C.3.2) durchgeführt.

In der Abbildung 38 sind beispielhaft die Rechenwerte für den Druck über einer Ausgangslösung mit 5 mol-% Methanol mit und ohne Natriumchlorid (1.7 mol pro kg Lösungsmittelgemisch aus Wasser und Methanol) bei 313, 353 und 393 K mit den Messwerten verglichen. Die Berechnung erfolgte dabei unter Vorgabe von Temperatur und Zusammensetzung der flüssigen Phase (vgl. Tab. 2, Seite 39). Durch die Zugabe von Natriumchlorid wird der Druck, der zur Lösung von Kohlendioxid erforderlich ist, erhöht – ähnlich wie im System Kohlendioxid + Wasser + Natriumchlorid. Zur Berechnung der Phasengleichgewichte wurde nur die Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid (PaR) verwendet, da damit für das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + Methanol eine deutlich bessere Vorhersage der Messwerte als mit der Mischungsregel von Mathias et al. möglich war, und die dreiparametrige Mischungsregel von Sandoval keine Verbesserung gegenüber der Mischungsregel von Pangiotopoulos und Reid lieferte. Der „Aussalzeffekt“ kann durch das im Rahmen der vorliegende Arbeit verwendete thermodynamische Modell – Peng-Robinson-Gleichung erweitert auf elektrolythaltige Mischungen – sowohl qualitativ als auch quantitativ wiedergegeben werden. Weitere Beispiele werden im Anhang C.5.4 in den Abbildungen C 29 und C 30 gezeigt.

Die Beschreibung des Phasengleichgewichts der essigsäurehaltigen Systeme erfolgt ausschließlich mit Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure. Bamberger [13] zeigte bereits, dass bei der Modellierung des Phasengleichgewichts des ternären salzfreien Gemischs Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure die Berücksichtigung der Assoziation der Essigsäure zu einer deutlichen Verbesserung in der Wiedergabe der Zusammensetzung der kohlendioxidreichen Phase führt (sowohl für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bei niedrigen Drücken als auch für das Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht bei hohen Drücken). Es zeigte sich dabei aber auch, dass durch die Berücksichtigung der Dimerisierung der Kohlendioxidgehalt in der wässrigen Phase mit zunehmenden Essigsäureanteil im Ver-

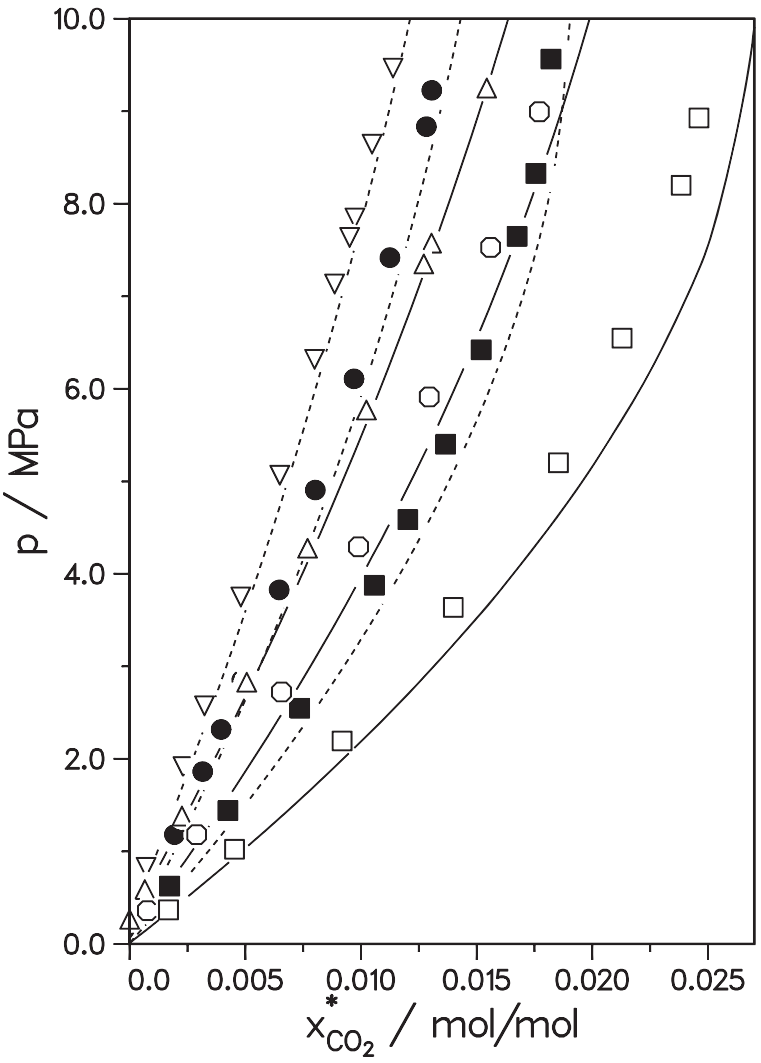

Abbildung 38: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol + Natriumchlorid [60, 168] (Ausgangslösung: 5 mol-% Methanol und $m_{NaCl} = 1.7$ mol/kg): □ salzfrei 313 K; ■ NaCl 313 K; ◯ salzfrei 353 K; ● salzhaltig 353 K; △ salzfrei 393 K; ▽ salzhaltig 393 K; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage salzhaltig

gleich zu den Messwerten – aber auch im Vergleich zur Modellierung ohne Assoziation – unterschätzt wird. Da in der vorliegenden Arbeit die Verteilung der Essigsäure auf die koexistierenden Phasen von Interesse ist, sollte die Steigung der Konoden in den Dreiecksdiagrammen für das salzfreie System durch das thermodynamische Modell möglichst gut wiedergegeben werden, um den Einfluss der Salze auf die Verteilung der Essigsäure auf die wässrige und kohlendioxidreiche Phase vorhersagen zu können.

Für die mit der statischen Apparatur ermittelten Phasengleichgewichte für das salzfreie System mit Drücken bis zu 29 MPa zeigte sich, dass die Mischungsregeln von Sandoval bzw. von Panagiotopoulos und Reid die Messwerte am besten wiedergeben, wobei bei ho-

hen Drücken die dreiparametrige Mischungsregel von Sandoval geringe Vorteile gegenüber der Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid aufweist. Da für die salzhaltigen Systeme nur Messwerte bis zu einem Druck von 16 MPa vorliegen, ist es jedoch ausreichend, nur die zweiparametrige Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid zu verwenden. Alle anderen im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Mischungsregeln liefern bei den Vorhersagen für das salzfreie System deutlich schlechtere Ergebnisse (vgl. Kap. 4.1.4), so dass eine Vorhersage für die salzhaltigen Systeme wenig sinnvoll erscheint.

In den Abbildungen 39 und 40 sind zwei typische Beispiele für den Vergleich zwischen Messwerten und Rechenwerten dargestellt. Im Anhang C.5.4 werden in den Abbildungen C 31 bis C 88 alle weiteren Messwerte für die salzhaltigen Systeme im Vergleich zu den Rechenwerten dargestellt. Die Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgte unter Vorgabe von Druck, Temperatur, Verhältnis der pauschalen Molanteile von Wasser zu Essigsäure und der Salzmolalität (im Lösungsmittelgemisch Wasser und Essigsäure). Durch die Zugabe von Natriumchlorid wird der Kohlendioxidgehalt in der wässrigen Phase gegenüber dem salzfreien System reduziert und die Essigsäurekonzentration in der kohlendioxidreichen Phase erhöht. Beide Effekte können vorhergesagt werden. Die Qualität der Vorhersage entspricht in etwa derjenigen für das salzfreie System.

Durch Natriumacetat wird – bei gleichem Druck und gleicher Temperatur – der Kohlendioxidgehalt der wässrigen Phase ebenfalls reduziert („Aussalzen“), im Gegensatz zum Randsystem Kohlendioxid + Wasser + Natriumacetat. Hier ist ein „Einsalzen“ aufgrund einer chemischen Reaktion zu beobachten (vgl. Kap. 4.2.2). Der zweite Effekt ist der gegenüber dem salzfreien System verringerte Essigsäuregehalt in der kohlendioxidreichen Phase. Auch der Einfluss von Natriumacetat auf das Phasengleichgewicht kann korrekt wiedergegeben werden.

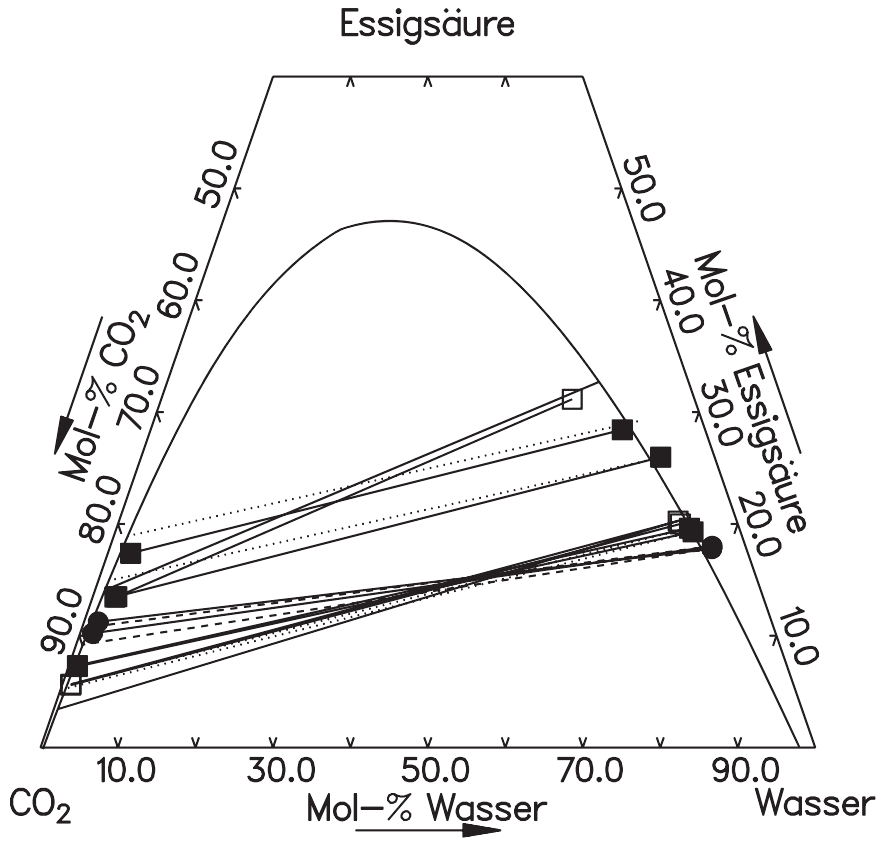

Abbildung 39: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 313 K und 9 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ m_{NaCl} = 0.5 mol/kg vorliegende Arbeit; ● m_{NaCl} = 1.5 mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage m_{NaCl} = 0.5 mol/kg; --- Vorhersage m_{NaCl} = 1.5 mol/kg

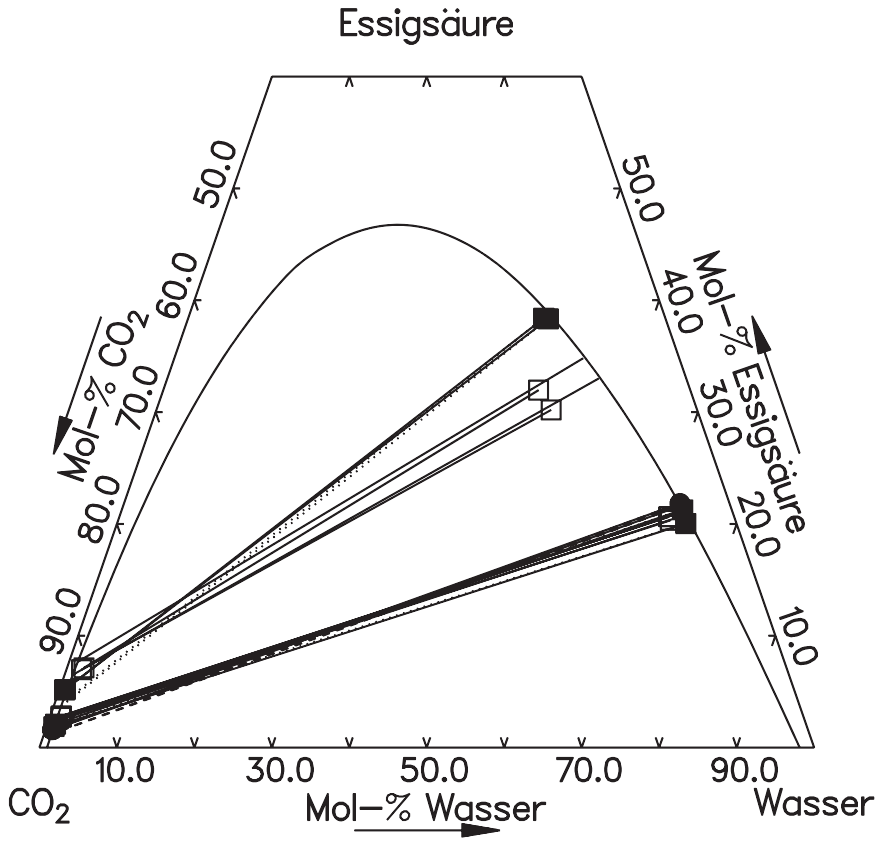

Abbildung 40: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 16 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ m_{NaAc} = 1.5 mol/kg vorliegende Arbeit; ● m_{NaAc} = 3.0 mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage m_{NaAc} = 1.5 mol/kg; --- Vorhersage m_{NaAc} = 3.0 mol/kg

Die Abbildung 41 zeigt den Verteilungskoeffizienten von Essigsäure als Funktion der Dichte der kohlendioxidreichen Phase (angenähert durch die Dichte von reinem Kohlendioxid) für drei Messreihen mit einer Ausgangslösung von 50 mol-% Essigsäure (salzfrei bzw. mit 0.5 mol Natriumchlorid bzw. mit 1.5 mol Natriumacetat pro kg Lösungsmittelgemisch) (vgl. auch Abb. 24). Mit zunehmender Dichte nimmt die Löslichkeit von Essigsäure in der kohlendioxidreichen Phase zu, d. h. die Löslichkeit wird im Wesentlichen durch die Dichte der kohlendioxidreichen Phase beeinflusst. Deutlich erkennbar ist der unterschiedliche Einfluss der beiden Salze auf die Verteilung der Essigsäure. Durch Natriumchlorid wird Essigsäure „ausgesalzen“ – Zunahme des Verteilungskoeffizienten gegenüber dem salzfreien System, durch Natriumacetat kann für die Essigsäure ein „Einsalzen“ – Abnahme des Verteilungskoeffizienten – beobachtet werden. Diese beiden Effekte können wie bereits anhand der Dreiecksdiagramme in den Abbildungen 39 und 40 gezeigt, mit der auf elektrolythaltige Gemische erweiterten Peng-Robinson-Gleichung qualitativ und teilweise quantitiv vorhergesagt werden.

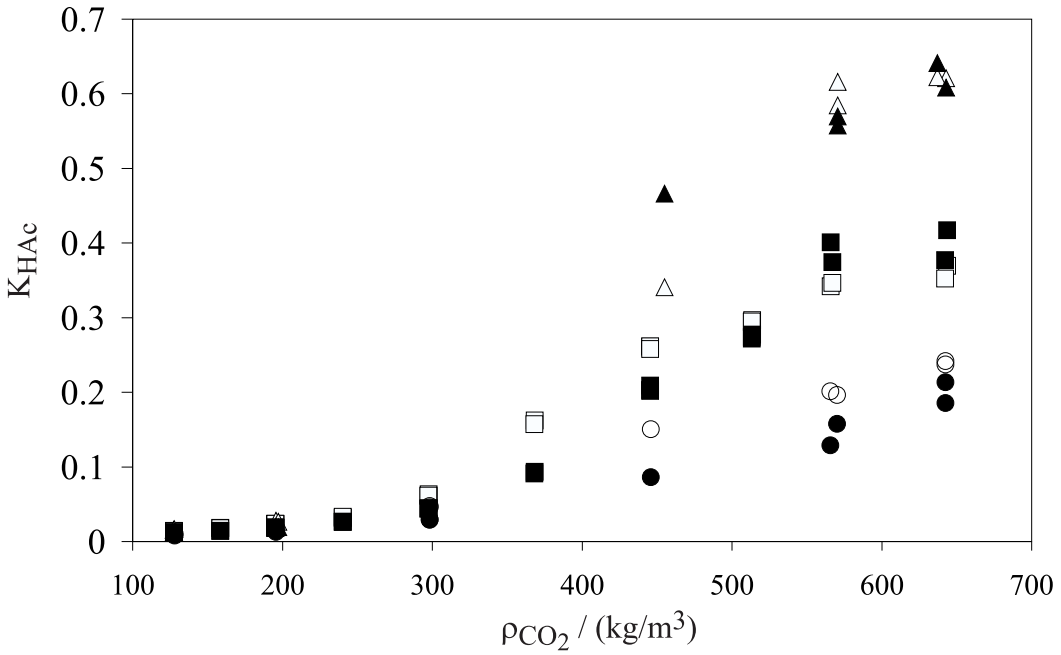

Abbildung 41: Verteilungskoeffizient von Essigsäure $K_{HAc} = y_{HAc}/x_{HAc}$ im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Salz bei 333 K in Abhängigkeit von der Dichte der kohlendioxidreichen Phase (approximiert durch die Dichte von reinem Kohlendioxid ρ_{CO_2}) für eine Ausgangslösung mit 50 mol-% Essigsäure: □ exp. salzfrei [13]; ■ Vorhersage salzfrei; △ exp. $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg (vorliegende Arbeit); ▲ Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; ○ exp. $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg (vorliegende Arbeit); ● Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg

5 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die experimentelle Bestimmung und Modellierung von Hochdruckphasengleichgewichten des ternären Systems Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure und der quaternären Systeme Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + (Natriumchlorid bzw. Natriumacetat). Diese Arbeit liefert somit einen Beitrag zu den thermodynamischen Grundlagen bei der Entwicklung von Extraktionsverfahren zur Gewinnung organischer Wertstoffe aus wässrigen Lösungen mit Hilfe eines überkritischen Gases als Extraktionsmittel.

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit zwei Anlagen durchgeführt. Für die Bestimmung von Hochdruckphasengleichgewichten des ternären Gemischs Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure ($313 < T/K < 343$, $10 < p/MPa < 29$) wurde eine Hochdruckapparatur, die nach dem statisch-analytischen Prinzip arbeitet, neu aufgebaut. In einer thermostatisierten Hochdrucksichtzelle wird ein Zweiphasengleichgewicht (CO_2-reiche und wässrige Phase) eingestellt. Mittels HPLC-Pumpen werden die koexistierenden Phasen in zwei externen Kreisläufen umgepumpt, aus denen kleine Proben für eine gaschromatographische Analyse entnommen werden. Zusätzlich wird mit einem Biegeschwinger die Dichte der Phasen bestimmt.

Die experimentelle Bestimmung der Phasengleichgewichte der quaternären, salzhaltigen Systeme konnte mit der statisch-analytischen Anlage nicht durchgeführt werden, da aufgrund des Salzes eine Probenahme für den Gaschromatographen zur Beschädigung des Gasprobenventils führte. Für die salzhaltigen Mischungen wurde eine vorhandene Hochdruckphasengleichgewichtsapparatur verwendet, die nach der kontinuierlichen Durchflussmethode arbeitet. In dieser Anlage fördern Kolbenmembranpumpen das verflüssigte Kohlendioxid und die übrigen Gemischkomponenten kontinuierlich durch eine Mischstrecke mit angeschlossener Hochdrucksichtzelle, wobei sich das thermodynamische Gleichgewicht einstellt. Die Stoffströme beider Phasen werden kontinuierlich über manuell betätigte Feindosierventile entspannt und in Abscheidevorrichtungen geleitet, wo z. B. durch Ausfrieren Wasser, Essigsäure und Salz vom Kohlendioxid getrennt werden. Die Gasmengen werden volumetrisch, die abgeschiedenen Flüssigkeitsmengen gravimetrisch ermittelt. Zusätzlich werden die abgeschiedenen Versuchsstoffmengen analysiert. Die experimentellen Arbeiten mit dieser Versuchsanlage erfolgten im Druckbereich von 6 bis 16 MPa und bei Temperaturen zwischen 313 und 353 K.

Für das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure wurden 82 Phasengleichgewichtsmessungen durchgeführt. Dadurch wurde die bereits vorhandene Datenbasis aus der Arbeit von Bamberger [13], der ebenfalls die Durchflussapparatur benutzte, auf Drücke bis zu 29 MPa erweitert. Bei den Experimenten zeigte sich, dass die Löslichkeit von Essigsäure in der kohlendioxidreichen Phase mit steigendem Druck zunimmt, der Molanteil der Essigsäure aber immer geringer als der Essigsäureanteil in der wässrigen Phase ist. Eine Erhöhung der Temperatur führt – erwartungsgemäß – zu einer geringeren Löslichkeit von Essigsäure in der kohlendioxidreichen Phase. Für die beiden salzhaltigen Gemische wurden 132 Messungen für das natriumchloridhaltige System bzw. 138 Messungen für das natriumacetathaltige System durchgeführt. Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung des Einflusses von Salzen auf die Phasengleichgewichte. In der wässrigen Phase wird durch beide Salze der Kohlendioxidgehalt reduziert („Aussalzen“ von Kohlendioxid). Auf die Zusammensetzung der kohlendioxidreichen Phase haben Natriumchlorid und Natriumacetat unterschiedliche Auswirkungen: Natriumchlorid erhöht den Essigsäuregehalt, Natriumacetat verringert ihn.

Zur Modellierung des Phasengleichgewichts der salzfreien ternären Systeme wurde die kubische Zustandsgleichung von Peng und Robinson in der Modifikation von Melhelm et al. in Verbindung mit verschiedenen Mischungsregeln eingesetzt. Zur Beschreibung des Phasenverhaltens der reinen Essigsäure wurde das von Bamberger [13] entwickelte physikalisch-chemische Modell verwendet, das die Dimerisierung der Essigsäure sowohl in der flüssigen als auch in der gasförmigen Phase mit Hilfe der „chemischen Theorie“ berücksichtigt. Es wurden mehrere Mischungsregeln verwendet, deren binären Wechselwirkungsparameter durch Anpassung an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte binärer Randsysteme bestimmt wurden. Dazu wurde unter Vorgabe von Temperatur (bzw. Druck) und Zusammensetzung der flüssigen Phase bei einem Vergleich mit den experimentell bestimmten Angaben für Druck (bzw. Temperatur) und der Gasphasenzusammensetzung die Fehlerquadratsumme minimiert. Die Phasengleichgewichte folgender binärer Systeme wurden modelliert: Kohlendioxid + Wasser[10], Kohlendioxid + Essigsäure, Kohlendioxid + Methanol, Wasser + Essigsäure, Wasser + Methanol. Am Beispiel des Systems Kohlendioxid + Essigsäure wurde gezeigt, dass die Wiedergabe von Phasengleichgewichten in essigsäurehaltigen Systemen durch die Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure deutlich verbessert wird, so dass die Phasengleichgewichte aller weiteren essigsäurehaltigen Gemi-

[10] Die Anpassung für dieses binäre System wurde unter Vorgabe von Temperatur und Druck durchgeführt.

sche ausschließlich mit dem physikalisch-chemischen Modell von Bamberger beschrieben wurden. Zur Vorhersage der Hochdruckphasengleichgewichte der ternären Systeme Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure und Kohlendioxid + Wasser + Methanol wurden die an die binären Randsysteme angepassten Wechselwirkungsparameter verwendet. Bei Verwendung der zweiparametrigen Mischungsregel von Pangiotopoulos und Reid und der dreiparametrigen Mischungsregel von Sandoval ergaben sich die besten Ergebnisse. Jedoch sind – vor allem bei hohen Drücken und in der Nähe von kritischen Punkten – die Abweichungen deutlich größer als die experimentellen Unsicherheiten.

Für die Modellierung der Phasengleichgewichte der salzhaltigen Systeme wurde die kubische Zustandsgleichung von Peng und Robinson auf elektrolythaltige Mischungen erweitert. Wechselwirkungen mit Beteiligung von Ionen wurden durch zwei zusätzliche Terme berücksichtigt: Ein Debye-Hückel Term beschreibt weitreichende elektrostatische Wechselwirkungen. Er wurde in modifizierter Form aus dem G^E-Ansatz von Pitzer übernommen. Ein zweiter Beitrag in Form eines Margules-Ansatz mit binären und ternären Parametern berücksichtigt spezifische Wechselwirkungen zwischen Ionen und einer molekularen Komponente. Diese Wechselwirkungsparameter wurden in Analogie zu den salzfreien binären Systemen durch Anpassung an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte salzhaltiger Randsysteme bestimmt. Dazu wurden experimentelle Ergebnisse zum Dampf-Flüssigkeits-Phasengleichgewicht folgender Systeme aus der Literatur entnommen: Wasser + Natriumchlorid bzw. Natriumacetat, Kohlendioxid + Wasser + Natriumchlorid bzw. Natriumacetat, Wasser + Methanol + Natriumchlorid, Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bzw. Natriumacetat. Die Wiedergabe der Phasengleichgewichtsdaten dieser Systeme gelingt in gleicher Qualität wie bei den salzfreien binären Randsystemen.

Mit der für elektrolythaltige Gemische erweiterten Peng-Robinson-Gleichung wurden die Hochdruckphasengleichgewichte der quaternären, salzhaltigen Gemische unter Verwendung der Wechselwirkungsparameter aus der Anpassung an Phasengleichgewichte der binären salzfreien und ternären salzhaltigen Gemische vorhergesagt. Von der Zustandsgleichung wird das „Aussalzen“ von Kohlendixoid durch Natriumchlorid im System Wasser + Methanol quantitativ vorhergesagt. Auch für die beiden essigsäurehaltigen Systeme konnte der Einfluss der Salze Natriumchlorid bzw. Natriumacetat auf die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen vorhergesagt werden. Die Güte der Vorhersage entspricht dabei der Genauigkeit der Vorhersage für das salzfreie System.

In weiterführenden Arbeiten sollte die entwickelte Zustandsgleichung zur Beschreibung von elektrolyhaltigen Systemen an anderen Stoffsystemen, z. B. anderen Salzen oder organischen Komponenten, überprüft werden. Da hierzu kaum experimentelle Daten vorhanden sind, müssten hierzu auch entsprechende Phasengleichgewichtsmessungen solcher Systeme durchgeführt werden. Ein weiteres Ziel sollte sein, das erstellte Programmpaket auf die Berechnung von Phasengleichgewichten mit Berücksichtigung von chemischen Reaktionen mit ionischen Spezies zu erweitern. Damit könnten die im Rahmen der vorliegenden Arbeit korrelierten Phasengleichgewichte des Systems Kohlendioxid + Wasser + Natriumacetat besser wiedergegeben werden bzw. auch die Dissoziation der Essigsäure in der flüssigen Phase berücksichtigt werden.

Literatur

[1] **Aasberg-Petersen, K.; Stenby, E.; Fredenslund, A.:** Predicition of high-pressure solubilities in aqueous mixtures of electrolytes; *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2180–2185

[2] **Abbott, M. M.:** Cubic equations of state: An interpretive review; *Adv. Chem. Ser.* 182 (1979) 47–70

[3] **Adachi, Y.; Lu, B. C.-Y.; Sugie, H.A.:** A four-parameter equation of state; *Fluid Phase Equilibria* 11 (1983) 29–36

[4] **Adrian, T.:** *Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte in Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser, einem organischen Lösungsmittel und einem Wertstoff;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1997)

[5] **Akerlöf, G.:** Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures; *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 4125–4139

[6] **Albright, P. S.; Gosting, L. J.:** Dielectric constants of the methanol-water system from 5 to 55^0; *J. Am. Chem. Soc.* 68 (1946) 1061–1063

[7] **Ambrose, D.; Sprake, C. H. S.:** Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XXV. Vapour pressures and normal boiling points of aliphatic alcohols; *J. Chem. Thermodyn.* 2 (1970) 631–645

[8] **Ambrose, D.; Sprake, C. H. S.; Townsend, R.:** Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXVII: Vapour pressures of methanol, ethanol, pentan-1-ol, and octan-1-ol from the normal boiling temperature to the critical temperature; *J. Chem. Thermodyn.* 7 (1975) 185–190

[9] **Ambrose, D.; Ellender, J. H.; Sprake, C. H. S.; Townsend, R.:** Thermodynamic properties of organic oxygen compounds. XLV. The vapour pressure of acetic acid; *J. Chem. Thermodyn.* 9 (1977) 735–741

[10] **Anderko, A.:** Equation-of-state methods for the modelling of phase equilibria; *Fluid Phase Equilibria* 61 (1990) 145–225

[11] **Apelblat, A.:** Evaluation of the excess Gibbs energy of mixing in binary alcohol - water mixtures from the liquid-liquid partition data in electrolyte - water - alcohol systems; *Ber. Bunsensges. Phys. Chem.* 94 (1990) 1128–1134

[12] **Ball, F.-X.; Planche, H.; Fürst, W.; Renon, H.:** Representation of deviation from ideality in concentrated aqueous solutions of electrolytes using a mean spherical approximation molecular model; *AIChE J.* 31 (1985) 1233–1240

[13] **Bamberger, A.:** *Messung und Korrelation von Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in kohlendioxidhaltigen Systemen;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1997)

[14] **Bao, Z.; Liu, M.; Yang, J.; Wang, N.:** Measurement and correlation of moderate pressure vapor-liquid equilibrium data for methanol-water binary system; *Huagong Xuebao* 46 (1995) 230–233

[15] **Barker, J. A.; Henderson, D.:** Perturbation theory and equation of state for fluids: II. A sucessful theory of liquids; *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 4714

[16] **Barton, J. R.; Hsu, C. C.:** Solubility of cyclopropane in alkyl carboxylic acids; *J. Chem. Eng. Data* 16,1 (1971) 93–95

[17] **Bender, E.:** Equations of state exactly representing the phase behavior of pure substances; *Proc. Symp. Thermophys. Prop.*, 5th (1970) 227–235

[18] **Blum, L.:** Primitive electrolytes in the mean spherical approximation; in: *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives, Eyring, H.; Henderson, D.* Academic Press, New York (1980)

[19] **Bluma, M.; Deiters, U. K.:** A classification of phase diagrams of ternary fluid systems; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4307–4313

[20] **Bolz, A.; Deiters, U. K.; Peters, C. J.; de Loos, T. W.:** Nomenclature for phase diagrams with particular reference to vapour-liquid and liquid-liquid equilibria; *Pure & Appl. Chem.* 70,11 (1998) 2233–2257

[21] **Born, M.:** Volumen und Hydrationswärme der Ionen; *Z. Phys.* 1 (1920) 45–48

[22] **Boublik, T.:** Hard-sphere equations of state; *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 471–472

[23] **Briones, J. A.; Mullins, J. C.; Thies, M. C.; Kim, B. U.:** Ternary phase equilibria for acetic acid-water mixtures with supercritical carbon dioxide; *Fluid Phase Equilibria* 36 (1987) 235–246

[24] **Broul, M.; Hlavaty, K.; Linek, J.:** Liquid-vapor equilibrium in systems of electrolytic components. V. The system CH3OH-H2O-LiCl at 60 deg; *Collct. Czech. Chem. Common.* 34 (1969) 3428–3435

[25] **Brown, I.; Ewald, A. H.:** Liquid-vapour equilibria. I. The systems carbon tetrachloride - cyclohexane and water - acetic acid; *Austr. J. Sci. Reg.* (1950) 306–323

[26] **Brunner, G.:** *Gas extraction;* Steinkopff, Darmstadt (1994)

[27] **Büttner, R.; Maurer, G.:** Dimerisierung einiger organischen Säuren in der Gasphase; *Chem.-Ing.-Tech.* 69,3 (1983) 877–882

[28] **Campbell, A. N.; Kartzmark, E. M.; Gieske, J. M. T. M.:** Vapor-liquid equilibria, densities and refractivities in the system acetic acid-chloroform-water at 25^0C; *Can. J. Chem.* 41 (1963) 407–429

[29] **Chang, C. J.; Day, C.-Y.; Ko, C.-M.; Chiu, K.-L.:** Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures; *Fluid Phase Equilibria* 131 (1997) 243–258

[30] **Chrastil, J.:** Solubility of solids and liquids in supercritical gases; *J. Phys. Chem.* 86,15 (1982) 3016–3021

[31] **Chunxi, L.; Fürst, W.:** Representation of CO_2 and H_2S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state; *Chem. Eng. Sci.* 55 (2000) 2975–2988

[32] **Coan, C. R.; King, A. D.:** Solubility of water in compressed carbon dioxide, nitrous oxide, and ethane. Evidence for hydration of carbon dioxide and nitrous oxide in the gas phase; *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1857–1862

[33] **Dannhauser, W.; Bahre, L. W.:** Dielectric constant of hydrogen bonded liquids. III. Superheated alcohols; *J. Chem. Phy.* 40,10 (1964) 3058–3066

[34] **Debenedetti, P. G.:** Supercritical fluids as particle formation media; in: Kiran, E.; Levelt Sengers, J.M.H. (Hrsg.): *Supercritical fluids. Fundamentals for applications;* NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, vol. 273; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994) 719–729

[35] **Dohrn, R.:** *Berechnung von Phasengleichgewichten;* Vieweg, Braunschweig (1994)

[36] **d'Souza, R.; Patrick, J. R.; Teja, A. S.:** High pressure phase equilibria in the carbon dioxide-n-hexadecane and carbon dioxide-water systems; *Can. J. Chem. Eng.* 66 (1988) 319–323

[37] **Edwards, T. J.; Maurer, G.; Newman, J.; Prausnitz, J. M.:** Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolytes; *AIChE J.* 24 (1978) 966–976

[38] **Elgin, J. C.; Weinstock, J. J.:** Phase equilibrium at elevated pressures in ternary systems of ethylene and water with organic liquids. Salting out with a supercritical gas. *J. Chem. Eng. Data* 4 (1959) 3–12

[39] **Engineering Sciences Data Unit International:** *Vapour pressures and critical points of liquids. XVII: Aliphatic carboxylic acids and anhydrides;* ESDU International Ltd., Item. No. 80029, London (1980)

[40] **Ferreira, S.; Nikolov, Z.; Doraiswamy, L.; Meireles, M.; Petenate, A.:** Supercritical fluid extraction of black pepper (piper nigrun L.) *J. Supercrit. Fluids* 14 (1999) 235–245

[41] **Filippi, R. P. de; Moses, J. M.:** Extraction of organics from aqueous solutions using critical-fluid carbon dioxide; *Biotechnol. Bioeng. Symp. Ser.* 12 (1982) 205–219

[42] **Fürst, W.; Renon, H.:** Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state; *AIChE J.* 39, 2 (1993) 335–343

[43] **Gardner, D. S.:** Industrial scale hop extraction with liquid CO_2; *Chem. Ind.* 12 (1982) 402–405

[44] **Gillespie, P. C.; Wilson, G. M.:** *Vapor-liquid and liquid-liquid equilibria: water-methane, water-carbon dioxide, water-hydrogen sulfide, water-n-pentane, water-methane-n-pentane;* GPA Research Report, No. 48. Gas Processors Association; Tulsa, Oklahoma (1982)

[45] **Haase, R.; Keller, M. H.; Dücker, K.-H.:** Zum thermodynamischen Verhalten des flüssigen Systems Wasser+Essigsäure; *Z. f. Naturforschung Teil A* 29,9 (1974) 1383–1384

[46] **Hales, J. L.; Gundry, H. A.; Ellender, J. H.:** Liquid densities from 288 to 490 K of four organic oxygen compounds; *J. Chem. Thermodyn.* 15 (1983) 211–215

[47] **Hall, D. J.; Mash, C. J.; Pemberton, R. C.:** Vapor liquid equilibria for the systems water-methanol, water-ethanol, methanol-ethanol, and water-methanol-ethanol at 298.15 K determined by a rapid transpiration method; *Report, (NPL-Chem-95)* (1979)

[48] **Hannay, J. B.; Hogarth, J.:** On the solubility of solids in gases; *Proc. Roy. Soc. London* 29 (1879) 324–326

[49] **Harvey, A; Prausnitz, J. M.:** Thermodynamics of high-pressure aqueous systems containing gases and salts; *AIChE J.* 35, 4 (1989) 635–644

[50] **Heidemann, R. A.; Prausnitz, J. M.:** A van der Waals-type equation of state for fluids with associating molecules; *Porc. Natl. Acad. Sci. USA* 73,6 1773–1776

[51] **Holldorff, H.; Knapp, H.:** Vapor pressures of n-butane, dimethyl ether, methyl chloride, methanol and the vapor-liquid equilibrium of dimethyl ether - methanol: Experimental apparatus, results and data reduction; *Fluid Phase Equilibria* 40 (1988) 113–125

[52] **Hong, J. H.; Kobayashi, R.:** Vapor-liquid equilibria studies for the carbon dioxide-methanol system; *Fluid Phase Equilibria* 41 (1988) 269–276

[53] **Huron, M. J.; Vidal, J.:** New mixing rules in simple equations of state for representing vapor-liquid-equilibria of strongly non-ideal systems; *Fluid Phase Equilibria* 3 (1979) 255–271

[54] **Ikawa, N.; Nagase, Y.; Tada, T.; Furuta, S.; Fukuzato, R.:** Separation process of ethanol from aqueous solutions using supercritical carbon dioxide; *Fluid Phase Equilibria* 83 (1993) 167–174

[55] **Iliuta, M.; Thomsen, K.; Rasmussen, P.:** Extended UNIQUAC model for correlation and prediction of vapour-liquid-solid equilibria in aqueous salt systems containing non-electrolytes I. Methanol - water - salt systems; *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 2673–2686

[56] **Ito, T.; Yoshida, F.:** Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems; *J. Chem. Eng. Data* 8, 3 (1963) 315–320

[57] **Jin, G.; Donohue, M. D.:** An equation of state for electrolyte solutions. 1. Aqueous systems containing strong electrolytes; *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1073–1084

[58] **Jin, G.; Donohue, M. D.:** An equation of state for electrolyte solutions. 2. Single volatile weak electrolytes in water; *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1737–1743

[59] **Jin, G.; Donohue, M. D.:** An equation of state for electrolyte solutions. 3. Aqueous solutions containing multiple salts; *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 240–248

[60] **Jödecke, M.:** *Persönliche Mitteilungen;* Universität Kaiserslautern (2001)

[61] **Johnson, E. W.; Nash, L. K.:** The vapor-phase association of acetic and trimethylacetic acids; *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 547–556

[62] **Johnson, A. I.; Furter, W. F.:** Salt effect on vapor-liquid equilibrium II.; *Can. J. Chem. Eng.* 38 (1960) 78–87

[63] **Jónasson, A.; Perrson, O.; Rasmussen, P.; Soave, G. G.:** Vapor-liquid equilibria of systems containing acetic acid and gaseous components. Measurements and calculations by a cubic equation of state; *Fluid Phase Equilibria* 152 (1998) 67–85

[64] **Kany, H.-P.:** *Thermodynamische Eigenschaften wässriger Polymer-Lösungen;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998)

[65] **Katayama, T.; Ohgaki, K.; Maekawa, G.; Goto, M.; Nagano, T.:** Isothermal vapor-liquid equilibria of acetone-carbon dioxide and methanol-carbon dioxide systems at high pressures; *J. Chem. Eng. Jpn.* 8 (1975) 89–92

[66] **Katz, S. N.:** *Method for decaffinating coffee with a supercritical fluid;* United States Patent 4820537 (11.04.1989)

[67] **Kiran, E.:** Polymerisation and polymer modification reactions in near and supercritical fluids; in: Kiran, E.; Debenedetti, P. G.; Peters, C. J. (Hrsg.): *Supercritical fluids. Fundamentals for applications;* NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, vol. 366; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000) 31–68

[68] **Kojima, K.; Tochigi, K.; Seki, H.; Watase, K.:** Determination of vapor-liquid-equilibria from boiling point curves; *Kagaku Kogaku* 32 (1968) 149–153

[69] **Konner, Z. S.; Phutela, R. C.; Fenby, D. W.:** Determination of the equilibrium constants of water methanol deuterium exchange reactions from vapour pressure measurements; *Aust. J. Chem.* 33 (1980) 9–13

[70] **Kratky, O.; Leopold, H.; Stabinger, H.:** Dichtemessung an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6} g/cm^3 bei 0.6 cm^3 Präparatvolumen; *Z. angew. Phys.* 27 (1969) 273–277

[71] **Kurihara, K.; Minoura, T.; Takeda, K.; Kojima, K.:** Isothermal vapor-liquid equilibria for methanol + ethanol + water, methanol + water, and ethanol + water; *J. Chem. Eng. Data* 40 (1995) 679–684

[72] **Kushner, T. M.; Tatsievskaya, G. I.; Irzun, V. A.; Volkova, L. V.; Serafimov, L. A.:** Liquid-vapor phase equilibrium in the water-formic acid – acetic acid system under 50 and 200 mmHg pressure; *Zh. Fiz. Khim.* 40,12 (1966) 3010–3017

[73] **Laazeva, M. S.; Markuzin, N. P.:** Experimental data on phase equilibrium and chemical equilibrium in vapors of the acetic acid-water system at 20, 40, and 80 ^{0}; *Zh. Prikl. Khim.* 46,2 (1973) 360–363

[74] **Laugier, S.; Richon, D.; Renon, H.:** Simultaneous determination of vapor-liquid equilibria and volumetric properties of ternary systems with a new experimental apparatus; *Fluid Phase Equilibria* 54 (1990) 19–34

[75] **Leu, A. D.; Chung, S. Y. K.; Robinson, D. B.:** The equilibrium phase properties of (carbon dioxide + methanol); *J. Chem. Thermodyn.* 23 (1991) 979–985

[76] **Lewis, G. N.:** Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge; *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 38 (1901) 205–226

[77] **Li, J.; Polka, H.-M.; Gmehling, J.:** A g^E model for single and mixed solvent electrolyte systems; *Fluid Phase Equilibria* 94 (1994) 89–127

[78] **Lim Y.-G.; Pitzer, K. S.:** Thermodynamics of aqueous sodium chloride solutions at high temperatures and pressures (I): thermodynamic properties over 373-573 K and 0.1-100 MPa; *J. Chem. Ind. Engng. China* 1 (1986) 40–50

[79] **Linke, W. F.:** *Solubilities of inorganic and metal-organic compounds;* American Chemical Society, Volume II, 4. Auflage (1965)

[80] **MacDougall, F. H.:** The molecular state of the vapor of acetic acid at low pressures at 25, 20, 35, and 40 ^{0}C; *J. Am. Chem. Soc.* 58 (1936) 2585–2591

[81] **Macedo, E. A.; Skovborg, P.; Rasmussen, P.:** Calculation of phase equilibria for solutions of strong electrolytes in solvent/water mixtures; *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 875–882

[82] **Mansoori, G. A.; Carnahan, N. F.; Starling, K. E.; Leland, T. W.:** Equilibrium thermodynamic properties of hard spheres; *J. Chem. Phys.* 54 (1971) 1523–1525

[83] **Martin, J. J.:** Cubic equations of state - Which?; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 18,2 (1979) 81–97

[84] **Mathias, P. M.; Copeman, T. W.:** Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of local composition concept; *Fluid Phase Equilibria* 13 (1983) 91–108

[85] **Mathias, P. M.; Klotz, H. C.; Prausnitz, J. M.:** Equation-of-state mixing rules multicomponent mixtures: the problem of invariance; *Fluid Phase Equilibria* 67 (1991) 31–44

[86] **Mavroyannis, C.; Stephen, M. J.:** Dispersion forces; *Mol. Phys.* 5 (1962) 629–638

[87] **McDonald, R. A.; Shrader, S. A.; Stull, D. R.:** Vapor pressures and freezing points of 30 organics; *J. Chem. Eng. Data* 4,4 (1959) 311–313

[88] **McGlashan, M. L.; Williamson, A. G.:** Isothermal liquid-vapor equilibria for system methanol-water; *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 196–199

[89] **McHugh, M. A.; Krukonis, V. J.:** *Supercritical Fluid Extraction;* 2. Auflage, Butterworth-Heinemann, Stoneham (1994)

[90] **Melhelm, G. A.; Saini, R.; Goodwin, B. M.:** A modified Peng-Robinson equation of state; *Fluid Phase Equilibria;* 47 (1989) 189–237

[91] **Melhelm, G. A.; Saini, R.; Leibovici, C. F.:** On the application of concentration dependent mixing rules to systems containing large numbers of compounds; *Proc. 2nd Int. Symp. on Supercritical Fluids;* Boston, MA (1991), 475

[92] **Michels, A.; Kleerekoper, L.:** Measurements of the dielectric constant of carbon dioxide at 25^0, 50^0 and 100^0C up to 1700 atmospheres; *Physica* 6 (1939) 586–787

[93] **Michelsen, M. L.; Kistenmacher, H.:** On the composition-dependent interaction coefficients; *Fluid Phase Equilibria* 58 (1990) 229–230

[94] **Miyamoto, S.; Nakamura, S.; Iwai, Y.; Arai, Y.:** Measurement of vapor-phase compressibility factors of monocarboxylic acids using a flow-type apparatus and their association constants; *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 48–51

[95] **Morrison, J. F.; Baker, J. C.; Meredith, H. C.; Newman, K. E.; Walter, T. D.; Massie, J. D.; Perry, R. L.; Cummings, P. T.:** Experimental measurement of vapor-liquid equilibrium in alcohol/water/salt systems; *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 395–404

[96] **Mühlbauer, A. L.; Raal, J. D.:** Computation and thermodynamic interpretation of high-pressure vapor-liquid equilibrium - a review; *Chem. Eng. J.* 60 (1995) 1–29

[97] **Myers, J. A.; Sandler, S. I.; Wood, R. H.:** An equation of state for electrolyte solutions covering wide ranges of temperatures, pressure, and composition; *Ind. Chem. Eng. Res.* (2002) (in press)

[98] **Nighswander, J. A.; Kalogerakis, N.; Mehrotra, A. K.:** Solubilities of carbon dioxide in water and 1 wt % NaCl solution at pressures up to 10 MPa and temperatures from 80 to 200 ^{0}C; *J. Chem. Eng. Data* 34,3 355–360

[99] **Nishi, H.; Nagao, E.; Yukawa, S.:** Isobaric vapor-liquid equilibrium (VLE) data for alcohol-water systems in the presence of salts. I. Experimental measurement of VLE containing lithium chloride, sodium chlorid and potassium chloride as salt; *Kenkyu Kiyo - Wakayama Kogyo Koto Senmon Gakko* 25 (1985) 71–74

[100] **Nishi, H.; Nagao, E.:** Isobaric vapor-liquid equilibrium (VLE) for alcohol-water systems in the presence of salts. II. Estimation of VLE containing lithium chloride, sodium chloride and potassium chloride as salt; *Nekyu Kiyo - Wakayama Kogyo Koto Senmon Gakko* 25 (1990) 75–78

[101] **Ochi, K.; Kojima, K.:** Vapor-liquid equilibria for the system acetone + methanol + water; *Kagaku Kogaku* 35 (1971) 583–586

[102] **Ohe, S.:** Prediction of salt effect in vapor-liquid equilibrium: A method based on solvation; Thermodynamic behavior of electrolytes in mixed solvents II; *Advances in Chemistry Series No. 177* American Chemical Society (1979)

[103] **Ohgaki, K.; Katayama, T.:** Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems containing carbon dioxide at high pressures: methanol-carbon dioxide, n-hexane-carbon dioxide, and benzene-carbon dioxide systems; *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 53–55

[104] **Orbey, H.; Sandler, S. I.:** A comparison of various cubic equation of state mixing rules for the simultaneous description of excess enthalpies and vapor-liquid equilibria; *Fluid Phase Equilibria* 121 (1996) 67–83

[105] **Orbey, H.; Sandler, S. I.:** A comparison of Huron-Vidal type mixing rules of mixtures of compounds with large size differences, and a new mixing rule; *Fluid Phase Equilibria* 132 (1997) 1–14

[106] **Panagiotopoulos, A. Z.; Reid, R. C.:** Multiphase high pressure equilibria in ternary systems; *Fluid Phase Equilibria* 29 (1986) 525–534

[107] **Panagiotopoulos, A. Z.; Willson, R. C.; Reid, R. C.:** Phase equilibria in ternary systems with carbon dioxide, water, and carboxylic acids at elevated pressures; *J. Chem. Eng. Data* 33,3 (1988) 321–327

[108] **Patel, N. C.; Teja, A. A.:** A new cubic equation of state for fluids and fluid mixtures; *Chem. Eng. Sci.* 37 (1982) 463–473

[109] **Peng, D.-Y.; Robinson, D. B.:** A new two-constant equation of state; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 1 (1976) 59–64

[110] **Peng, D.-Y.; Robinson, D. B.:** *The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs;* GPA Research Report, no. 28, Gas Processors Association, Tulsa, Oklahoma, USA (1978)

[111] **Pérez-Salado, Á.:** *Persönliche Mitteilungen;* Universität Kaiserslautern (2001)

[112] **Pfohl, O.; Giese, T.; Dohrn, R.; Brunner, G.:** 1. Comparison of 12 equation of state with respect to gas-extraction processes: reproduction of pure-component properties when enforcing the correct critical temperature and pressure; *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 2957–2965

[113] **Pfohl, O.:** *Messung und Berechnung von Phasengleichgewichten mit nahe- und überkritischem Kohlendioxid sowie assozierenden Komponenten im Hochdruckbereich;* Dissertation, Universität Hamburg-Harburg (1998)

[114] **Planche, H.; Renon, H.:** Mean spherical approximation applied to a simple but nonprimitive model of interaction for electrolyte solutions and polar substances; *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3924–3929

[115] **Pitzer, K. S.:** Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations; *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 268–277

[116] **Pitzer, K. S.:** Electrolytes. From dilute solutions to fused salts; *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2902–2906

[117] **Pitzer, K. S.:** A consideration of Pitzer's equations for activity and osmotic coefficients in mixed electrolytes; *J. Chem. Soc. Farady Trans. I* 80 (1984) 3451–3454

[118] **Pollitzer, F.; Strebel, E.:** Über den Einfluss indifferenter Gase auf die Sättigungs-Dampfkonzentration von Flüssigkeiten; *Z. phys. Chem. (Leipzig)* 110 (1924) 768–785

[119] **Potter, A. E.; Ritter, H. L.:** The vapor pressure of acetic acid and acetic-d_3 acid-d. The liquid density of acetic-d_3 acid-d; *J. Phys. Chem.* 58,11 (1954) 1040–1042

[120] **Raatschen, W.; Harvey, A. H.; Prausnitz, J. M.:** Equation of state for solutions of electrolytes in mixed solvents; *Fluid Phase Equilibria* 38 (1987) 19–38

[121] **Ramalho, R. S.; James, W.; Carnaham, J. F.:** Effect of alkaline-earth chlorides on vapor-liquid equilibrium of acetic-water-system; *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964) 215–217

[122] **Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.:** *The properties of gases and liquids;* 4. Auflage, McGraw-Hill, New York (1987)

[123] **Renon, H.; Prausnitz, J. M.:** Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures; *AIChE J.* 14 (1968) 135–144

[124] **Reverchon, E.; Della Porta, G.; Gorgolione, D:** Supercritical CO_2 fractionation of jasmine concrete; *J. Supercrit. Fluids* 8 (1995) 60–65

[125] **Reverchon, E.; Della Porta, G.:** Rose concrete fractionation by supercritical CO_2; *J. Supercrit. Fluids* 9 (1996) 199–204

[126] **Rowlinson, J. S.; Swinton, F. L.:** *Liquids and liquid mixtures;* 3. Auflage, Butterworth Scientific (1982)

[127] **Rumpf, B.:** *Untersuchungen zur Löslichkeit reagierender Gase in Wasser und salzhaltigen wässrigen Lösungen;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1992)

[128] **Rumpf, B.; Nicolaisen, H.; Öcal, C.; Maurer, G.:** Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation; *J. Sol. Chem.* 23 (1994) 431–448

[129] **Sadus, R. J.:** *High pressure phase behaviour of multicomponent fluid mixtures;* Elsevier, Amsterdam (1992)

[130] **Sandler, S. J.; Orbey, H.; Lee, B.-J.:** Equations of state; in Sandler, S.J. (Hrsg.): *Models for thermodynamic and phase equilibria calculations;* Marcel Dekker Inc., New York

[131] **Sandoval, R.; Wilczek-Vera, G.; Vera, J. H.:** Prediction of ternary vapor-liquid equilibria with the PRSV equation of state; *Fluid Phase Equilibria* 52 (1989) 119–126

[132] **Schmidt, E.:** *Properties of water and steam in SI-units;* 2. überarbeitet und korrigierte Auflage, Springer, Berlin (1981)

[133] **Schneider, G. M.; Kautz, C. B.; Tuma, D.:** Physico-chemical principles of supercritical fluid science; in: Kiran, E.; Debenedetti, P. G.; Peters, C. J. (Hrsg.): *Supercritical fluids. Fundamentals for applications;* NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences, vol. 366; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2000) 253–276

[134] **Schultz, W. R.; Randall, J. M.:** Liquid carbon dioxide for selective aroma extraction; *Food Technol.* 24 (1970) 1282–1286

[135] **Schunk, A.:** *Zum Einfluss von Salzen auf das Phasengleichgewicht bei der Reaktivextraktion von Karbonsäuren;* Dissertation, Universität Kaiserlautern (2001)

[136] **Schwartzentruber, J.; Renon, H.; Watanasiri, S.:** Development of a new equation of state for phase equilibrium calculations; *Fluid Phase Equilibria* 52 (1989) 127–134

[137] **Sebastiani, E.; Lacquaniti, L.:** Acetic acid – water system thermodynamical correlation of vapor-liquid equilibrium data; *Chem. Eng. Sci.* 22 (1967) 1155–1162

[138] **Sengers, J. V.; Kayser, R. F.; Peters, C. J.; White Jr., H. J.:** *Equations of state for fluids and fluid mixtures;* 1. Auflage, Elsevier, Amsterdam (2000)

[139] **Simon, H.-G.; Kistenmacher, H.; Prausnitz, J. M.; Vortmeyer, D.:** An equation of state for systems containing electrolytes and nonelectrolytes; *Chem. Eng. Process.* 29 (1991) 139–146

[140] **Soave, G.:** Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state; *Chem. Eng. Sci.* 27 (1972) 1197–1203

[141] **Stahl, E.; Quirin, K.-W.; Gerard, D.:** *Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination;* 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1987)

[142] **Stephan, K.; Mayinger, F.:** *Thermodynamik, Band 1 Einstoffsysteme*; 12. Auflage, Springer-Verlag, Berlin (1986)

[143] **Stryjek, R.; Vera, J. H.:** PRSV: An improved Peng-Robinson equation of state for pure compounds and mixtures; *Can. J. Chem. Eng.* 64 (1986) 323–333

[144] **Suzuki, K.; Sue, H.; Itou, M.; Smith, R.L.; Inomata, H.; Arai, K.; Saito, S.:** Isothermal vapor-liquid equilibrium data for binary systems at high pressures: carbon dioxide-methanol, carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-1-propanol, methane-ethanol, methane-1-propanol, ethane-ethanol, and ethane-1-propanol systems; *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 63–66

[145] **Takenouchi, S.; Kennedy, G. C.:** The binary system H_2O - CO_2 at high temperature und pressures; *American Journal of Science;* 262 (1964) 1055–1074

[146] **Tödheide, K.; Franck, E. U.:** Das Zweiphasengebiet und die kritische Kurve im System Kohlendioxid - Wasser bis zu Drücken von 3500 bar; *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 37 (1963) 387–401

[147] **Trebble, M. A.; Bishnoi, P. R.:** Accuracy and consistency comparisons of ten cubic equations of state; *Can. J. Chem. Eng.* 29 (1986) 465–474

[148] **Tsonopoulos, C.; Prausnitz, J. M.:** Fugacity coefficients in vapor-phase mixtures of water and carboxylic acids ; *Chem. Eng. J.* 1 (1970) 273-278

[149] **Tsonopoulos, C.; Heidman, J. L.:** High-pressure vapor-liquid equilibria with cubic equations of state; *Fluid Phase Equilibria* 29 (1986) 391-414

[150] **Twu, C. H.; Coon, J. E.; Cunningham, J. R.:** A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 1. Peng-Robinson equation; *Fluid Phase Equilibria* 105 (1995) 49–59

[151] **van der Waals, J. D.:** *Over de continuiteit van den gas- en vloestoftoestand;* Dissertation, Universität Leiden (1873) bzw. deutsche Übersetzung: Leipzig (1881)

[152] **van der Waals, J. D.:** Molekulartheorie eines Körpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht; *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 5 (1890) 133–173

[153] **van Konynenburg, P. H.; Scott, R. L.:** Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures; *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 298 (1980) 495–540

[154] *VDI-Wärmeatlas;* 4. Auflage, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf (1984)

[155] **Vimalchand, P.:** *Thermodynamics of multi-polar molecules: the perturbed-anistropic-chain theory;* Dissertation, The John Hopkins University, Baltimore (1986)

[156] **Vitzthum, O.; Hubert, P.:** *Verfahren zur Herstellung von coffeinfreiem schwarzem Tee mit vollem Aromagehalt;* Deutsche Patentschrift 2127642 (03.06.1971)

[157] **Vollbrecht, R.:** Extraction of hops with supercritical CO_2; *Chem. Ind.* 12 (1982) 397–399

[158] **Vrevskii, M. S.; Mischchenko, K. P.; Muromtzev, B. A.:** The dissociation of acetic acid vapor and the equilibrium between its aqueous solutions and their vapors; *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 59 (1927) 598–607

[159] **Walther, D.:** *Messung und Korrelation von Hochdruck-Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten in binären Mischungen aus Kohlendioxid und Benzolderivaten bei Temperaturen von 313 K bis 393 K und Drücken bis 22 MPa;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1992)

[160] **Weast, R. C.; Astle, M. J.:** *CRC Handbook of chemistry and physics;* CRC Press, Inc., West Palm Beach, USA (1978)

[161] **Wendland, M.:** *Hochdruckphasengleichgewichte in ternären Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser und einem organischen Lösungsmittel;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1994)

[162] **Wenzel, H.; Krop, E.:** Calculation of vapour-liquid equilibrium of associated systems by an equation of state; *Fluid Phase Equilibria* 59 (1990) 147–169

[163] **Wiebe, R.; Gaddy, V. L.:** The solubility in water of carbon dioxide at 50, 75 and 100 ^{0}, at pressures to 700 atmospheres; *J. Am. Chem. Soc.* 61 (1939) 315–318

[164] **Wiebe, R.; Gaddy, V. L.:** The solubility of carbon dioxide in water at various temperatures from 12 to 40 ^{0} and at pressures to 500 atmospheres; *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 815–817

[165] **Wiebe, R.; Gaddy, V. L.:** Vapor phase composition of carbon dioxide-water mixtures at various temperatures and at pressures to 700 atmospheres; *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 475–477

[166] **Xia, J.:** *Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in salzhaltigen, wässrigen Lösungen;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1998)

[167] **Xia, J.; Rumpf, B.; Maurer, G.:** Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions containing sodium acetate or ammonium acetate at temperatures from 313 to 343 K and pressures up to 10 MPa; *Fluid Phase Equilibria* 155 (1999) 107–125

[168] **Xia, J.:** *Persönliche Mitteilungen;* Universität Kaiserslautern (2001)

[169] **Yang, S.-O.; Lee, C. S.:** Vapor-liquid equilibria of water + methanol in the presence of mixed salts; *J. Chem. Eng. Data* 43 (1998) 558–561

[170] **Yao, J.; Li, H.; Han, S.:** Vapor-liquid equilibrium data for methanol - water - NaCl at 45 ^{0}C; *Fluid Phase Equilibria* 162 (1999) 253–260

[171] **Yoon, J. H.; Lee, H. S.; Lee, H.:** High-pressure vapor-liquid equilibria for carbon dioxide + methanol, carbon dioxide + ethanol, and carbon dioxide + methanol + ethanol; *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 53–55

[172] **Yoon, J.-H.; Lee, H.; Chung, B. H.:** High-pressure phase equilibria for carbon dioxide-methanol-water system: Experimental data and critical evaluation of mixing rules; *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 2881–2887

[173] **Young, S.:** The vapour-pressures, specific volumes, heats of vaporisation, and critical constants of thirty pure substances; *Sci. Proc. Roy. Dublin Soc.* 12,1 (1909/1910) 374–443

[174] **Zelvenskii, Y. D.:** On the solubility of carbon dioxide in water under pressure; *Zh. Khim. Promsti.* 14 (1937) 1250–1257

[175] **Zheng, D.-Q.; Guo, T.-M.; Knapp, H.:** Experimental and modeling studies on the solubility of CO_2, $CHClF_2$, CHF_3, $C_2H_4F_2$ in water and aqueous NaCl solutions under low pressures; *Fluid Phase Equilibria* 129 (1997) 197–209

[176] **Zhu, J.:** *Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte bei der Verteilung einiger Aminosäuren und Peptide auf wässrige Zwei-Phasen-Systeme;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1991)

[177] **Ziegenfuß, H.:** *Untersuchungen zur Verteilung von Essigsäure und Citronensäure auf wässrige/organische Zweiphasensysteme in Anwesenheit von Tri-n-octylamin;* Dissertation, Universität Kaiserslautern (1993)

[178] **Zosel, K.:** Praktische Anwendung der Stofftrennung mit überkritischen Gasen; *Angew. Chem.* 90,10 (1978) 748–755

[179] **Zuo, Y.-X.; Guo, T.-M.:** Extension of the Patel-Teja equation of state to the predicition of the solubility of natural gas in formation water; *Chem. Ing. Sci.* 46, 12 (1991) 3251–3258

[180] **Zuo, Y.-X.; Fürst, W.:** Prediction of vapor pressure for nonaqueous electrolyte solution using an electrolyte equation of state; *Fluid Phase Equilibria* 138 (1997) 87–104

[181] **Zuo, Y.-X.; Fürst, W.:** Use of an electrolyte equation of state for the calculation of vapor-liquid equilibria and mean activity coefficients in mixed solvent electrolyte systems; *Fluid Phase Equilibria* 150-151 (1998) 267–275

[182] **Zuo, J.-X.; Zhang, D.; Fürst, W.:** Predicting LLE in mixed-solvent electrolyte systems by an electrolyte EOS; *AIChE J.* 46 (2000) 2318–2329

A Ergänzungen zu den Grundlagen

A.1 Berechnung des Fugazitätskoeffizienten

Zur Berechnung des Fugazitätskoeffizienten einer Komponente wird nach der Gleichung (19) die Ableitung des Ansatzes für die Freie Energie A nach der jeweiligen Molzahl n_i benötigt. Für die beiden Beiträge ΔA^{rep} und ΔA^{att} werden diese aus der Arbeit von Wendland [161] übernommen. Für ΔA^{DH} und ΔA^{IWW} werden im Folgenden die benötigten Ableitungen angegeben.

Für die partielle Ableitung von ΔA^{DH} nach der Molzahl n_i gilt:

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial \Delta A^{DH}/\mathcal{R}T}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} &= -\frac{4I_x}{\chi}\cdot\ln\left(1+\chi\sqrt{I_x}\right)\left(A_x+\left[\frac{n_{ges}\partial A_x}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}}\right) \\ &\quad -\frac{4A_x}{\chi}\left[\frac{n_{ges}\partial I_x}{\partial n_i}\right]_{n_{j\neq i}}\left(\ln\left(1+\chi\sqrt{I_x}\right)+\frac{\chi\sqrt{I_x}}{2\left(1+\chi\sqrt{I_x}\right)}\right) \\ &\quad +\frac{4A_xI_x}{\chi}\left[\frac{n_{ges}\partial \chi}{\partial n_i}\right]_{n_{j\neq i}}\left(\frac{\ln\left(1+\chi\sqrt{I_x}\right)}{\chi}-\frac{\sqrt{I_x}}{1+\chi\sqrt{I_x}}\right)\end{aligned} \tag{A 1}$$

Die Ableitungen des Debye-Hückel-Parameters A_x, des empirischen Parameters χ und der Ionenstärke I_x ergeben:

$$\left[\frac{n_{ges}\partial A_x}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} = \frac{-A_x}{1-\sum_{i=1}^{N_{Ion}}x_i}\left(\frac{1}{2v^*_{mix}}\left(b_i-v^*_{mix}\right)+\frac{3b_i}{2\epsilon_{mix}v^*_{mix}}\left(\epsilon_i-\epsilon_{mix}\right)\right) \tag{A 2}$$

$$\left[\frac{n_{ges}\partial \chi}{\partial n_i}\right]_{n_{j\neq i}} = -\frac{1}{M^{*3/2}\left(1-\sum_{i=1}^{N_{Ion}}x_i\right)}\left(\frac{M_i}{1000}-M^*\right) \tag{A 3}$$

$$\left[\frac{n_{ges}\partial I_x}{\partial n_i}\right]_{n_{j\neq i}} = \frac{z_i^2}{2}-I_x \tag{A 4}$$

Für die Ableitung des Terms ΔA^{IWW} nach der Molzahl n_i erhält man:

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial \Delta A^{IWW}/\mathcal{R}T}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} &= -\sum_{j=1}^{N_C}\sum_{k=1}^{N_C}x_jx_kB_{jk}+2\sum_{j=1}^{N_C}x_jB_{ji} \\ &\quad -2\sum_{j=1}^{N_C}\sum_{k=1}^{N_C}\sum_{l=1}^{N_C}x_jx_kx_lC_{jkl}+3\sum_{j=1}^{N_C}\sum_{k=1}^{N_C}x_jx_kC_{jki}\end{aligned} \tag{A 5}$$

Im Beitrag ΔA^{IWW} sind nach Gleichung (A 5) eine sehr große Anzahl von binären und ternären Wechselwirkungsparameter enthalten. Im Folgenden wird am Beispiel eines in

einem Lösungsmittel (LM) vollständig dissoziierten (1:1)-Salzes (MX) gezeigt, dass für ein solches System tatsächlich nur ein binärer und zwei ternäre Parameter vorliegen.

Betrachtet man in der Gleichung (A 5) zunächst nur den Beitrag, den die binären Parametern liefern, so folgt für ein Lösungsmittel + Salz Gemisch:

$$\left[\frac{\partial \Delta A_{bin}^{IWW}/\mathcal{R}T}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} = -(x_{LM}^2 B_{LM,LM} + 2x_{LM}x_{M^+}B_{LM,M^+} + 2x_{M^+}x_{X^-}B_{M^+,X^-}) + 2(x_{LM}B_{LM,LM} + x_{m^+}B_{LM,M^+} + x_{X^-}B_{LM,X^-}) \quad \text{(A 6)}$$

Berücksichtigt man weiterhin, dass

$$B_{LM,LM} = 0 \quad \text{und} \quad x_{M^+} = x_{X^-} \quad \text{bzw.} \quad x_{LM} = 1 - 2x_{M^+} \quad \text{(A 7)}$$

gilt, können die drei binären Wechselwirkungsparameter zu einem binären Wechselwirkungsparameter zusammengefasst werden:

$$\left[\frac{\partial \Delta A_{bin}^{IWW}/\mathcal{R}T}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} = 2x_{M^+}^2(2B_{LM,M^+} + 2B_{LM,X^-} - B_{M^+,X^-}) = 8x_{M^+}B_{LM,MX} \quad \text{(A 8)}$$

Da die Parameter B_{LM,M^+}, B_{LM,X^-} und B_{M^+,X^-} nicht separiert werden können, werden diese drei in einem Parameter zusammengefasst.

$$2B_{LM,M^+} + 2B_{LM,X^-} - B_{M^+,X^-} = 4B_{LM,MX} \quad \text{(A 9)}$$

Dieser Vorgehensweise kann auch durch folgende Annahme entsprochen werden:

$$B_{M^+,X^-} = 0 \quad B_{LM,M^+} = B_{LM,X^-} = B_{LM,MX} \quad \text{(A 10)}$$

Für den Beitrag aufgrund der ternären Wechselwirkungen kann durch eine analoge Vorgehensweise gezeigt werden, dass nur zwei ternäre Wechselwirkungsparameter unabhängig voneinander gewählt werden können. Mit folgenden Vereinfachungen

$$C_{M^+,X^-,X^-} = C_{M^+,M^+,X^-} = 0 \quad \text{und} \quad x_{M^+} = x_{X^-} \quad \text{(A 11)}$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial \Delta A_{ter}^{IWW}/\mathcal{R}T}{\partial n_i}\right]_{T,n_{j\neq i}} &= 6(x_{LM}x_{M^+} - x_{LM}^2 x_{M^+})(C_{LM,LM,M^+} + C_{LM,LM,X^-}) \\ &\quad +(3x_{M^+}^2 - 6x_{LM}x_{M^+}x_{M^+}) \quad \text{(A 12)} \\ &\quad (C_{LM,M^+,M^+} + C_{LM,X^-,X^-} + 2C_{LM,M^+,X^-}) \\ &= (x_{LM}x_{M^+} - x_{LM}^2 x_{M^+})12C_{LM,LM,MX} \\ &\quad +(x_{M^+}^2 - 2x_{LM}x_{M^+}x_{M^+})12C_{LM,MX,MX}\end{aligned}$$

D. h. für die ternären Parameter gilt:

$$\begin{aligned} C_{LM,LM,M^+} &= C_{LM,LM,X^-} = C_{LM,LM,MX} \\ C_{LM,M^+,M^+} &= C_{LM,X^-,X^-} = C_{LM,M^+,X^-} = C_{LM,MX,MX} \end{aligned} \tag{A 13}$$

A.2 Aktivität des Lösungsmittels und osmotischer Koeffizient

Für die Aktivität eines Lösungsmittels in einem Gemisch aus Lösungsmittel und Salz gilt (Normierung nach Raoult):

$$\mathcal{R}T \ln a_{LM} = \mu_{LM}(T, p, \vec{x}) - \mu_{LM}(T, p)_{rein,liq} \tag{A 14}$$

Bei Verwendung eines G^E-Modells zur Beschreibung der flüssigen Phase wird diese Normierung für das Lösungsmittel benutzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird hingegen das chemische Potential nach dem Vorschlag von Lewis normiert und die Berechnung der Phasengleichgewichte erfolgt mittels einer Zustandsgleichung sowohl für die Gasphase als auch für die flüssige Phase.

$$\mu_{LM}(T, p, \vec{x}) = \mu_{LM}(T, p^0)^{rein}_{id.Gas} + \mathcal{R}T \ln \frac{x_{LM}\varphi_{LM}p}{p^0} \tag{A 15}$$

Mit Hilfe der beiden Gleichungen (A 14) und (A 15) kann auch unter Verwendung einer Zustandsgleichung zur Beschreibung der Flüssigphase die Aktivität des Lösungsmittels berechnet werden.

$$a_{LM} = \frac{p\varphi''_{LM}(p,T)}{p^S_{LM}\varphi^S_{LM}(p^S_{LM},T)} \exp\left[Z^L_{LM}(p^S_{LM},T)\left(\frac{p}{p^S_{LM}} - 1\right)\right] \tag{A 16}$$

Die Größen p^S_{LM} (Dampfdruck des reinen Lösungsmittels), φ^S_{LM} (Fugazitätskoeffizient des reinen Lösungsmittels im Siedezustand), φ''_{LM} (Fugazitätskoeffizient des Lösungsmittels in der Gasphase) und Z^L_{LM} (Realgasfaktor des reinen Lösungsmittel im Siedezustand) können alle direkt aus der thermischen Zustandsgleichung berechnet werden. Bei der Ableitung der Gleichung (A 16) wurde für den Realgasfaktor Z^L_{LM} folgende vereinfachende Annahme getroffen:

$$Z^L_{LM}(p^S_{LM}, T) = Z^L_{LM}(p, T) \tag{A 17}$$

Der osmotische Koeffizient wird durch die Aktivität des Lösungsmittels ausgedrückt. Entsprechend Gleichung (3) ist der osmotische Koeffizient als Verhältnis des osmotischen

Druckes einer „realen“ Mischung zu dem einer „idealen“ Mischung definiert. Für den osmotischen Druck einer „realen“ Mischung gilt:

$$\Delta p_{real} = -\mathcal{R}T\frac{\ln a_{LM}}{v_{LM}^{rein}} \tag{A 18}$$

Für den osmotischen Druck einer „idealen“ Mischung wird die Aktivität des Lösungsmittels in einer „idealen“ Mischung benötigt. Verwendet man als Konzentrationsmaß für die gelösten Stoffe die Molalität, dann gilt:

$$\ln a_{LM}^{ideal} = -\frac{1000}{M_{LM}}\sum_{i\neq LM} m_i \tag{A 19}$$

Daraus folgt für den osmotischen Druck einer „idealen“ Mischung:

$$\Delta p_{ideal} = \mathcal{R}T\frac{M_{LM}}{1000 v_{LM}^{rein}}\sum_{i\neq LM} m_i \tag{A 20}$$

und für den osmotischen Koeffizienten:

$$\Phi = \frac{\Delta p_{real}}{\Delta p_{ideal}} = -\frac{1000\ln a_{LM}}{M_{LM}\sum_{i\neq LM} m_i} \tag{A 21}$$

B Anmerkungen zu den experimentellen Untersuchungen

B.1 Verwendete Chemikalien

Die Tabelle B 1 gibt einen Überblick über die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Chemikalien. Alle Substanzen wurden wie angeliefert, d. h. ohne zusätzliche Reinigung, verwendet.

Tabelle B 1: Chemische Formel, Reinheit und Lieferant der verwendeten Chemikalien

Stoff	**Formel**	**Reinheit**	**Lieferant**
Aceton	C_3H_6O	$\geq$ 99.5 %	Riedel de Haën
Borsäure	H_3BO_3	$\geq$ 99.5 %	E. Merck
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$\geq$ 99.7 %	Carl Roth
Kohlendioxid	CO_2	$\geq$ 99.96 %	TV Kohlensäure
Kaliumhydrogenphthalat (Urtitersubstanz, ACS)	$KC_8H_5O_4$	$\geq$ 99.95 %	E. Merck
Natriumacetat	$NaC_2H_3O_2$	$\geq$ 99.0 %	Riedel de Haën
Natriumchlorid	NaCl	$\geq$ 99.5 %	Riedel de Haën
Natronlauge-Fixanal (1 mol/l)	NaOH	–	Riedel de Haën
Phthalsäure	$C_8H_6O_4$	$\geq$ 99.5 %	E. Merck
Tris(hydroxymethyl)aminomethan	$C_4H_{11}NO_3$	$\geq$ 99.5 %	E. Merck
Wasser	H_2O	entionisiert	Univ. Kaiserslautern
Wasser, LiChrosolv	H_2O	–	E. Merck

B.2 Ergänzungen zur statischen Apparatur

B.2.1 Ergänzungen zur gaschromatographischen Analyse

B.2.1.1 Analysemethode

Folgende Analysemethode wurde für das ternäre Gemisch Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure verwendet:

Gaschromatograph:	Hewlett-Packard HP5890 II
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Trennkolonne :	l = 1.5 m, d = 1/8", Edelstahl
Packung:	Poropak Q, mesh 80/100
Trägergas:	Helium, 50 ml/min
Referenzstrom:	Helium, 25 ml/min
Probenahmeventil:	Valco CI6W 1.0/1.0
Einspritzblocktemperatur:	Einspritzblock umgangen
Detektortemperatur:	408 K
Ofentemperatur:	0.2 min 343 K
	60 K/min aufheizen
	Endtemperatur 463 K

B.2.1.2 Kalibrierung

Da die Probe direkt vom Probenahmeventil auf die Trennsäule des Gaschromatographen gegeben wird, ist es nicht möglich, die sonst übliche Interne Standard Methode anzuwenden. Die Kalibrierung erfolgt deshalb mit den zu untersuchenden ternären Gemischen. Um Unterschiede in der Analyse zwischen Kalibrierung und Phasengleichgewichtsmessung zu vermeiden, erfolgt die Kalibrierung mit Gemischen, die in die Zelle eingewogen werden.

Wie im Kapitel 3.2.2.2 beschrieben, sind an den Handspindelpressen Manometer angeordnet. In den Verdrängern wird vor und nach dem Befüllen der Zelle der gleiche Druck (10 MPa) eingestellt. Mit einer Messuhr wird die Verschiebung der Spindel des Verdrängers gemessen. Aus einer Kalibrierung des Verdrängers mit Hilfe einer Gaspresse wird das bei der Einwaage verdrängte Volumen bestimmt. Aus der Raumtemperatur und dem am

Manometer abgelesenen Druck wird die Dichte der Flüssigkeit in der Handspindelpresse ermittelt. Zur Einwaage von Kohlendioxid wird ein Wägekondensator (Typ Whitey 304L-HDF4-75, Fa. BEST, Frankfurt/Main) verwendet, der über eine 1/16"-Rohrleitung und einem Ventil an den Gasanschluss der Zelle angeschlossen wird. Während der Kalibrierung kann sowohl die Gasleitung (die zum Reinigen der Zelle dient) als auch die Verbindung zum Wägekondensator geschlossen werden. Da zwischen Zelle und den Ventilen eine nur ca. 4 cm lange 1/8"-Leitung (0.5 mm Innendurchmesser) verwendet wird, ist das Totvolumen klein.

Kalibriert wird mit ternären Gemischen, deren Zusammensetzung den bei den Gleichgewichtsmessungen analysierten Phasen möglichst ähnlich ist, die aber dennoch in der Zelle als homogene Mischung vorliegen. Kalibriert wurde bei ca. 298 K. Die Gasphase wurde entfernt, indem mit einer Handspindelpresse eine der beiden Flüssigkeiten in die Zelle gepresst wurde, bis bei ca. 6 – 8 MPa das letzte Gasbläschen verschwand und der Druck steil anstieg. Weitere Einzelheit zum Kalibrierverfahren werden bei Wendland [161] beschrieben.

B.2.1.3 Auswertung

Die vom Integrator ermittelte Fläche A_i unter dem Peak eines Stoffes i ist der Molzahl n_i des Stoffes, die durch den Detektor geströmt ist, proportional:

$$n_i = \alpha_i \cdot A_i \tag{B 1}$$

Bei der Kalibrierung müssen die Peakflächen aufeinander bezogen werden. Dazu wird ein binärer Proportionalitätsfaktor $\alpha_{ij} = \alpha_i/\alpha_j$ und ein Flächenbruch $a_i = A_i/\sum_j A_j$ eingeführt. Man erhält so:

$$\frac{x_i}{x_j} = \alpha_{ij}\frac{A_i}{A_j} = \alpha_{ij}\frac{a_i}{a_j} \tag{B 2}$$

Die Molenbrüche der drei Komponenten Kohlendioxid (CO_2), Wasser (H_2O) und Essigsäure (HAc) erhält man aus dem Ergebnis einer Analyse über:

$$\begin{aligned}
x_{CO_2} &= \left(1 + \frac{1}{\alpha_{CO_2,H_2O}} \cdot \frac{a_{H_2O}}{a_{CO_2}} + \frac{1}{\alpha_{CO_2,HAc}} \cdot \frac{a_{HAc}}{a_{CO_2}}\right)^{-1} \\
x_{H_2O} &= \left(1 + \alpha_{CO_2,H_2O} \cdot \frac{a_{CO_2}}{a_{H_2O}} + \frac{1}{\alpha_{H_2O,HAc}} \cdot \frac{a_{HAc}}{a_{H_2O}}\right)^{-1} \\
x_{HAc} &= \left(1 + \alpha_{CO_2,HAc} \cdot \frac{a_{CO_2}}{a_{HAc}} + \alpha_{H_2O,HAc} \cdot \frac{a_{H_2O}}{a_{HAc}}\right)^{-1}
\end{aligned} \tag{B 3}$$

Von den beiden binären Faktoren α_{ij} sind nur zwei voneinander unabhängig. Die beiden Faktoren $\alpha_{CO_2,HAc}$ und $\alpha_{H_2O,HAc}$ wurden aus den Kalibrierungen direkt ermittelt. Den dritten Proportionalitätsfaktor erhält man dann zu:

$$\alpha_{CO_2,H_2O} = \frac{\alpha_{CO_2,HAc}}{\alpha_{H_2O,HAc}} \tag{B 4}$$

Die Proportionalitätsfaktoren $\alpha_{CO_2,HAc}$ und $\alpha_{H_2O,HAc}$ wurden für beide Kreisläufe getrennt aus den Analyseergebnissen ermittelt. Da sie von der Konzentration abhängig sind, wurden sie, wie Abbildung B 1 zeigt, über den „quasibinären“ Flächenbrüchen $a_{CO_2}/(a_{CO_2}+a_{HAc})$ bzw. $a_{H_2O}/(a_{H_2O}+a_{HAc})$ aufgetragen. Zur genauen Auswertung wurde durch lineare Regression die Abhängigkeit der binären Faktoren von dem jeweiligen „quasibinären“ Flächenbruch ermittelt, wobei z. T. zwei Konzentrationsbereiche unterschieden werden mussten.

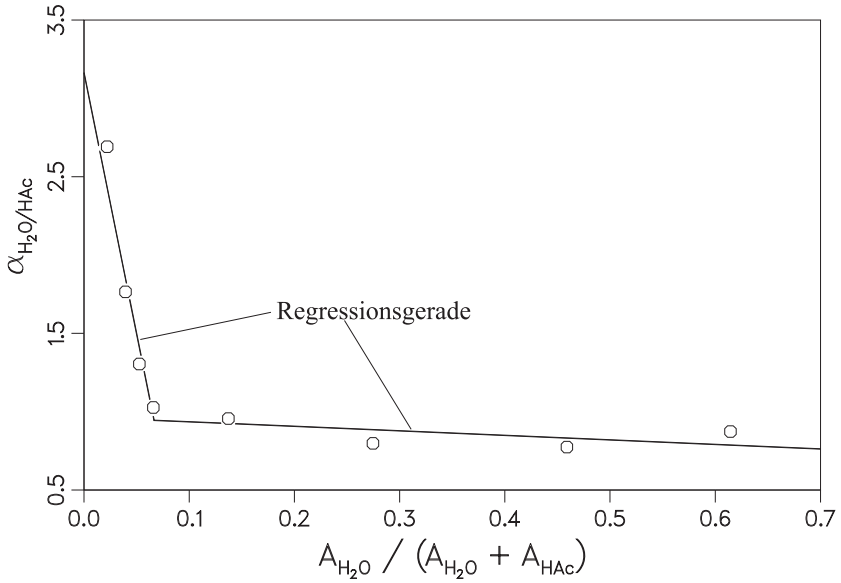

Abbildung B 1: Proportionalitätsfaktor $\alpha_{H_2O,HAc}$ aus Kalibrierungen im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure in Abhängigkeit vom „quasibinären“ Flächenbruch $A_{H_2O}/(A_{H_2O}+A_{HAc})$

Während die Abweichungen aus einem homogenen Gemisch einer bestimmten Zusammensetzung bei wiederholter Messung sehr gering sind, sind die Fehler bei der Einwaage kaum einzeln zu ermitteln. Die Unsicherheit der Kalibrierung, d. h. der binären Faktoren α_{ij} lässt sich gut mit den Standardabweichungen bei der linearen Regression abschätzen. Diese beträgt maximal 6 %.

B.3 Ergänzungen zur dynamischen Apparatur

B.3.1 Titration

Der Essigsäuregehalt der wässrigen Gemische wurde durch eine Säure-Base-Titration mit Natronlauge bestimmt. Essigsäure reagiert mit Natronlauge gemäß:

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftharpoons CH_3COONa + H_2O \tag{B 5}$$

Die Analysen wurden mit einem Titroprozessor (Typ DSM Titrino 716, Fa. Metrohm, Herisau/Schweiz) durchgeführt. Zur pH-Wert Messung wurde eine kombinierte pH-Glaselektrode mit einer Kaliumchloridlösung als Bezugselektrolyt (Typ 6.0233.100, c(KCl) = 3 mol/l, Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz) verwendet. Die Tiration erfolgte in einem geschlossenen Universal-Titrationsgefäß. Die zu untersuchende Probe wurde in das Titrationsgefäß eingewogen und mit ca. 50 ml entionsiertem Wasser verdünnt. Als Titrant wurde ein-normale Natronlauge verwendet. Die Parametereinstellungen des Titroprozessors sind in der Tabelle B 2 angegeben.

Tabelle B 2: Parametereinstellung des Titroprozessors

Titrant	NaOH 1.0 mol/l
Volumeninkrement	dynamische Methode min. Inkrement 10 μl
Messwertdrift	50 mV/min
Äquivalenzpunktanerkennung	Fenster pH 6 – 10

Aus dem bis zum Äquivalenzpunkt zudosierten Volumen der Natronlauge V_{NaOH} und der eingewogenen Probenmasse m_p folgt die Essigsäurekonzentration (Massenanteil ξ_{HAc}).

$$\xi_{HAc} = \frac{V_{NaOH} \cdot N_{NaOH} \cdot M_{HAc}}{m_p} \tag{B 6}$$

mit: N_{NaOH} Normalität der Natronlauge
M_{HAc} Molmasse der Essigsäure

Sofern eine ausreichende Probenmenge zur Verfügung stand, wurde jede Probe zweimal analysiert. Die Normalität der Natronlauge wurde durch Gegentitrieren mit Kaliumhydrogenphthalat als Urtitersubstanz bestimmt und aus den Ergebnissen von mindestens drei aufeinanderfolgenden Titerbestimmungen durch Mittelwertbildung berechnet.

B.3.2 Bestimmung der Versuchsstoffmassen

Im Folgenden sind die Gleichungen zur Berechnung der Versuchsstoffmassen angegeben. Bis auf das Salz erfolgte die Berechnung der Masse einer Komponente in beiden Phasen analog (Index (j)). $N_k^{(j)}$ ist die Anzahl der verwendeten Kühlfallen.

Die Kohlendioxidmasse wurde volumetrisch mit Gasuhren bestimmt. Sie ergibt sich aus dem Gasvolumen, welches die Gasuhr durchströmt, multipliziert mit der Dichte von Kohlendioxid, die als Funktion von Absolutdruck und Temperatur in der Gasuhr mit der Zustandsgleichung von Bender [17] berechnet wurde.

$$m_{CO_2}^{(j)} = (V_e^{(j)} - V_a^{(j)}) \cdot \rho_{CO_2}(T_{Gu}^{(j)}, p_{Gu}^{(j)}) \tag{B 7}$$

Die Berechnung der Essigsäuremasse erfolgt durch:

$$m_{HAc}^{(j)} = \sum_{i=1}^{N_k^{(j)}} \xi_{HAc,i}^{(j)} \cdot m_{VS,i}^{(j)} \tag{B 8}$$

Die Bestimmung der Masse des Salzes erfolgt unter der Annahme, dass die Löslichkeit des Salzes in der gasförmigen bzw. überkritischen Phase vernachlässigbar ist

$$m_{Salz}^{(V)} = 0 \tag{B 9}$$

und somit das gesamte, während der Versuchsdurchführung in die Gleichgewichtszelle geförderte Salz in den Kühlfallen auf der Flüssigkeitsseite abgetrennt wird. Eine Massenbilanz für das Salz liefert dann mit der insgesamt in allen Kühlfallen von Gas- und Flüssigkeitsseite zurückgehaltenen Flüssigkeitsmengen $m_{VS,ges}$

$$m_{VS,ges} = \sum_{i=1}^{N_k^{(L)}} m_{VS,i}^{(L)} + \sum_{i=1}^{N_k^{(V)}} m_{VS,i}^{(V)} \tag{B 10}$$

und dem aus der Einwaage bekannten Massenanteil des Salzes im Zulauf ξ_{Salz}^0 die Salzmasse auf der Flüssigkeitsseite.

$$m_{Salz}^{(L)} = \xi_{Salz}^0 \cdot m_{VS,ges} \tag{B 11}$$

Die Masse des in dem Stoffstrom der Phase j enthaltenen Wassers folgt aus einer weiteren Massenbilanz.

$$m_{H_2O}^{(j)} = \sum_{i=1}^{N_k^{(j)}} (1 - \xi_{HAc,i}^{(j)}) \cdot m_{VS,i}^{(j)} - m_{Salz}^{(j)} \tag{B 12}$$

B.3.3 Ergänzungen zur Fehlerrechnung

Der Gesamtfehler in der Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen ist die Summe der Fehler aufgrund von Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Kohlendioxid- und Versuchsstoffmassen, sowie den Massenanteilen der Essigsäure und des Salzes. Der Fehler in den Korrekturen der unmittelbaren Messergebnisse (vgl. Kap. 3.3.3.4), kann nahezu vernachlässigt werden, da die Korrekturen selbst nur in der Größenordnung von maximal 0.5 % liegen. Die Berechnung des Gesamtfehlers erfolgt mit Hilfe des Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Für den absoluten Fehler in der Kohlendioxidkonzentration x_{CO_2} gilt beispielsweise:

$$\begin{aligned} |\Delta x_{CO_2}| = \quad & \left|\frac{\partial x_{CO_2}}{\partial m^{(L)}_{CO_2}}\right| \Delta m^{(L)}_{CO_2} + \left|\frac{\partial x_{CO_2}}{\partial m^{(L)}_{VS}}\right| \Delta m^{(L)}_{VS} \\ & + \left|\frac{\partial x_{CO_2}}{\partial \xi^{(L)}_{HAc}}\right| \Delta \xi^{(L)}_{HAc} + \left|\frac{\partial x_{CO_2}}{\partial \xi^{0}_{Salz}}\right| \Delta \xi^{0}_{Salz} \end{aligned} \tag{B 13}$$

Für die Molanteile der anderen Komponenten der wässrigen Phase werden die Fehler analog berechnet. Bei der Betrachtung der CO_2-reichen Phase wird der Beitrag aufgrund des Fehlers in der Einwaage des Salzes $\Delta\xi^0_{Salz}$ nicht berücksichtigt, da angenommen wird, dass sich kein Salz in dieser Phase löst. Weitere Einzelheiten zur Berechnung des Fehlers im Molanteil einer Komponente, insbesondere auch zu dem Fehler aufgrund der durchgeführten Korrekturen der unmittelbaren Messwerte, findet man bei Bamberger [13].

B.3.4 Löslichkeitsgrenzen von Natriumchlorid und Natriumacetat in Wasser + Essigsäure

Zur Abschätzung der Löslichkeitsgrenzen der beiden Salze in den kohlendioxidhaltigen Gemischen wurde bei Umgebungstemperatur und -druck die Löslichkeit beider Salze in wässrigen Essigsäurelösungen bestimmt. Die Ergebnisse der Löslichkeitsuntersuchungen sind in den Abbildungen B 2 und B 3 grafisch dargestellt, die Zahlenwerte sind in der Tabelle B 3 angegeben. Für die Löslichkeit von Natriumchlorid und Natriumacetat in reinem Wasser bzw. in reiner Essigsäure liegen Angaben von Linke [79] vor. Die maximale Abweichung zu den eigenen Messwerten beträgt mit Ausnahme der Löslichkeit von Natriumchlorid in reiner Essigsäure (sehr geringe Löslichkeit) 3 % . Bei den Löslichkeitsversuchen mit Natriumchlorid ist der eventuell ausfallende Feststoff wasserfreies Natriumchlorid. Aus natriumacetathaltigen Lösungen fällt als Feststoff ein Salzhydrat bzw. ein

Komplex aus. Nach Linke handelt es sich in reinem Wasser um $CH_3COONa{\cdot}3H_2O$ und in reiner Essigsäure um $CH_3COONa{\cdot}2CH_3COOH$.

Tabelle B 3: Löslichkeitsgrenzen von Natriumchlorid bzw. Natriumacetat in Wasser + Essigsäure bei 25^0C

NaCl in H_2O + HAc				**NaAc in H_2O + HAc**			
vorlieg. Arbeit		Linke [79]		vorlieg. Arbeit		Linke [79]	
ξ_{HAc}	ξ_{NaCl}	ξ_{HAc}	ξ_{NaCl}	ξ_{HAc}	ξ_{NaAc}	ξ_{HAc}	ξ_{NaAc}
g / g				g / g			
0.9991	0.0009	0.9993	0.0007	0.9030	0.0970	0.9060	0.0940
0.8939	0.0111	–	–	0.7781	0.1373	–	–
0.6758	0.0451	–	–	0.5625	0.2040	–	–
0.4575	0.0946	–	–	0.3640	0.2802	–	–
0.2512	0.1708	–	–	0.2044	0.3276	–	–
0.0000	0.2622	0.0000	0.2643	0.0000	0.3358	0.0000	0.3355

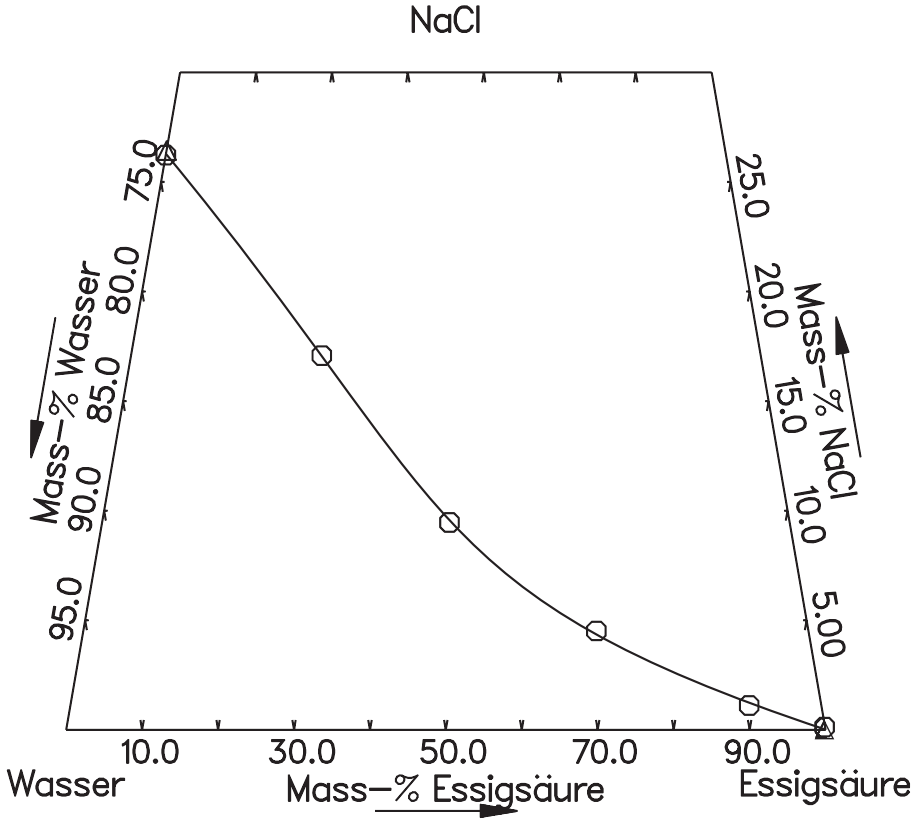

Abbildung B 2: Löslichkeit von Natriumchlorid in Wasser + Essigsäure bei 25 ^{0}C: △ Linke; ◯ vorliegende Arbeit

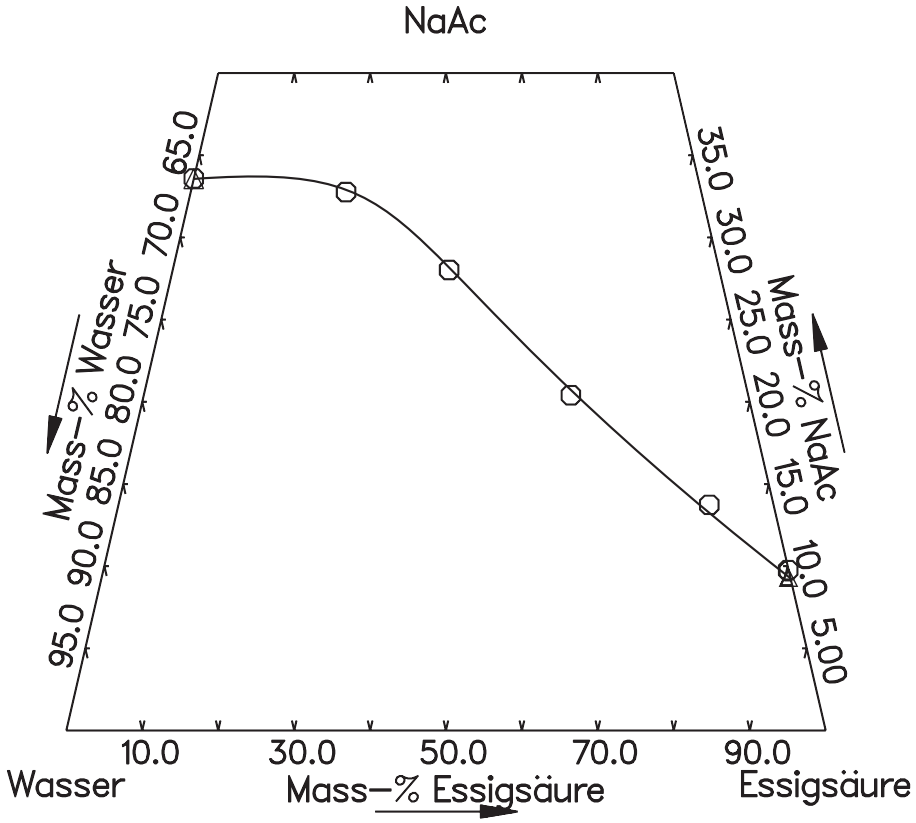

Abbildung B 3: Löslichkeit von Natriumacetat in Wasser + Essigsäure bei 25 ^{0}C: △ Linke; ◯ vorliegende Arbeit

C Ergänzungen zur Modellierung

C.1 Reinstoffparameter

Für Wasser und Methanol wurden die Korrelationsparameter m und n des Ansatzes von Melhelm et al. [90] an Messwerte des Dampfdrucks angepasst. In der Tabelle C 1 sind Angaben zur Anpassung zusammengestellt.

Tabelle C 1: Zur Anpassung von m und n verwendete Dampfdruckmesswerte (Anzahl N, Bereich der reduzierten Temperatur T_R) und mittlere relative Abweichung im Dampfdruck nach der Anpassung

Stoff	N	**Temp.bereich**		Literatur	$\Delta p^s/p^s$
		$T_{R,min}$	$T_{R,max}$		%
Wasser	75	0.42	0.99	[132]	0.59
	25	0.43	0.99	[142]	0.59
	39	0.42	1.00	[154]	0.58
Methanol	20	0.56	0.70	[7]	0.26
	24	0.69	0.98	[8]	0.42
	15	0.57	0.71	[51]	0.19

Zur Beschreibung der Eigenschaften von reiner Essigsäure (Gemisch aus Monomeren und Dimeren) mit der Peng-Robinson-Gleichung wurden für das Monomere die kritischen Daten T_c und p_c sowie die Korrelationsparameter m und n an Reinstoffdaten – Dampfdruck, Tau- und Siededichte – von Essigsäure angepasst. Bei der Anpassung wurde die Temperatur vorgegeben und die Fehlerquadratsumme SSQ aus den relativen Abweichungen im Dampfdruck und den Dichten gemäß Gleichung C 1 minimiert. Die Wichtungsfaktoren betrugen für den Dampfdruck $g_{p^S} = 5$ und für die Dichten $g_{\rho'} = g_{\rho''} = 1$.

$$SSQ = \sum_{i=1}^{N_1} \left(g_{p^S} \cdot \frac{p^{S,exp} - p^{S,cal}}{p^{S,exp}} \right)_i^1 + \sum_{i=1}^{N_2} \left(g_{\rho'} \cdot \frac{\rho'^{exp} - \rho'^{cal}}{\rho'^{exp}} \right)_i^2 + \sum_{i=1}^{N_3} \left(g_{\rho''} \cdot \frac{\rho''^{exp} - \rho''^{cal}}{\rho''^{exp}} \right)_i^2 \qquad \text{(C 1)}$$

In der Tabelle C 2 sind die mittleren Abweichungen zwischen den zur Anpassung verwendeten und den mit der Peng-Robinson-Gleichung unter Berücksichtigung der Dimerisie-

rung der Essigsäure berechneten Sättigungsdaten nach der Anpassung aufgeführt.

Tabelle C 2: Zur Anpassung von T_c, p_c, m und n des Monomeren verwendete Messwerte des Dampfdrucks, der Siede- und der Taudichte von Essigsäure (Anzahl N, Bereich der reduzierten Temperatur T_R) und mittlere relative Abweichungen nach der Anpassung

Art	N	**Temp.bereich**		Literatur	$\Delta p^S/p^S$	$\Delta\rho'/\rho'$	$\Delta\rho''/\rho''$
		$T_{R,min}$	$T_{R,max}$		%	%	%
p^S	27	0.51	0.70	[9]	0.10	–	–
	61	0.49	1.00	[39]	0.27	–	–
	4	0.50	0.53	[80]	0.19	–	–
	10	0.55	0.66	[87]	0.18	–	–
	20	0.51	0.67	[119]	0.27	–	–
ρ'	14	0.49	0.83	[46]	–	1.84	–
	32	0.49	1.00	[173]	–	1.89	–
ρ''	30	0.49	1.00	[173]	–	–	7.39

C.2 Binäre Systeme

C.2.1 Kohlendioxid + Wasser

Tabelle C 3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser: Ergebnisse der Anpassung binärer Wechselwirkungsparameter einiger Mischungsregeln (MR) in der Peng-Robinson-Gleichung (Modifikation von Melhelm et al.) und mittlere relative Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten für die Molanteile x_{CO_2} und y_{H_2O} bei Vorgabe von Temperatur und Druck (Datenbasis: 73 Messwerte von Bamberger [13])

MR	**binäre Wechselwirkungsparameter**			$\frac{\Delta x_{CO_2}}{x_{CO_2}}$	$\frac{\Delta y_{H_2O}}{y_{H_2O}}$
	k_{12} oder C_{12}	k_{21} oder C_{21}	l_{12} oder α_{12}	%	%
vdW	$-0.3452 + 0.8240\frac{T/K}{1000}$	–	–	4.57	100.2
PaR	$-0.4271 + 1.0337\frac{T/K}{1000}$	$-0.4516 + \frac{T/K}{1000}1.9813$	–	1.58	3.92
Mat	$-0.4395 + 1.5079\frac{T/K}{1000}$	–	$0.0248 - 0.9485\frac{T/K}{1000}$	1.58	3.92
Sa	$-0.4854 + 2.1019\frac{T/K}{1000}$	$-0.4099 + 0.9959\frac{T/K}{1000}$	$-0.0796 + 0.0230\frac{T/K}{1000}$	1.48	3.81
HV	28.6065	-14.9704	0.0471	1.46	4.70
HV2	0.2693	–	0.1070	4.04	8.87
HV2m	0.2697	–	0.0869	3.20	7.05

Tabelle C 4: Vergleich von Literaturangaben und berechneten Konzentrationen im Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems Kohlendioxid + Wasser bei Vorgabe von Temperatur und Druck (Mischungsregel: Panagiotopoulos und Reid)

Autor	N	T / K	p / MPa	$\frac{\Delta x_{CO_2}}{x_{CO_2}}$ / %	$\frac{\Delta y_{H_2O}}{y_{H_2O}}$ / %
Briones et al. [23]	7	323	6.8–17.7	2.63	2.73
Briones et al. [23] (Tpy)	1	323	10.1	–	0.96
Chrastil [30] (Tpy)	7	323–353	10.1–25.3	–	10.65
Coan, King [32] (Tpy)	22	298–373	1.7–5.1	–	3.23
d'Souza et al. [36]	4	323–348	10.1–15.2	5.01	12.46
Gillespie, Wilson [44]	8	289–373	0.7–20.3	4.65	11.72
Nighswander et al. [98] (Tpx)	33	353–471	2.0–10.2	9.77	–
Pollitzer, Strebel [118] (Tpy)	20	323–343	2.0–8.5	–	6.16
Wiebe, Gaddy [163] (Tpx)	29	323–373	2.5–70.9	1.60	–
Wiebe, Gaddy [164] (Tpx)	42	285–313	2.5–50.6	2.56	–
Wiebe, Gaddy [165] (Tpy)	39	298–348	0.1–70.9	–	24.95
Zelvenskii [174] (Tpx)	78	273–373	1.1–9.4	2.93	–

C.2.2 Kohlendioxid + Essigsäure

Tabelle C 5: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte im System Kohlendioxid + Essigsäure: Ergebnisse der Anpassung binärer Wechselwirkungsparameter einiger Mischungsregeln (MR) in der Peng-Robinson-Gleichung (Modifikation von Melhelm et al.) und mittlere relative Abweichungen zwischen Messwerten und Rechenwerten im Druck p und im Molanteil y_{HAc} bei Vorgabe von Temperatur und x_{CO_2} (Datenbasis: 57 Messwerte von Bamberger [13])

ohne Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure					
MR	**binäre Wechselwirkungsparameter**			$\frac{\Delta p}{p}$	$\frac{\Delta y_{H_2O}}{y_{H_2O}}$
	k_{12} oder C_{12}	k_{21} oder C_{21}	l_{12} oder α_{12}	%	%
vdW	$-0.0044 + 0.1104\frac{T/K}{1000}$	–	–	5.52	50.54
PaR	$-0.0993 + 0.4794\frac{T/K}{1000}$	$0.4794 - 0.0078\frac{T/K}{1000}$	–	1.30	50.77
Mat	$-0.0403 - 0.1184\frac{T/K}{1000}$	–	$0.2361 + 0.4875\frac{T/K}{1000}$	1.30	50.77
Sa	$0.1380 - 0.4017\frac{T/K}{1000}$	$0.0327 + 0.0392\frac{T/K}{1000}$	$-0.2524 + 0.8349\frac{T/K}{1000}$	0.98	50.10
HV	-2.3481	3.0138	0.6745	1.49	50.69
HV2	-0.0094	–	-0.0384	2.82	50.54
HV2m	0.0034	–	-0.4351	1.75	50.70
bei Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure					
MR	**binäre Wechselwirkungsparameter**			$\frac{\Delta p}{p}$	$\frac{\Delta y_{H_2O}}{y_{H_2O}}$
	k_{12} oder C_{12}	k_{21} oder C_{21}	l_{12} oder α_{12}	%	%
vdW	0.0000	–	–	1.58	18.73
vdW	$-0.0515 + 0.1689\frac{T/K}{1000}$	–	–	1.24	17.73
PaR	$-0.0378 + 0.1403\frac{T/K}{1000}$	$-0.0599 + 0.1898\frac{T/K}{1000}$	–	1.20	17.51
Mat	$-0.0487 + 0.0222\frac{T/K}{1000}$	–	$0.1646 - 0.0499\frac{T/K}{1000}$	1.20	17.51
Sa	$0.0173 - 0.0577\frac{T/K}{1000}$	$0.1814 - 0.5679\frac{T/K}{1000}$	$-0.0577 + 0.8257\frac{T/K}{1000}$	0.85	17.44
HV	-30.1936	7.9942	0.0021	1.20	14.23
HV2	-0.0022	–	-0.0071	1.36	17.36
HV2m	0.0050	–	0.0114	1.40	17.90

Tabelle C 6: Vergleich von Literaturangaben und vorhergesagten Werten für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Essigsäure bei Vorgabe von Temperatur und x_{CO_2}

Autor	N	T / K	p / MPa	$\frac{\Delta p}{p}$ / %	$\frac{\Delta y_{HAc}}{y_{HAc}}$ / %
Briones et al. [23]	6	323	5.6–8.4	1.60	19.45
Briones et al. [23] (Tpy)	1	323	7.0	–	25.71
Laugier et al. [74] (Tpx)	19	293–333	0.6–7.4	2.13	–
Laugier et al. [74] (Tpy)	15	293–313	0.7–7.0	–	34.53
Jónasson et al. [63]	49	298–348	0.0–7.4	6.71	51.98

C.2.3 Wasser + Essigsäure

Tabelle C 7: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Essigsäure: Ergebnisse der Anpassung binärer Wechselwirkungsparameter einiger Mischungsregeln (MR) in der Peng-Robinson-Gleichung (Modifikation von Melhelm et al.) bei Berücksichtigung der Dimerisierung der Essigsäure und mittlere relative Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten im Molanteil y_{HAc} und im Druck p bei Vorgabe von Temperatur und x_{H_2O} bzw. in der Temperatur T bei Vorgabe von Druck und x_{H_2O}

Autor	N	T / K	p / kPa	**MR**	binäre Wechsel-wirkungsparameter	$\frac{\Delta p}{p}$ / %	ΔT / K	$\frac{\Delta y_{HAc}}{y_{HAc}}$ / %
[25]	19	373–391	101	vdW	$k_{12} = -0.3870 + 0.0406\frac{T/K}{1000}$	–	1.36	12.46
[28]	9	298	2–3			4.53	–	25.10
[45]	11	323	8–12			5.57	–	10.57
[56]	45	318–390	9–101			–	1.44	13.24
[72]	9	311-318	7			–	0.62	17.12
[73]	37	293–353	2–47			5.83	–	10.70
[137]	23	374–387	101			–	2.52	10.81
[158]	16	315–353	5–48			3.77	–	21.89

Tabelle C 7: (Fortsetzung)

Autor	N	T / K	p / kPa	**MR**	binäre Wechselwirkungsparameter	$\frac{\Delta p}{p}$ / %	ΔT / K	$\frac{\Delta y_{HAc}}{y_{HAc}}$ / %
[25]	19	373–391	101	PaR	$k_{12} = -0.5172 + 0.4286\frac{T/K}{1000}$	–	0.32	7.22
[28]	9	298	2–3		$k_{21} = -0.4286 + 0.1176\frac{T/K}{1000}$	1.13	–	6.17
[45]	11	323	8–12			1.03	–	4.23
[56]	45	318–390	9–101			–	0.33	4.62
[72]	9	311-318	7			–	0.45	5.98
[73]	37	293–353	2–47			0.78	–	2.75
[137]	23	374–387	101			–	0.68	3.93
[158]	16	315–353	5–48			1.01	–	8.16
[25]	19	373–391	101	Mat	$k_{12} = -0.4716 - 0.0863\frac{T/K}{1000}$	–	0.32	7.22
[28]	9	298	2–3		$l_{12} = 0.3996 + 0.5650\frac{T/K}{1000}$	1.13	–	6.17
[45]	11	323	8–12			1.03	–	4.23
[56]	45	318–390	9–101			–	0.33	4.62
[72]	9	311-318	7			–	0.45	5.98
[73]	37	293–353	2–47			0.78	–	2.75
[137]	23	374–387	101			–	0.68	3.93
[158]	16	315–353	5–48			1.01	–	8.16
[25]	19	373–391	101	Sa	$k_{12} = -0.4136 + 0.0638\frac{T/K}{1000}$	–	0.28	6.71
[28]	9	298	2–3		$k_{21} = -0.2462 - 0.2226\frac{T/K}{1000}$	1.07	–	6.12
[45]	11	323	8–12		$l_{12} = -0.2705 + 0.9172\frac{T/K}{1000}$	0.86	–	4.58
[56]	45	318–390	9–101			–	0.31	4.21
[72]	9	311-318	7			–	0.40	5.77
[73]	37	293–353	2–47			0.75	–	2.89
[137]	23	374–387	101			–	0.34	4.51
[158]	16	315–353	5–48			0.76	–	5.92

Tabelle C 7: (Fortsetzung)

Autor	N	T K	p kPa	**MR**	binäre Wechsel-wirkungsparameter	$\frac{\Delta p}{p}$ %	ΔT K	$\frac{\Delta y_{HAc}}{y_{HAc}}$ %
[25]	19	373–391	101	HV	$C_{12} = -0.6552$ kJ/mol	–	0.15	6.02
[28]	9	298	2–3		$C_{21} = 3.1576$ kJ/mol	1.21	–	7.21
[45]	11	323	8–12		$\alpha_{12} = 0.8832$	0.94	–	4.69
[56]	45	318–390	9–101			–	0.32	3.61
[72]	9	311-318	7			–	0.44	5.23
[73]	37	293–353	2–47			0.85	–	2.48
[137]	23	374–387	101			–	0.19	3.70
[158]	16	315–353	5–48			0.71	–	6.81
[25]	19	373–391	101	HV2	$k_{12} = -0.3124$	–	0.41	5.72
[28]	9	298	2–3		$\alpha_{12} = 0.9705$	1.67	–	5.76
[45]	11	323	8–12			0.96	–	4.69
[56]	45	318–390	9–101			–	0.46	3.71
[72]	9	311-318	7			–	0.43	4.64
[73]	37	293–353	2–47			1.15	–	2.46
[137]	23	374–387	101			–	0.78	4.11
[158]	16	315–353	5–48			1.05	–	5.91
[25]	19	373–391	101	HV2m	$k_{12} = -0.4159$	–	1.48	9.37
[28]	9	298	2–3		$\alpha_{12} = -0.0053$	2.82	–	14.36
[45]	11	323	8–12			2.64	–	4.30
[56]	45	318–390	9–101			–	1.24	12.70
[72]	9	311-318	7			–	0.06	9.26
[73]	37	293–353	2–47			3.99	–	7.39
[137]	23	374–387	101			–	2.80	8.69
[158]	16	315–353	5–48			3.18	–	9.17

C.2.4 Kohlendioxid + Methanol

Zur Modellierung des binären Systems Kohlendioxid + Methanol wurden Literaturangaben verschiedener Autoren im Temperaturbereich zwischen 298 und 353 K verwendet. Die Ergebnisse der Anpassung mit den verschiedenen Mischungsregeln sind in der Tabelle C 8 zusammengestellt.

Die Abbildung C 1 zeigt die Ergebnisse der Anpassung mit der Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid. Dabei fällt auf, dass die berechnete Siedelinie der Isothermen 298 und 313 K ein Minimum durchläuft. Dies bedeutet, dass hier ein Dampf-Flüssig-Flüssig-Dreiphasengleichgewicht berechnet wird, dass experimentell nicht beobachtet wurde. Mit den für die Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid ermittelten binären Wechselwirkungsparametern werden bis zu einer Temperatur von 328 K solche Dreiphasengleichgewichte vorhergesagt. Für Drücke oberhalb des Dreiphasengleichgewichts wird ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht berechnet, das im Gegensatz zum System Kohlendioxid + Wasser (vgl. Abb. 6) durch einen oberen kritischen Punkt $L_1 = L_2$ begrenzt wird. Mit den anderen Mischungsregeln wird das Phasenverhalten dieses binären Systems ebenfalls falsch vorhergesagt. Nach der Einteilung von van Konynenburg und Scott liegt für das System Kohlendioxid + Methanol ein Phasenverhalten entsprechend Typ I vor, berechnet wird dagegen der Typ III.

Trotz dieser Mängel gelingt die qualitative Wiedergabe der Messwerte bei Vernachlässigung des berechneten Phasenverhaltens bereits mit der einparametrigen Mischungsregel von van der Waals befriedigend. Die Wiedergabe wird bei Verwendung einer Mischungsregel mit zwei Parametern (PaR, Mat) verbessert.

Tabelle C 8: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Methanol: Ergebnisse der Anpassung binärer Wechselwirkungsparameter einiger Mischungsregeln (MR) in der Peng-Robinson-Gleichung (Modifikation von Melhelm et al.) und mittlere relative Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten im Druck p und im Molanteil y_{MeOH} bei Vorgabe von Temperatur und x_{CO_2}

Autor	N	T K	p MPa	**MR**	binäre Wechselwirkungsparameter	$\frac{\Delta p}{p}$ %	$\frac{\Delta y_{MeOH}}{y_{MeOH}}$ %
[29]	30	308–314	1.3–8.0	vdW	$k_{12} = -0.1411 + 0.6619\frac{T/K}{1000}$	4.23	17.29
[52]	27	298–323	1.0–9.6			5.55	12.44
[65]	13	298	0.2–6.1			6.10	8.26
[75]	17	323–353	0.4–13.5			4.90	20.73
[103]	17	298–313	0.6–8.1			5.43	11.32
[144]	8	313	0.7–7.7			5.31	6.95
[168]	22	313–353	0.2–9.3			3.51	–
[171]	13	313	0.7–8.2			6.80	9.86
[29]	30	308–314	1.3–8.0	PaR	$k_{12} = -0.2907 + 1.1068\frac{T/K}{1000}$	3.61	17.23
[52]	27	298–323	1.0–9.6		$k_{21} = 0.0298 + 0.1587\frac{T/K}{1000}$	2.84	8.83
[65]	13	298	0.2–6.1			3.58	4.51
[75]	17	323–353	0.4–13.5			2.98	12.36
[103]	17	298–313	0.6–8.1			3.96	11.17
[144]	8	313	0.7–7.7			5.00	6.35
[168]	22	313–353	0.2–9.3			2.36	–
[171]	13	313	0.7–8.2			3.93	8.84
[29]	30	308–314	1.3–8.0	Mat	$k_{12} = -0.1305 - 0.3205\frac{T/K}{1000}$	3.61	17.23
[52]	27	298–323	1.0–9.6		$l_{12} = 0.6328 + 0.9482\frac{T/K}{1000}$	2.84	8.83
[65]	13	298	0.2–6.1			3.58	4.51
[75]	17	323–353	0.4–13.5			2.98	12.36
[103]	17	298–313	0.6–8.1			3.96	11.17
[144]	8	313	0.7–7.7			5.00	6.35
[168]	22	313–353	0.2–9.3			2.36	–
[171]	13	313	0.7–8.2			3.93	8.84

Tabelle C 8: (Fortsetzung)

Autor	N	T K	p MPa	**MR**	binäre Wechselwirkungsparameter	$\frac{\Delta p}{p}$ %	$\frac{\Delta y_{MeOH}}{y_{MeOH}}$ %
[29]	30	308–314	1.3–8.0	Sa	$k_{12} = 0.0564 + 0.0855\frac{T/K}{1000}$	3.10	15.89
[52]	27	298–323	1.0–9.6		$k_{21} = -0.2615 + 1.0273\frac{T/K}{1000}$	4.47	8.07
[65]	13	298	0.2–6.1		$l_{12} = -0.0712 + 0.1733\frac{T/K}{1000}$	1.98	3.92
[75]	17	323–353	0.4–13.5			3.51	9.67
[103]	17	298–313	0.6–8.1			3.08	9.73
[144]	8	313	0.7–7.7			6.34	7.73
[168]	22	313–353	0.2–9.3			3.66	–
[171]	13	313	0.7–8.2			3.59	7.86
[29]	30	308–314	1.3–8.0	HV	$C_{12} = 4.6869$ kJ/mol	5.17	15.08
[52]	27	298–323	1.0–9.6		$C_{21} = 1.8355$ kJ/mol	4.37	26.61
[65]	13	298	0.2–6.1		$\alpha_{12} = 0.7420$	6.97	8.62
[75]	17	323–353	0.4–13.5			6.32	26.45
[103]	17	298–313	0.6–8.1			5.13	13.96
[144]	8	313	0.7–7.7			1.41	6.32
[168]	22	313–353	0.2–9.3			3.72	–
[171]	13	313	0.7–8.2			4.61	8.66
[29]	30	308–314	1.3–8.0	HV2	$k_{12} = 0.0891$	3.83	17.01
[52]	27	298–323	1.0–9.6		$\alpha_{12} = 0.0259$	2.95	8.50
[65]	13	298	0.2–6.1			6.27	6.43
[75]	17	323–353	0.4–13.5			8.77	10.23
[103]	17	298–313	0.6–8.1			5.35	11.63
[144]	8	313	0.7–7.7			5.46	6.60
[168]	22	313–353	0.2–9.3			7.54	–
[171]	13	313	0.7–8.2			3.43	8.34
[29]	30	308–314	1.3–8.0	HV2m	$k_{12} = 0.0844$	5.02	14.62
[52]	27	298–323	1.0–9.6		$\alpha_{12} = 0.0857$	7.62	10.19
[65]	13	298	0.2–6.1			2.78	4.91
[75]	17	323–353	0.4–13.5			12.99	25.03
[103]	17	298–313	0.6–8.1			4.96	10.00
[144]	8	313	0.7–7.7			12.02	14.10
[168]	22	313–353	0.2–9.3			13.45	–
[171]	13	313	0.7–8.2			5.53	8.74

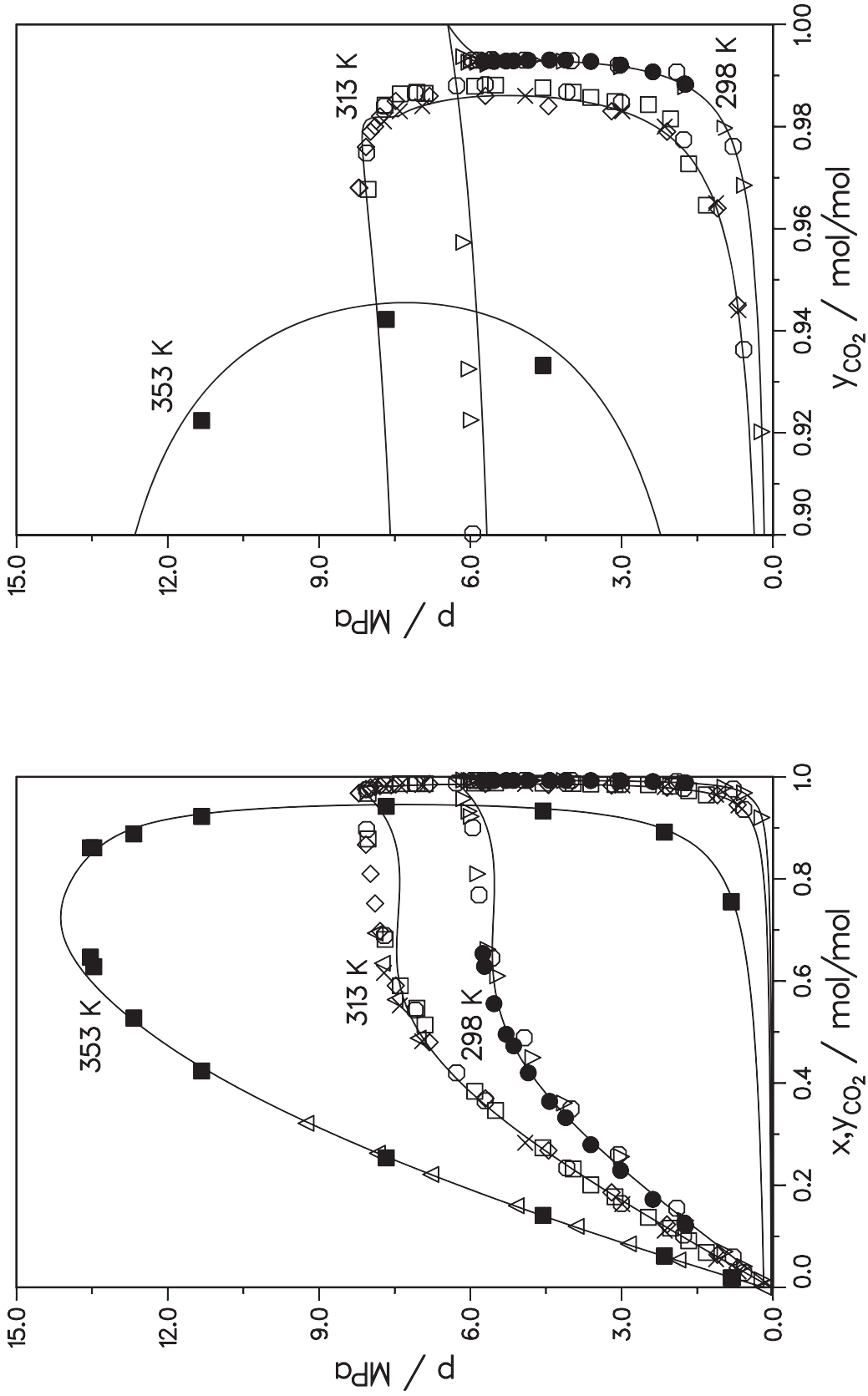

Abbildung C 1: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Methanol (Vergleich von Messwerten mit Ergebnissen der Korrelation mit der Peng-Robinson-Gleichung und der Mischungsregel nach Panagiotopoulos und Reid): □ [29]; ○ [103]; ● [52]; ▽ [65]; × [144]; ◇ [171]; ■ [75]; △ [168]

C.2.5 Wasser + Methanol

Die Anpassung der binären Wechselwirkungsparameter zwischen Wasser und Methanol erfolgte an Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichtsdaten im Temperaturbereich zwischen 298 und 373 K. In der Tabelle C 9 sind die ermittelten binären Wechselwirkungsparameter und die jeweiligen Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten zusammengestellt. Das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht lässt sich bereits mit der einparametrigen van der Waals-Mischungsregel sehr gut beschreiben. Bei Verwendung einer Mischungsregel mit zwei Parametern liegen die Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten bereits im Bereich der experimentellen Unsicherheiten. In den Abbildungen C 2 und C 3 sind einige Ergebnisse der Anpassung in Form von p,x,y- bzw. T,x,y-Diagrammen gezeigt.

Tabelle C 9: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Methanol: Ergebnisse der Anpassung binärer Wechselwirkungsparameter einiger Mischungsregeln (MR) in der Peng-Robinson-Gleichung (Modifikation von Melhelm et al.) und mittlere relative Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwerten im Molanteil y_{MeOH} und im Druck p bei Vorgabe von Temperatur und x_{H_2O} bzw. in der Temperatur T bei Vorgabe von Druck und x_{H_2O}

Autor	N	T K	p kPa	**MR**	binäre Wechsel-wirkungsparameter	$\frac{\Delta p}{p}$ %	ΔT K	$\frac{\Delta y_{MeOH}}{y_{MeOH}}$ %
[14]	18	353–373	64–343	vdW	$k_{12} = -0.1466 + 0.1759\frac{T/K}{1000}$	2.64	–	2.72
[24]	12	333	25–72			2.30	–	4.75
[47]	10	298	6–15			2.30	–	4.68
[68]	21	338–373	101			–	0.50	2.01
[69]	14	298	4-17			2.09	–	2.01
[71]	22	338–373	101			–	0.51	1.96
[88]	39	308–338	6–103			2.12	–	2.98
[101]	34	338-373	101			–	0.50	2.01
[14]	18	353–373	64–343	PaR	$k_{12} = -0.1933 + 0.3579\frac{T/K}{1000}$	1.84	–	1.33
[24]	12	333	25–72		$k_{21} = -0.1410 + 0.1413\frac{T/K}{1000}$	0.76	–	2.16
[47]	10	298	6–15			0.93	–	0.63
[68]	21	338–373	101			–	0.21	1.93
[69]	14	298	4-17			0.90	–	1.11
[71]	22	338–373	101			–	0.21	0.66
[88]	39	308–338	6–103			1.31	–	2.33
[101]	34	338-373	101			–	0.21	1.93
[14]	18	353–373	64–343	Mat	$k_{12} = -0.1672 - 0.0522\frac{T/K}{1000}$	1.84	–	1.33
[24]	12	333	25–72		$k_{21} = 0.2496 + 0.2165\frac{T/K}{1000}$	0.76	–	2.16
[47]	10	298	6–15			0.93	–	0.63
[68]	21	338–373	101			–	0.21	1.93
[69]	14	298	4-17			0.90	–	1.11
[71]	22	338–373	101			–	0.21	0.66
[88]	39	308–338	6–103			1.31	–	2.33
[101]	34	338-373	101			–	0.21	1.93

Tabelle C 9: (Fortsetzung)

Autor	N	T K	p kPa	**MR**	binäre Wechselwirkungsparameter	$\frac{\Delta p}{p}$ %	ΔT K	$\frac{\Delta y_{MeOH}}{y_{MeOH}}$ %
[14]	18	353–373	64–343	Sa	$k_{12} = -0.1357 + 0.1177\frac{T/K}{1000}$	1.61	–	1.12
[24]	12	333	25–72		$k_{21} = -0.1590 + 0.2320\frac{T/K}{1000}$	0.47	–	1.67
[47]	10	298	6–15		$l_{12} = -0.0413 + 0.1563\frac{T/K}{1000}$	0.62	–	0.51
[68]	21	338–373	101			–	0.09	1.79
[69]	14	298	4-17			0.61	–	0.84
[71]	22	338–373	101			–	0.11	0.58
[88]	39	308–338	6–103			0.94	–	2.33
[101]	34	338-373	101			–	0.09	1.79
[14]	18	353–373	64–343	HV	$C_{12} = -12.2418$ kJ/mol	1.65	–	1.25
[24]	12	333	25–72		$C_{21} = 11.4481$ kJ/mol	0.59	–	2.04
[47]	10	298	6–15		$\alpha_{12} = 0.1121$	0.72	–	0.54
[68]	21	338–373	101			–	0.14	1.84
[69]	14	298	4-17			0.64	–	0.81
[71]	22	338–373	101			–	0.14	0.59
[88]	39	308–338	6–103			1.12	–	2.38
[101]	34	338-373	101			–	0.14	1.84
[14]	18	353–373	64–343	HV2	$k_{12} = -0.0751$	3.63	–	2.90
[24]	12	333	25–72		$\alpha_{12} = 0.1557$	1.29	–	1.98
[47]	10	298	6–15			2.57	–	0.97
[68]	21	338–373	101			–	0.60	1.45
[69]	14	298	4-17			2.37	–	2.10
[71]	22	338–373	101			–	0.74	2.73
[88]	39	308–338	6–103			1.57	–	2.30
[101]	34	338-373	101			–	0.60	1.45
[14]	18	353–373	64–343	HV2m	$k_{12} = -0.0960$	4.17	–	2.88
[24]	12	333	25–72		$\alpha_{21} = -0.0040$	2.07	–	3.50
[47]	10	298	6–15			1.61	–	1.11
[68]	21	338–373	101			–	0.81	1.23
[69]	14	298	4-17			1.69	–	2.73
[71]	22	338–373	101			–	0.81	1.23
[88]	39	308–338	6–103			1.99	–	2.71
[101]	34	338-373	101			–	0.81	1.23

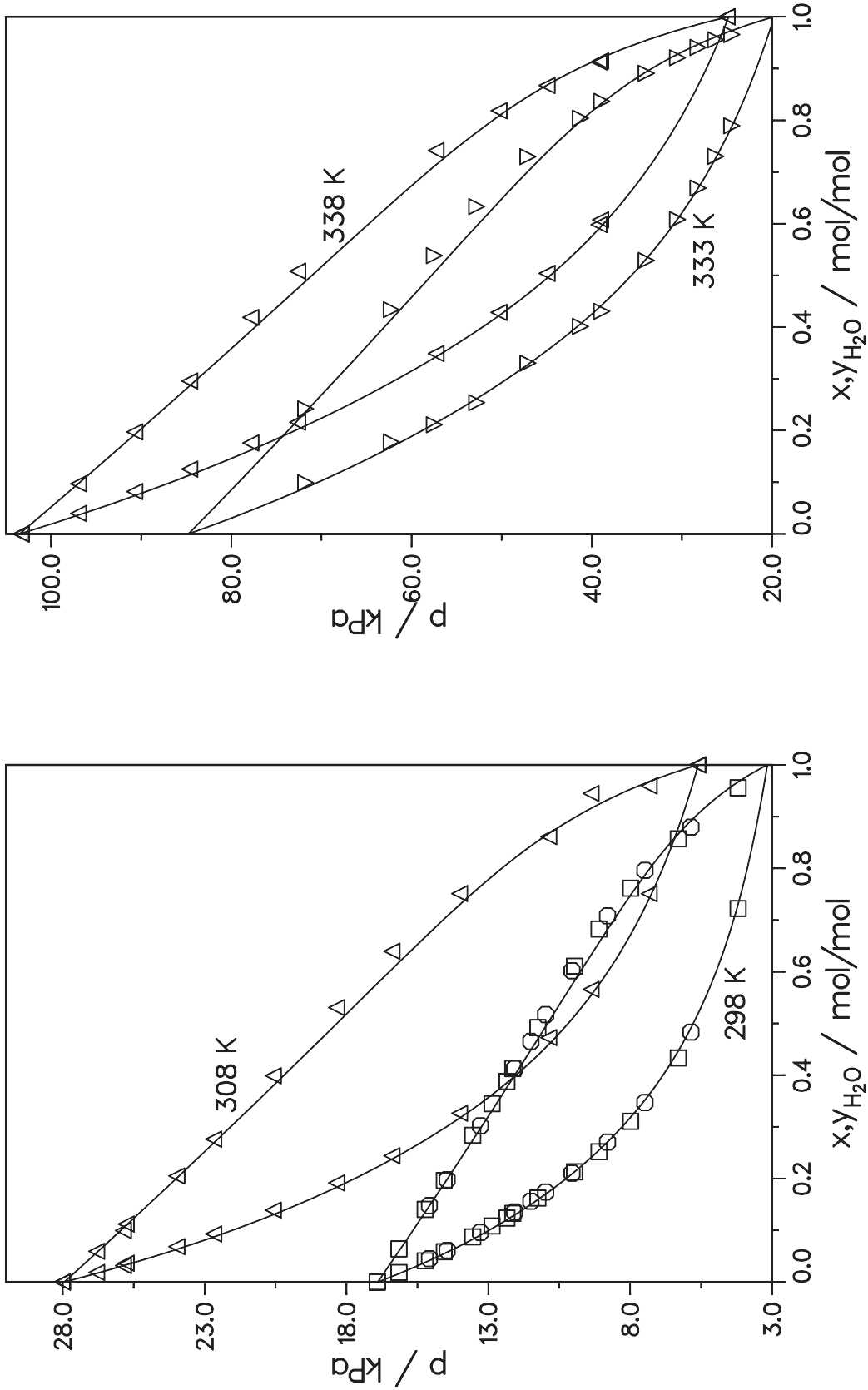

Abbildung C 2: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Methanol (Vergleich von Messwerten mit Ergebnissen der Korrelation mit der Peng-Robinson-Gleichung und der Mischungsregel nach van der Waals): □ [69]; ○ [47]; △ [88]; ▽ [24]

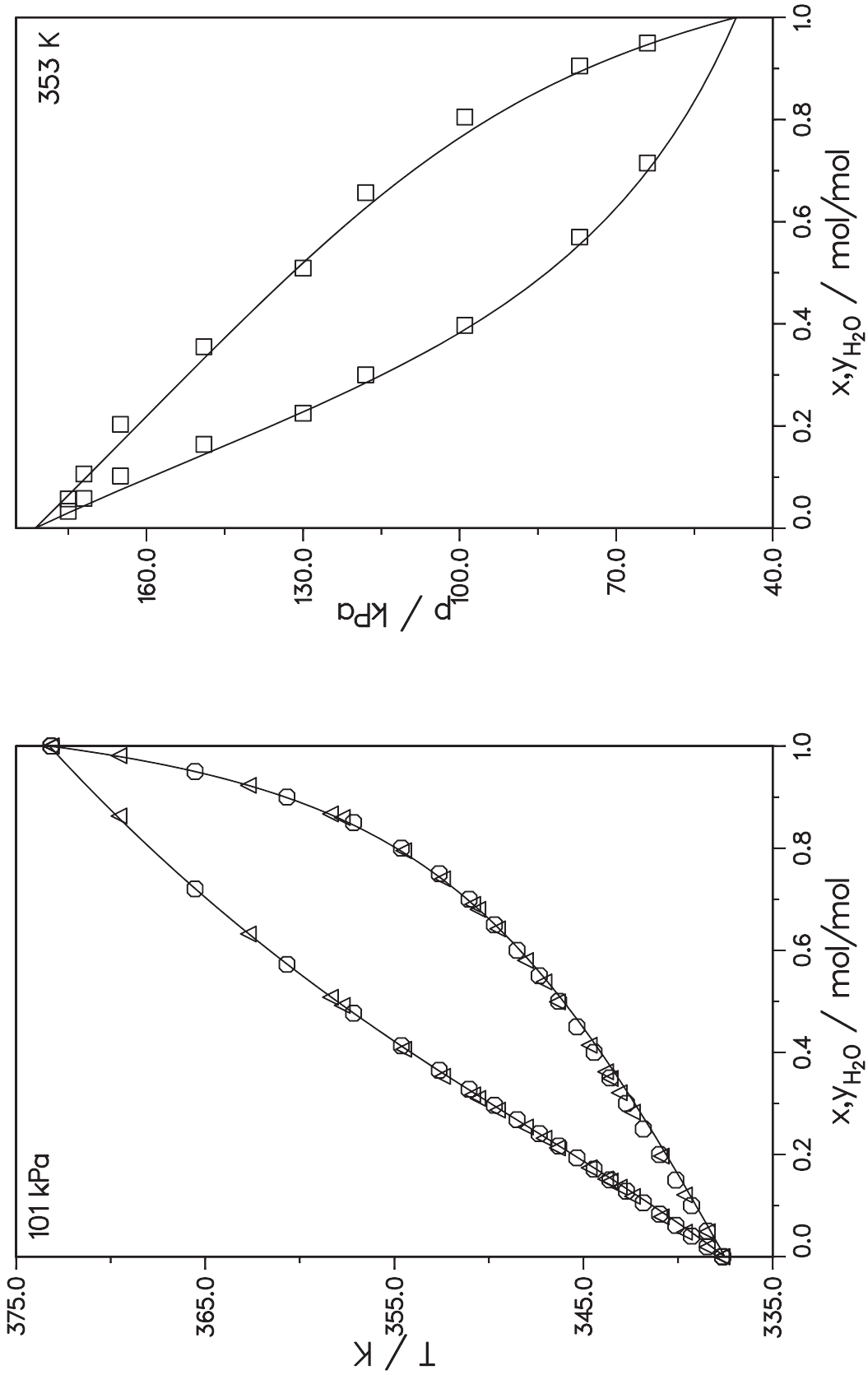

Abbildung C 3: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Methanol (Vergleich von Messwerten mit berechneten Werten der Peng-Robinson-Gleichung und der Mischungsregel nach Mathias et al.): □ [14]; ○ [68]; △ [71]

C.3 Ternäre Systeme

C.3.1 Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure

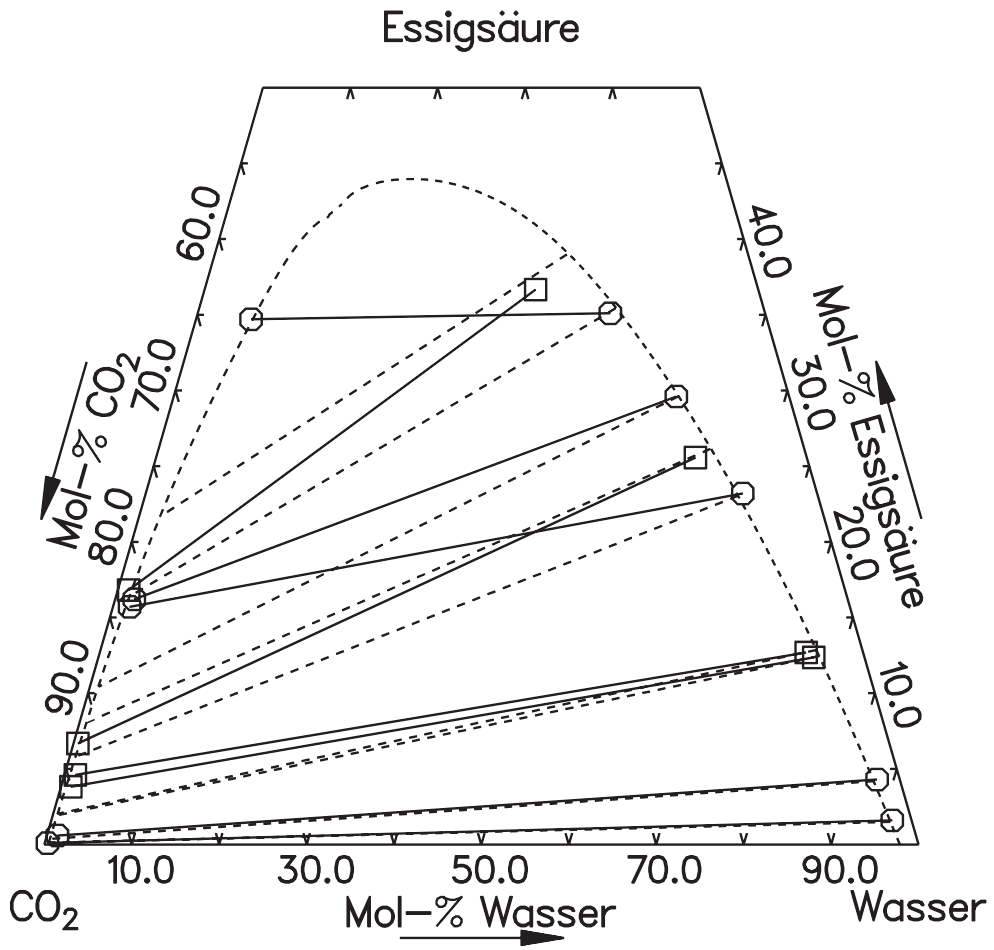

Abbildung C 4: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 313 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; ◯ [107]; --- Vorhersage (MR Sandoval)

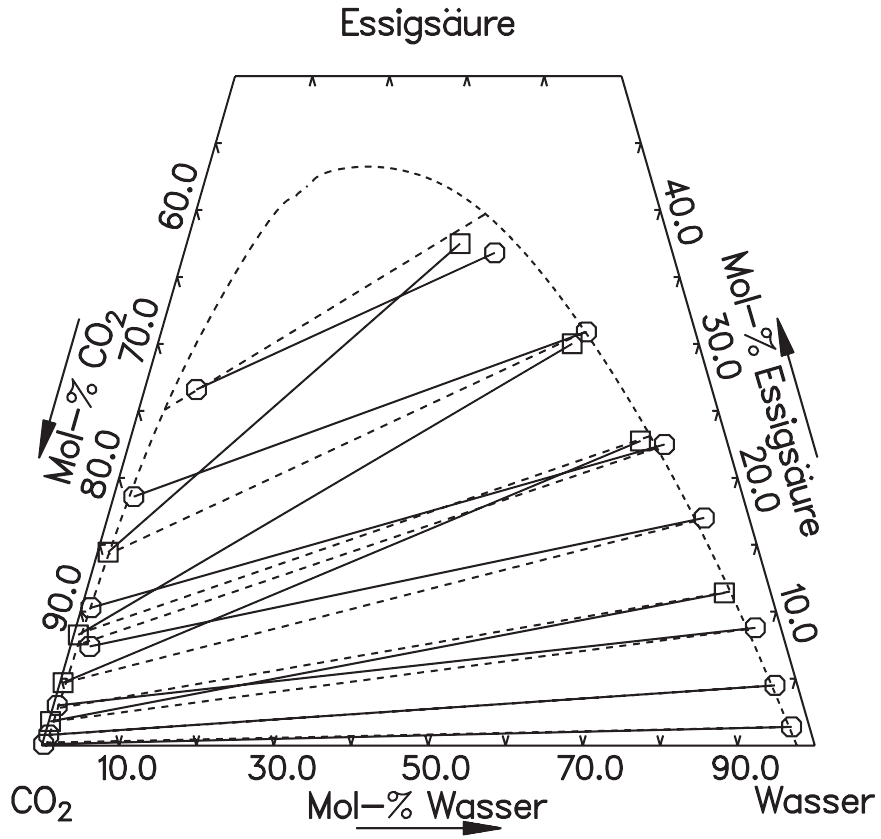

Abbildung C 5: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 313 K und 15 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; ◯ [107]; --- Vorhersage (MR Sandoval)

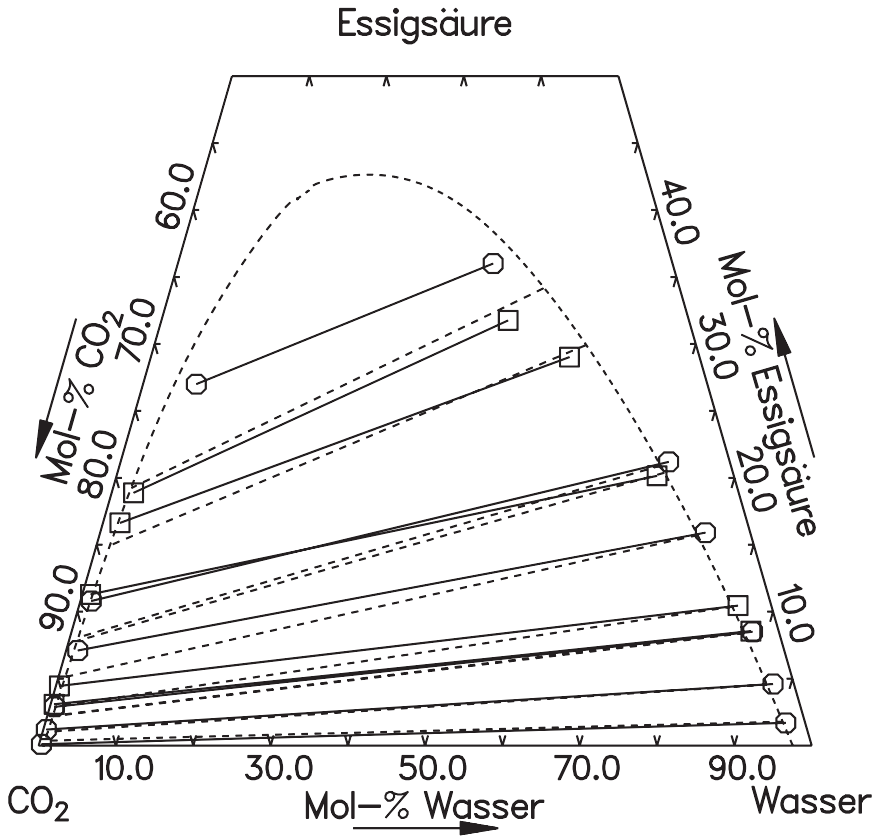

Abbildung C 6: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 313 K und 20 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; ◯ [107]; --- Vorhersage (MR Sandoval)

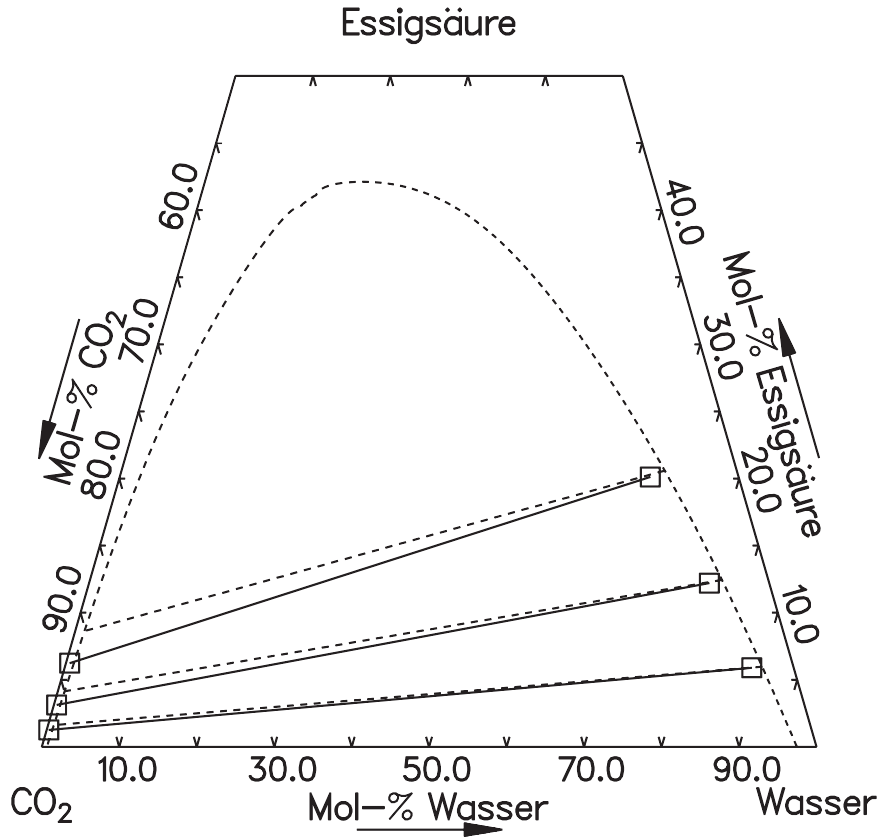

Abbildung C 7: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 313 K und 25 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

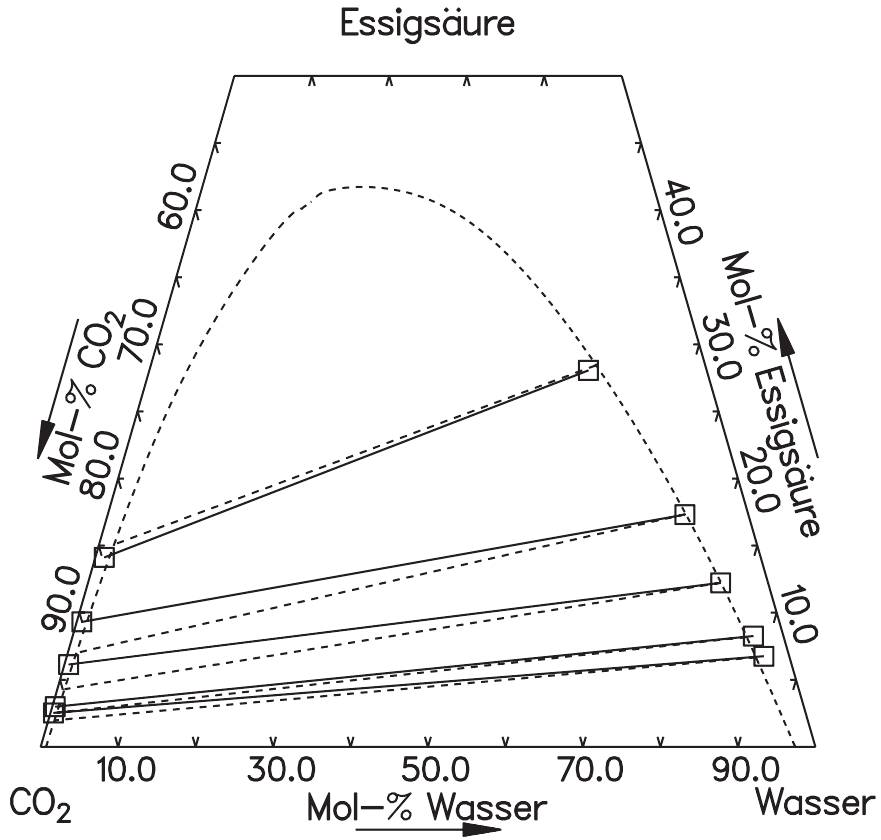

Abbildung C 8: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 313 K und 29 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

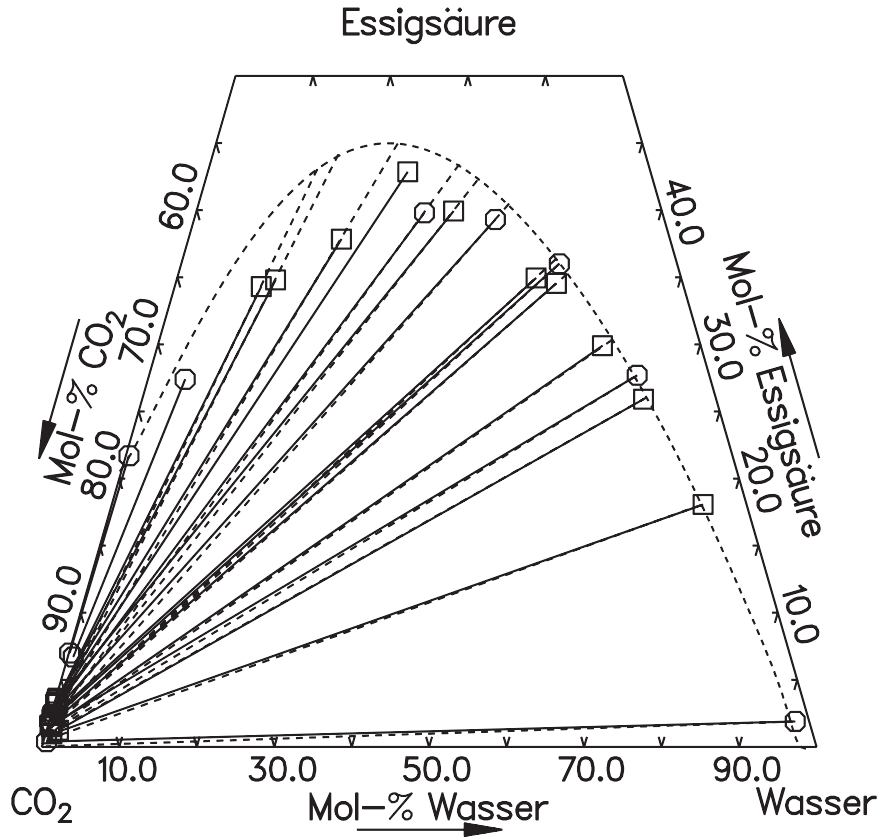

Abbildung C 9: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; ◯ [107]; --- Vorhersage (MR Sandoval)

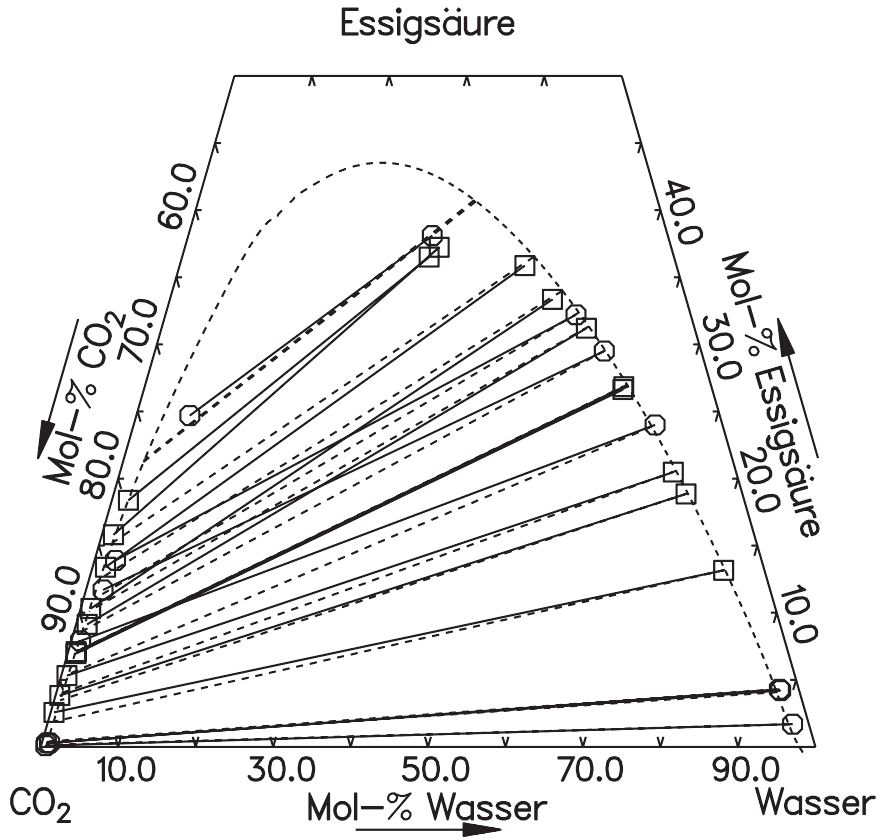

Abbildung C 10: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K und 15 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; ◯ [107]; --- Vorhersage (MR von Sandoval)

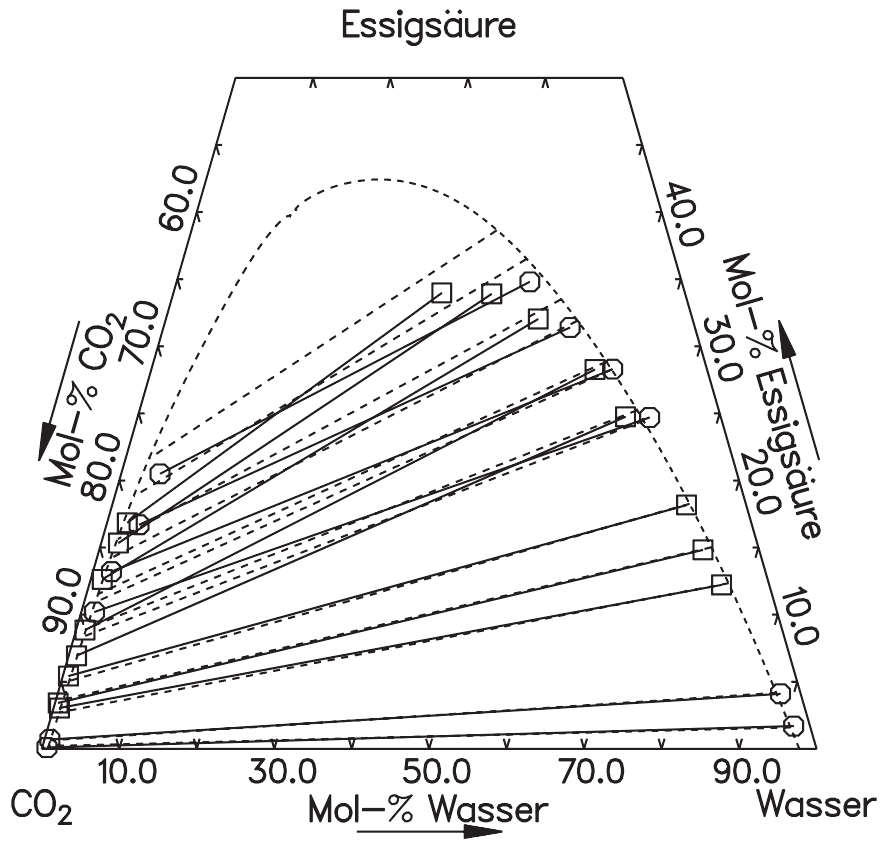

Abbildung C 11: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K und 20 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; ◯ [107]; --- Vorhersage (MR Sandoval)

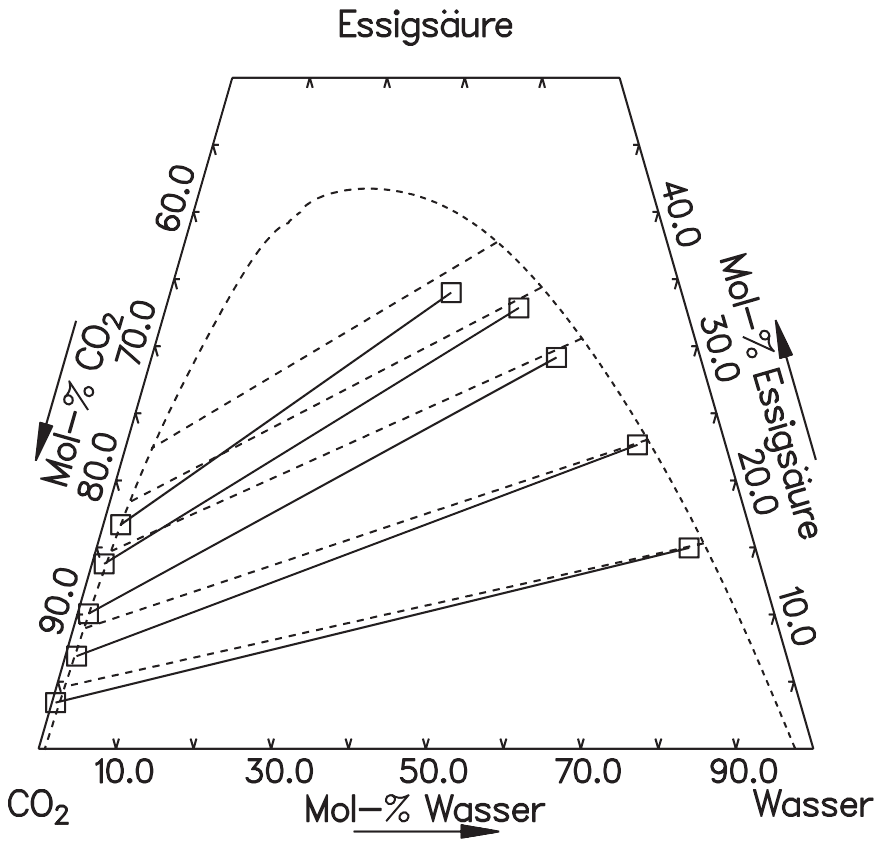

Abbildung C 12: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K und 25 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

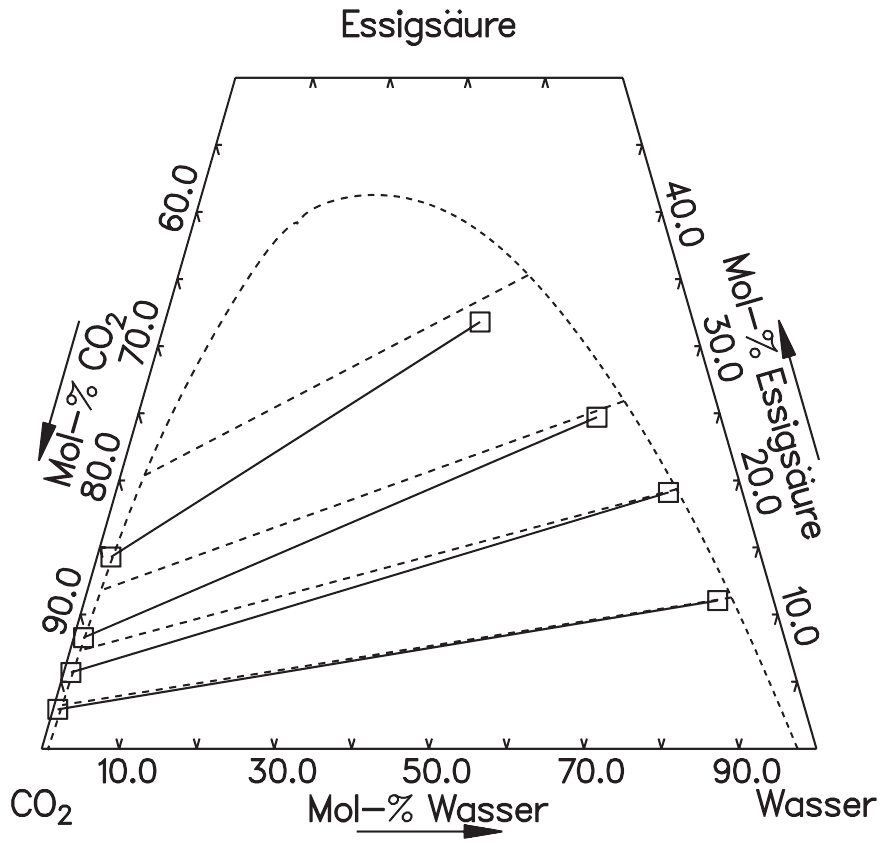

Abbildung C 13: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K und 29 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

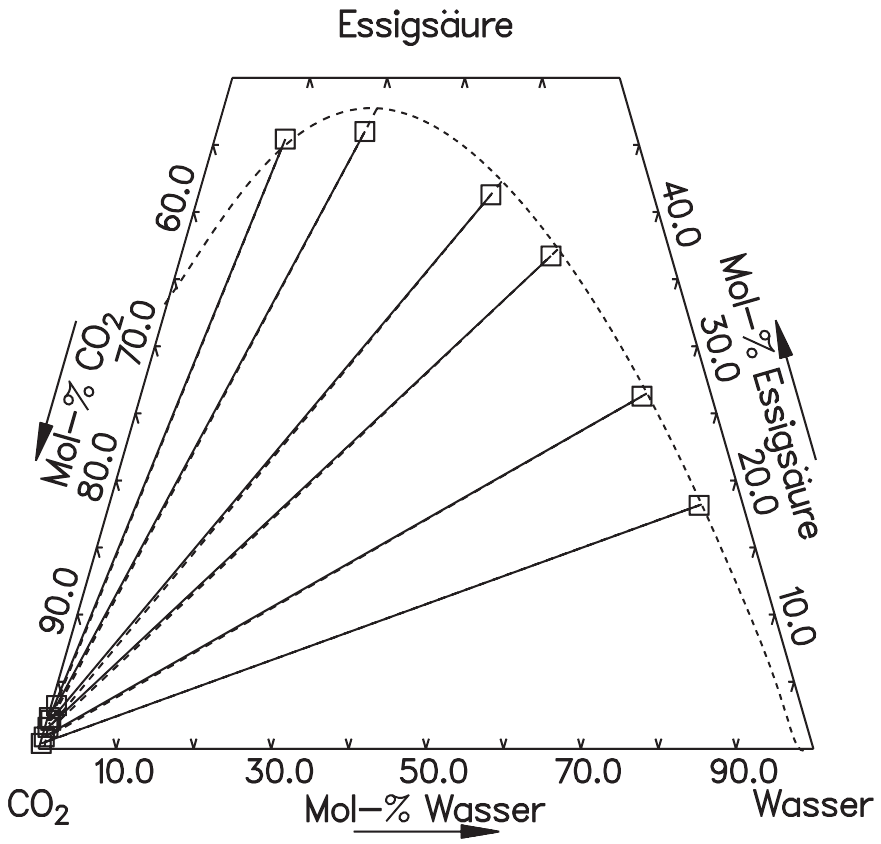

Abbildung C 14: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 343 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

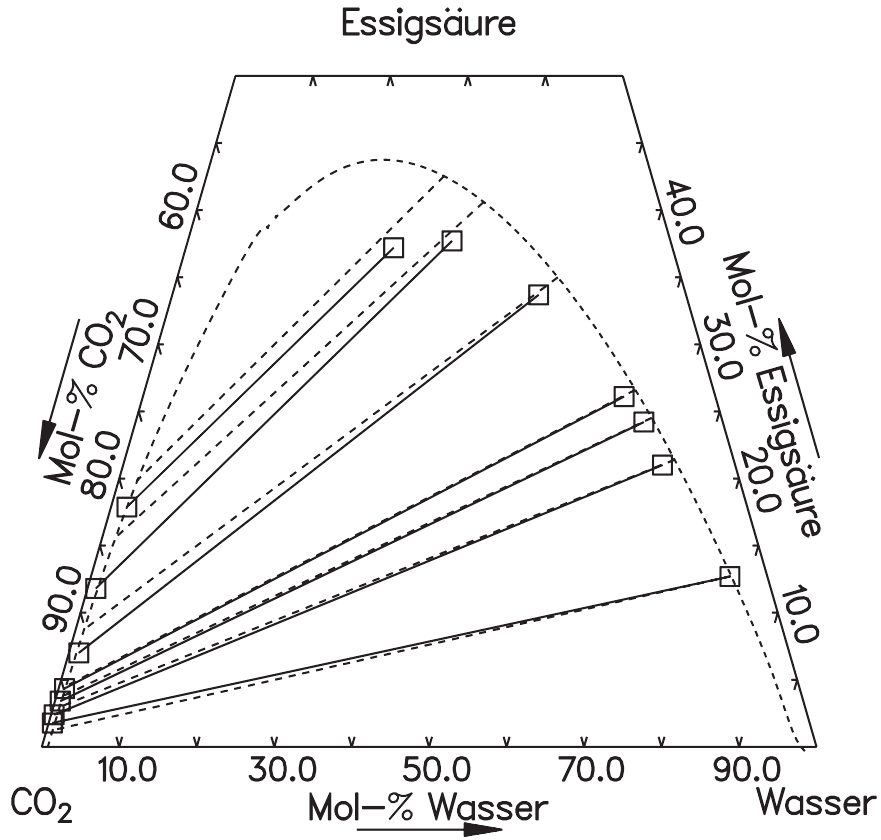

Abbildung C 15: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 343 K und 15 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

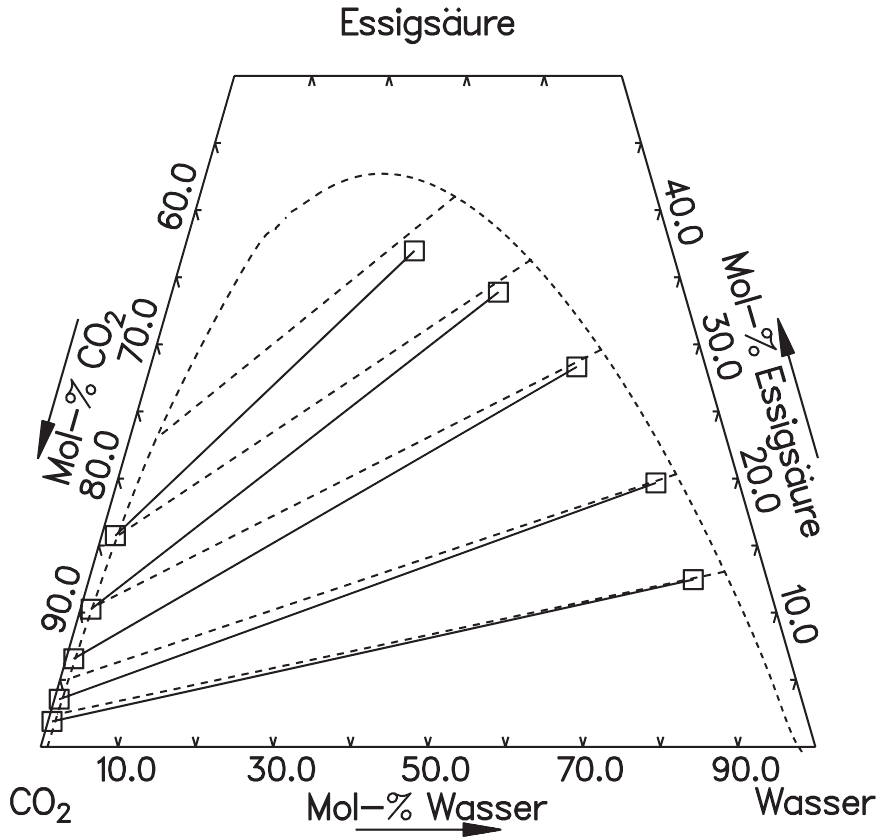

Abbildung C 16: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 343 K und 20 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

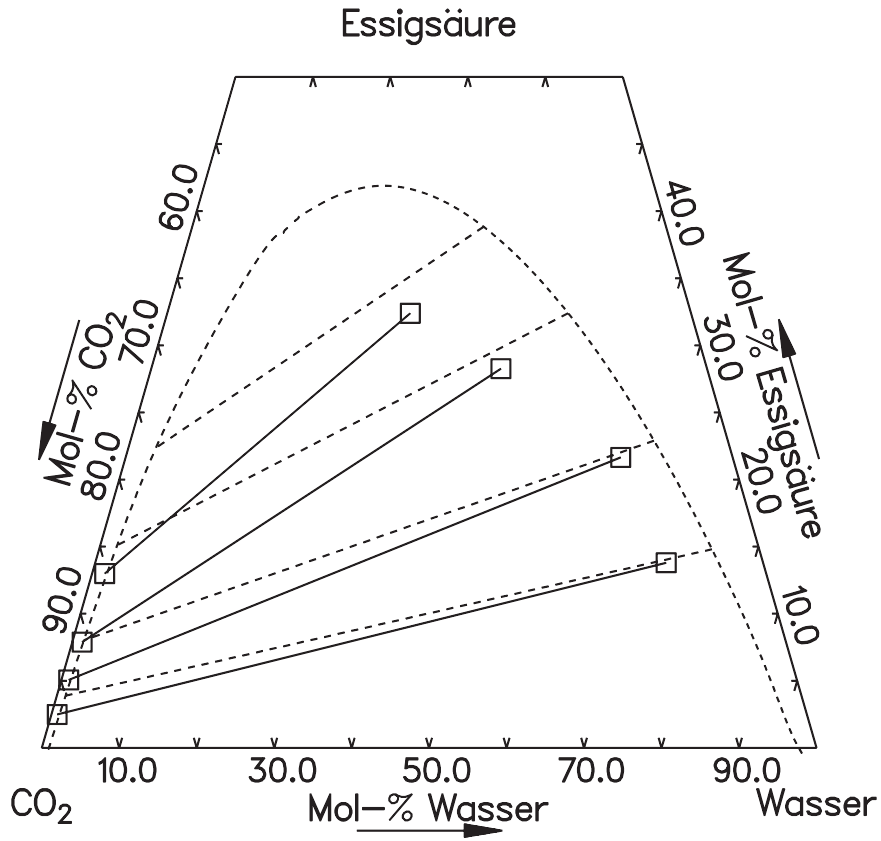

Abbildung C 17: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 343 K und 25 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

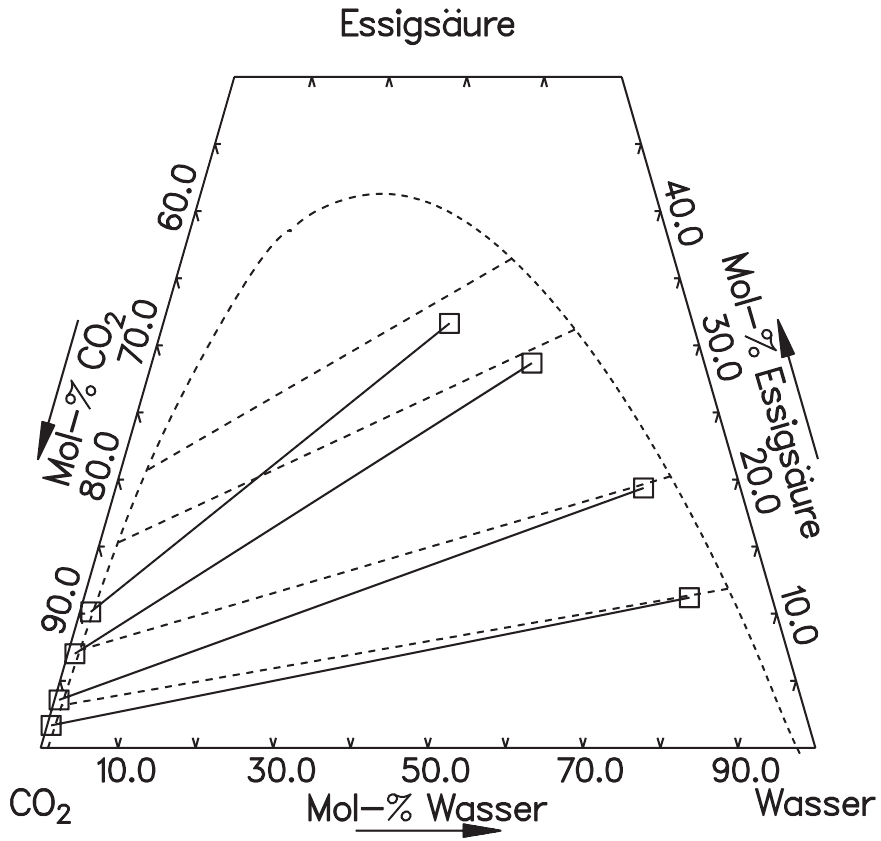

Abbildung C 18: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 343 K und 29 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{HAc}/x_{H_2O}): □ vorliegende Arbeit, stat. Apparatur; --- Vorhersage (MR Sandoval)

C.3.2 Kohlendioxid + Wasser + Methanol

Für das ternäre System Kohlendioxid + Wasser + Methanol liegen Literaturdaten zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht von Jödecke [60] bzw. Xia [168] und von Yoon et al. [172] vor. Von Jödecke und Xia wurde nur die Löslichkeit von Kohlendioxid in flüssigen Mischungen aus Wasser und Methanol bei drei Temperaturen (313, 353 und 393 K) bestimmt. Der Methanolgehalt der kohlendioxidfreien Flüssigphase betrug 5, 10, 25, 50, 75, 90 und 95 mol-%, der Druck maximal 10 MPa. In den Abbildungen C 19 bis C 22 ist ein Vergleich der Messwerte mit den Ergebnissen der Rechnung unter Verwendung der Mischungsregeln von Panagiotopoulos und Reid bzw. Mathias et al. dargestellt. Für die Rechnungen für das ternäre System wurden die binären Wechselwirkungsparameter aus den Korrelationen für die binären Randsysteme Kohlendioxid + Wasser , Kohlendioxid + Methanol und Wasser + Methanol übernommen. D. h. bei den Rechenwerten handelt es sich um Vorhersagen aus den binären Randsystemen. Bei diesen Rechnungen wurden die Temperatur und die Zusammensetzung der flüssigen Phase vorgegeben, und der Druck und die Zusammensetzung der kohlendioxidreichen Phase berechnet.

Für 313 K ergeben sich mit den beiden Mischungsregeln über den gesamten Konzentrationsbereich nahezu identische Ergebnisse. Auffällig ist, dass ab einem CO_2-freien Methanolgehalt von 75 mol-% die berechnete Siedelinie für 313 K im Bereich hoher Kohlendioxidgehalte einen starken Anstieg – eine sehr große Abhängigkeit von der Kohlendioxidkonzentration – zeigt. Bei 313 K wird in einem kleinen Druckintervall ein Dreiphasengleichgewicht vom Typ *LLV* beobachtet. Die Peng-Robinson-Gleichung liefert solche Dreiphasengleichgewichte bei 313 K. Jedoch ist der Druckbereich (gegenüber den experimentellen Werten) zu niedrigeren Drücken verschoben (vgl. [4]). Damit wird auch der Übergang vom Dampf-Flüssigkeits- zum Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht mit einer überkritischen kohlendioxidreichen zweiten flüssigen Phase bei zu niedrigen Drücken vorhergesagt, und somit tritt „der Knick“ im Verlauf der Siedelinie ebenfalls bei zu niedrigen Drücken auf.

Für die Isothermen 353 und 393 K liefert die Rechnung mit der Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid eine deutlich bessere Übereinstimmung mit den Messwerten als die Mischungsregel von Mathias et al.

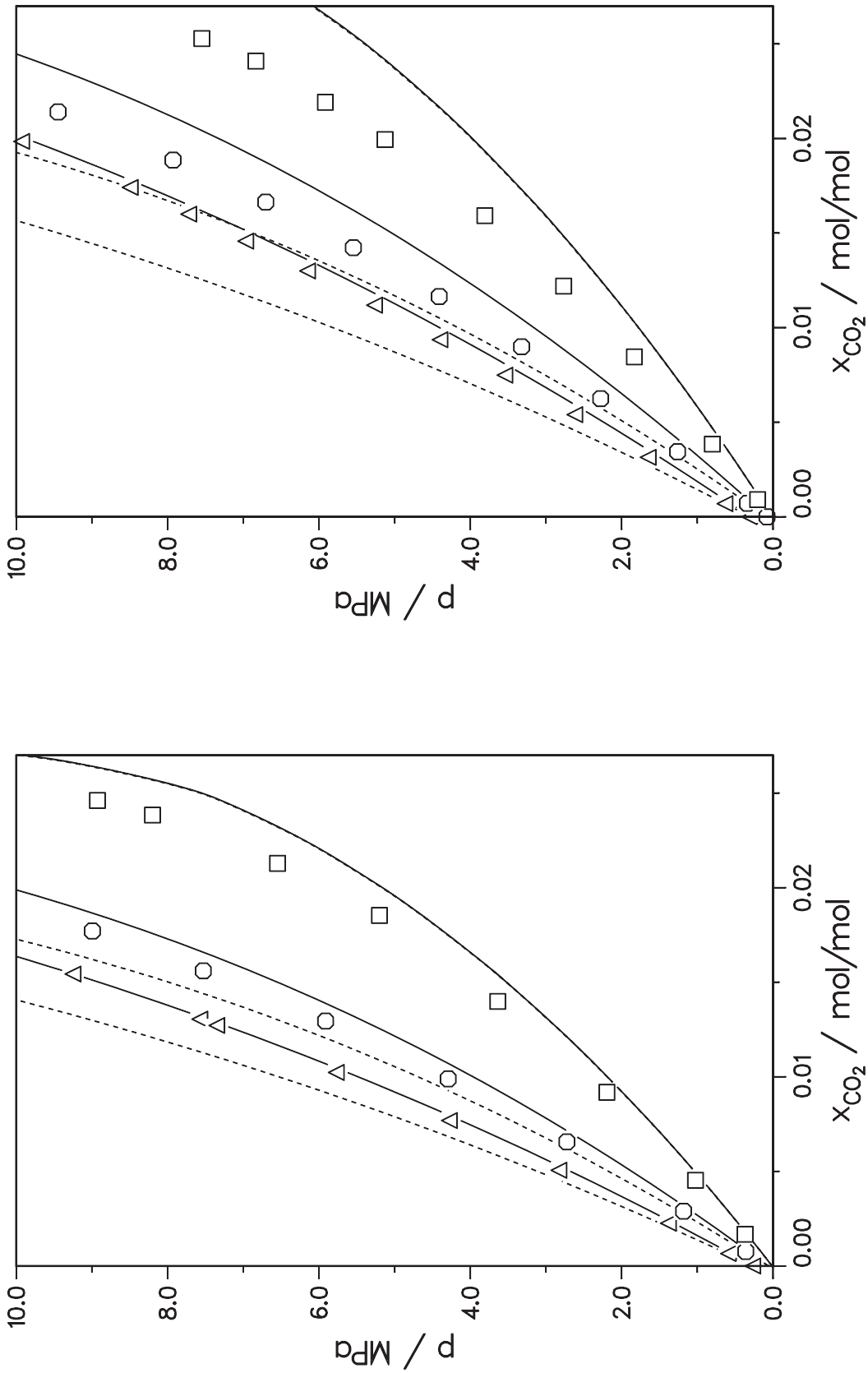

Abbildung C 19: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol [60, 168]: CO_2-freier Methanolgehalt (links) 5 mol-%, (rechts) 10 mol-%; □ 313 K; ○ 353 K; △ 393 K; —— Vorhersage (MR Panagiotopoulos und Reid); --- Vorhersage (MR Mathias et al.)

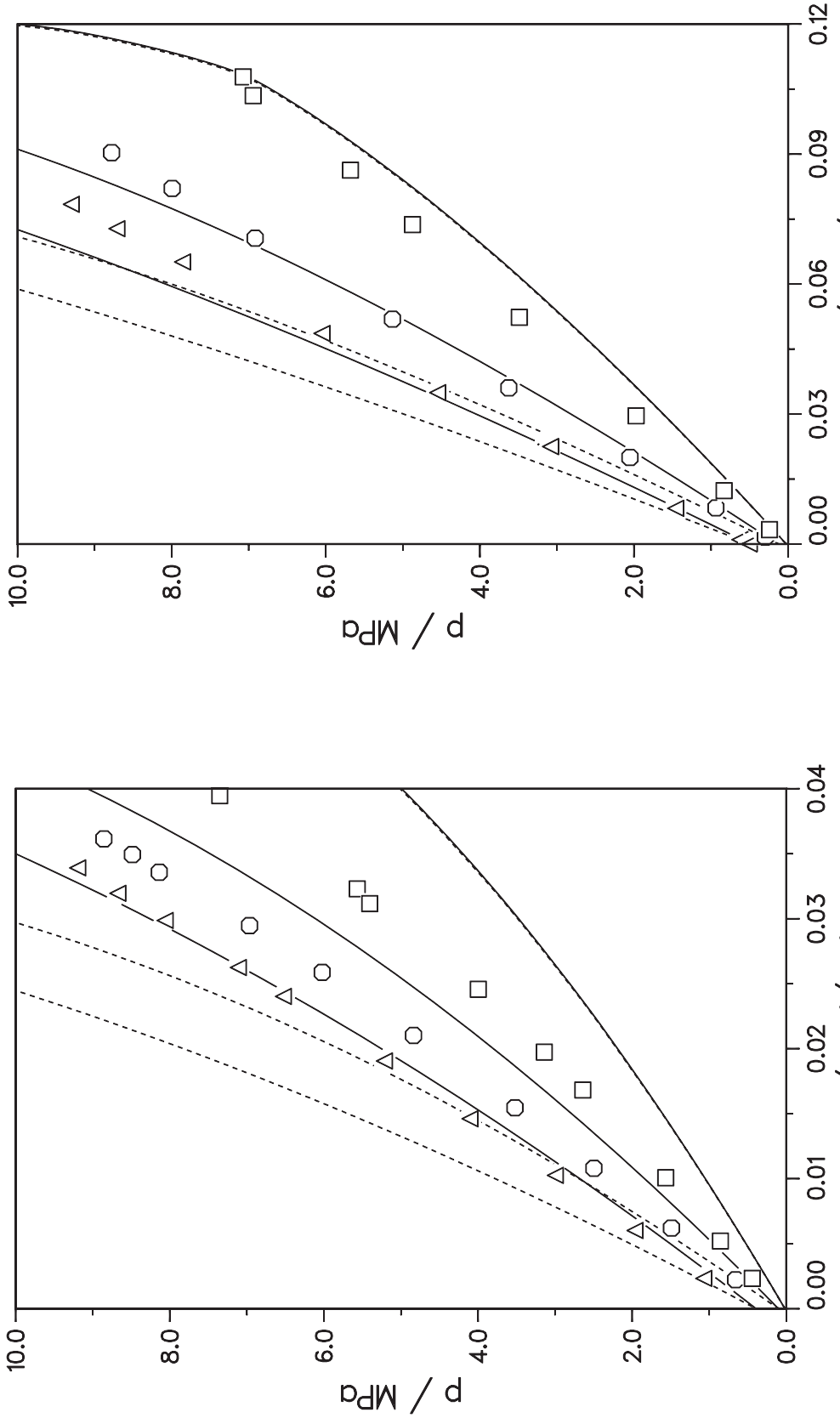

Abbildung C 20: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol [60, 168]: CO_2-freier Methanolgehalt (links) 25 mol-%, (rechts) 50 mol-%; □ 313 K; ○ 353 K; △ 393 K; —— Vorhersage (MR Panagiotopoulos und Reid); --- Vorhersage (MR Mathias et al.)

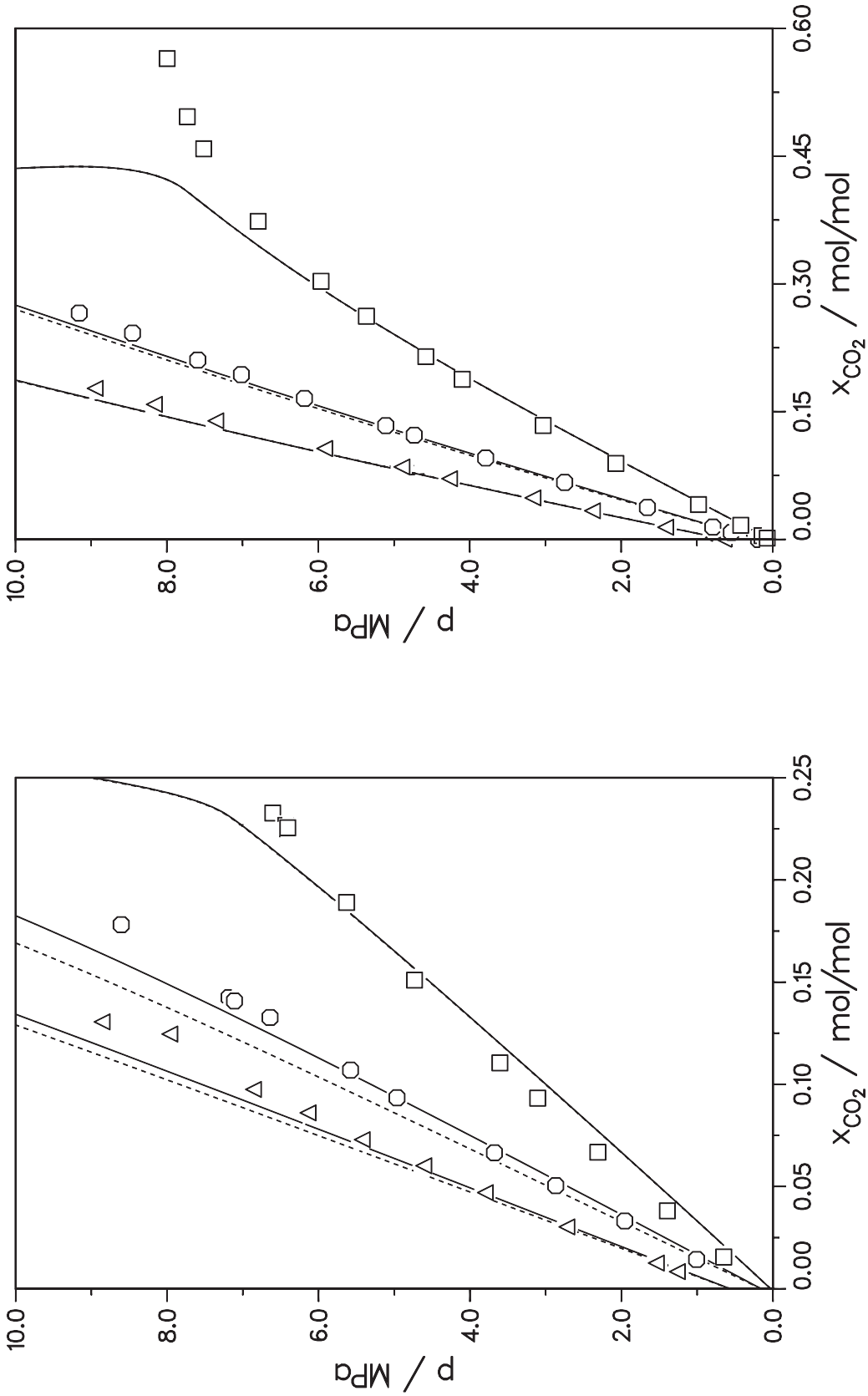

Abbildung C 21: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol [60, 168]: CO_2-freier Methanolgehalt (links) 75 mol-%, (rechts) 90 mol-%); □ 313 K; ○ 353 K; △ 393 K; —— Vorhersage (MR Panagiotopoulos und Reid); --- Vorhersage (MR Mathias et al.)

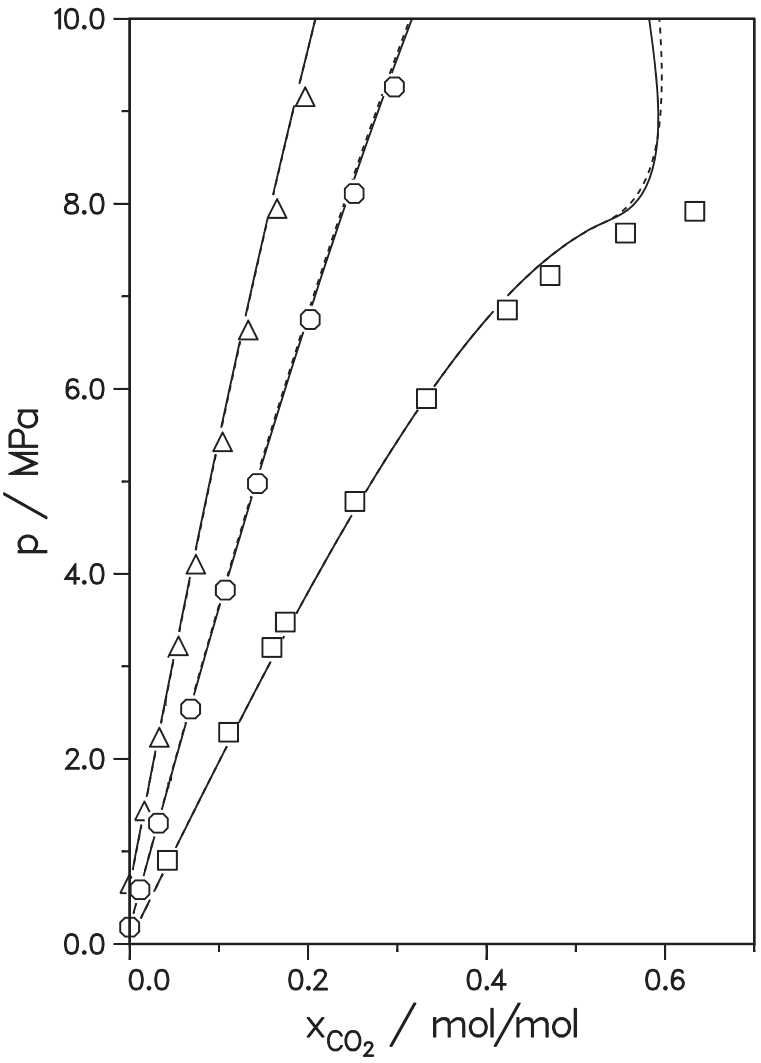

Abbildung C 22: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol [60, 168]: CO_2-freier Methanolgehalt 95 mol-%); □ 313 K; ○ 353 K; △ 393 K; —— Vorhersage (MR Panagiotopoulos und Reid); --- Vorhersage (MR Mathias et al.)

Yoon et al. [172] haben die Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen für dieses System bei 313 K und Drücken von 7, 10 und 12 MPa experimentell bestimmt. Die Messwerte sind im Vergleich zu den Rechenwerten (Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid) in den Abbildungen C 23 bis C 25 dargestellt. Die Berechnung erfolgt in gleicher Weise wie für das System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure. Für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte ergibt sich ähnlich wie für das ternäre System mit Essigsäure eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Messwerten und Vorhersage. Die Flüssig-Flüssig-Gleichgewichte bei 10 und 12 MPa werden dagegen deutlich schlechter wiedergegeben. Für die wasserreiche Phase wird mit zunehmendem Methanolgehalt der Molanteil von Kohlendioxid deutlich unter- und damit die Größe der Mischungslücke

überschätzt. Für die Zusammensetzung der kohlendioxidreichen Phase wird ein etwas zu hoher Methanolgehalt berechnet. D. h. es werden hier ähnliche Schwierigkeiten bei der Wiedergabe – Vorhersage – von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten beobachtet wie für das System mit Essigsäure.

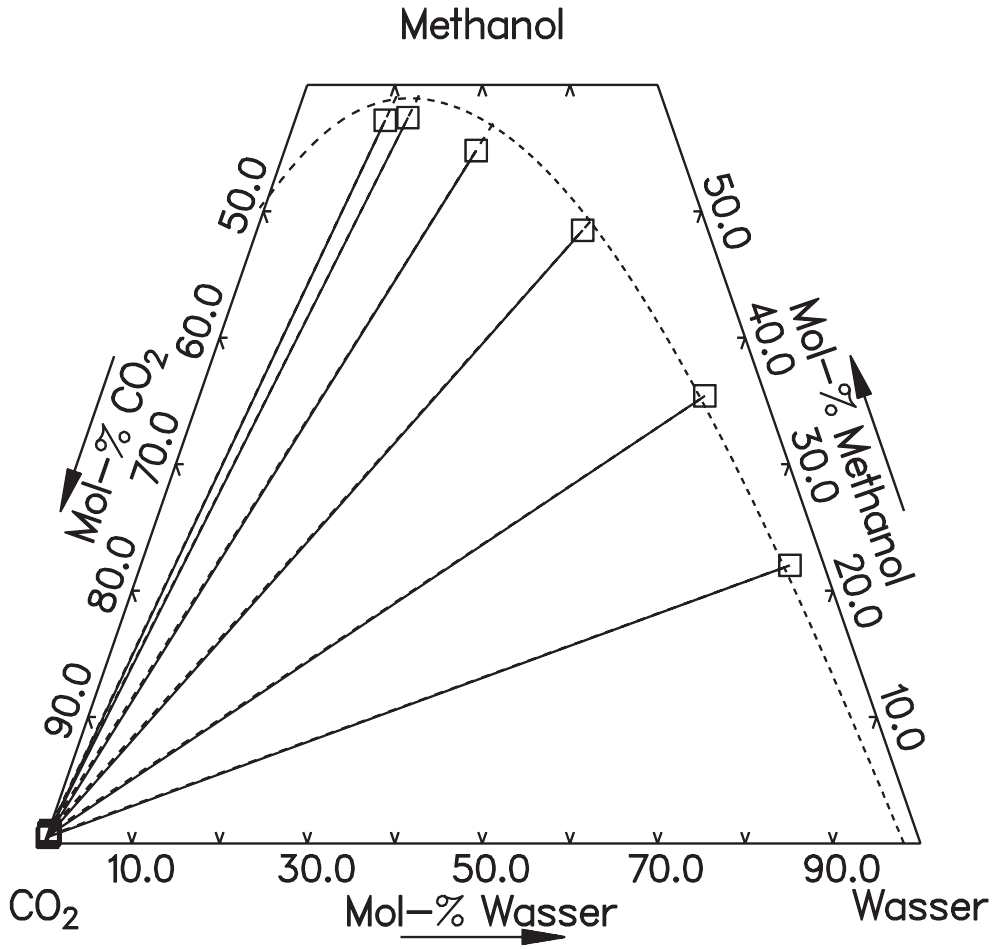

Abbildung C 23: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol bei 313 K und 7 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{MeOH}/x_{H_2O}): □ [172]; --- Vorhersage (MR Panagiotopoulos und Reid)

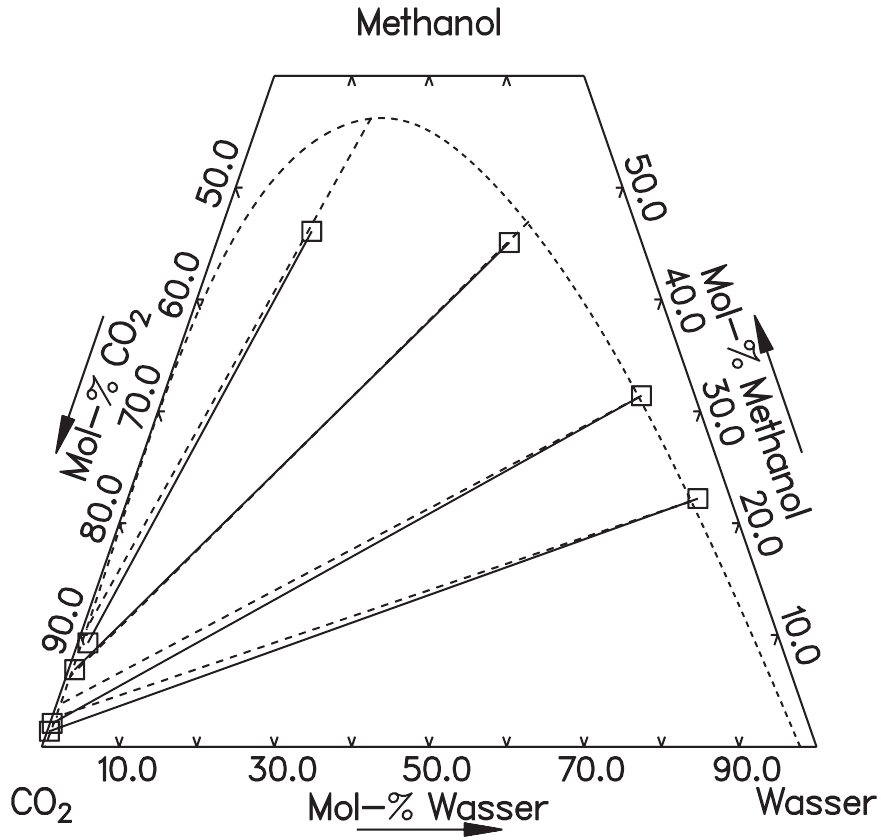

Abbildung C 24: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol bei 313 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{MeOH}/x_{H_2O}): □ [172]; --- Vorhersage (MR Panagiotopoulos und Reid)

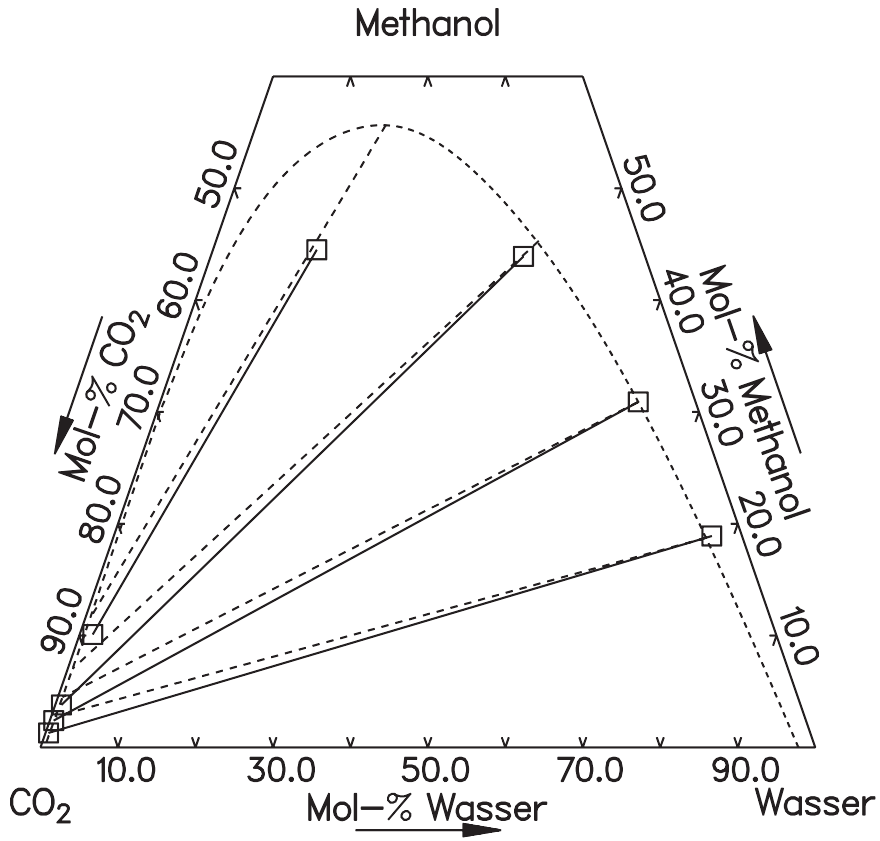

Abbildung C 25: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol bei 313 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck und x_{MeOH}/x_{H_2O}): □ [172]; --- Vorhersage (MR Panagiotopoulos und Reid)

C.4 Relative Dielektrizitätskonstanten

Für den Debye-Hückel-Term ΔA^{DH} werden Angaben zu den relativen Dielektrizitätskonstanten der reinen Lösungsmittel benötigt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden alle ungeladenen Spezies als Lösungsmittel betrachtet. Die relative Dielektrizitätskonstante eines reinen Stoffes ist von Druck und Temperatur abhängig, wobei die Druckabhängigkeit für Flüssigkeiten häufig, wie auch in der vorliegenden Arbeit, vernachlässigt wird.

Die relative Dielektrizitätskonstante von Wasser kann nach Chunxi und Fürst [31]:

$$\epsilon_{H_2O}(T/K) = d_1 + \frac{d_2}{T/K} + d_3 \cdot (T/K) + d_4 \cdot (T/K)^2 + d_5 \cdot (T/K)^3 \qquad \text{(C 2)}$$

mit

$$d_1 = -19.2905 \qquad d_2 = 29814.5 \qquad d_3 = -0.019678$$
$$d_4 = 0.013189 \cdot 10^{-2} \quad d_5 = -0.031144 \cdot 10^{-5}$$

beschrieben werden. Die Korrelation ist im Temperaturbereich von 283 bis 473 K gültig.

Die relative Dielektrizitätskonstante von Methanol wird mit einer ähnlichen Korrelation, deren Koeffizienten durch Anpassung an die Messwerte von Dannhauser und Bahre [33] für den Temperaturbereich von 273 bis 403 K ermittelt wurden, beschrieben:

$$\epsilon_{MeOH}(T/K) = d_1 + \frac{d_2}{T/K} + d_3 \ln(T/K) \qquad \text{(C 3)}$$

mit

$$d_1 = 134.183 \quad d_2 = 9993.4 \quad d_3 = -23.6914$$

Für die relative Dielektrizitätskonstante von Essigsäure liegen vergleichsweise wenige experimentelle Angaben im Bereich von 293 bis 343 K vor. Deshalb wurde zur Korrelation ein einfacherer Ansatz verwendet, dessen Koeffizienten an die Angaben aus dem CRC Handbook of chemistry and physics [160] angepasst wurden.

$$\epsilon_{HAc}(T/K) = 3.33841 + 0.953 \cdot 10^{-2} \cdot (T/K) \qquad \text{(C 4)}$$

Es wird angenommen, dass für das Monomer und Dimer der Essigsäure der gleiche Zahlenwert für die relative Dielektrizitätskonstante gilt.

Der Zahlenwert für die relative Dielektrizitätskonstante von überkritischem Kohlendioxid variiert für den im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessierenden Druck- und Temperaturbereich ($303 < T/K < 393$) zwischen 1.5 und 1.7 [92]. Da dieser Zahlenwert im

Vergleich zu den Dielektrizitätskonstanten der Flüssigkeiten sehr klein ist, wird für die relative Dielektrizitätskonstante von Kohlendioxid im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein konstanter Zahlenwert von 1.6 angenommen.

Entsprechend der Gleichung (52) wird die relative Dielektrizitätskonstante eines Lösungsmittelgemischs gewichtet mit dem Kovolumenanteil berechnet. Für das binäre Gemisch Wasser + Methanol liegen Messwerte für die relative Dielektrizitätskonstante von Albright und Gosting [6] und Akerlöf [5] zwischen 278 und 333 K vor. In der Abbildung C 26 ist ein Vergleich zwischen den Rechenwerten und Messwerten dargestellt. Unter Berücksichtigung der sehr einfachen Mischungsregel ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

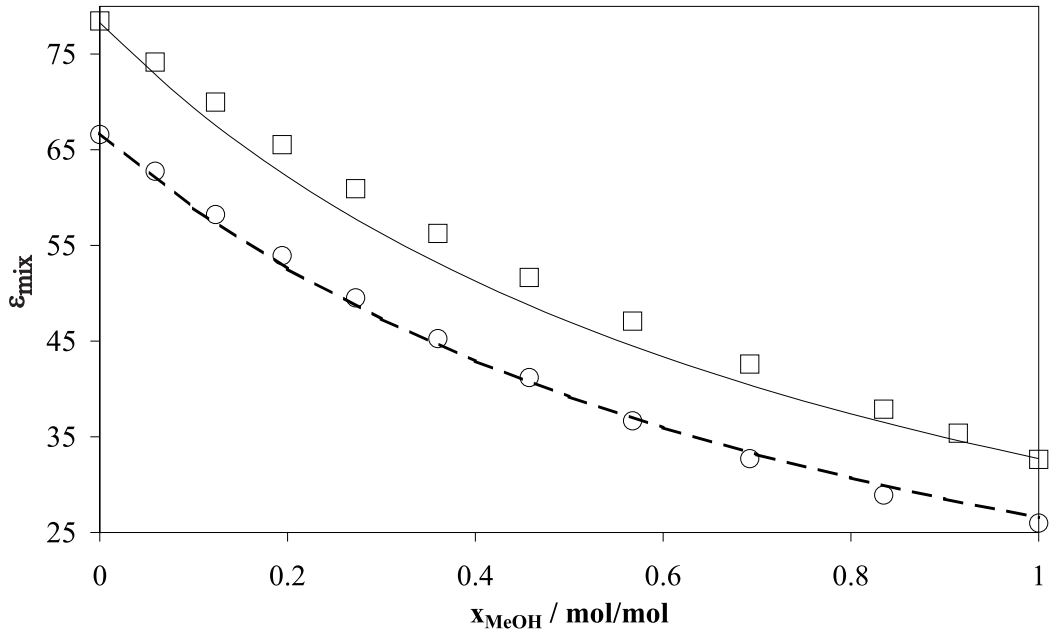

Abbildung C 26: Relative Dielektrizitätskonstante im Gemisch Wasser + Methanol: □ 298 K [6]; ◯ 333 K [5]; —— Rechnung 298 K; --- Rechnung 333 K

C.5 Salzhaltige Systeme

C.5.1 Wasser + Salz

Tabelle C 10: Osmotischer Koeffizient im System Wasser + Natriumchlorid und Wasser + Natriumacetat: Ergebnisse der Anpassung der Wechselwirkungsparameter mit der Peng-Robinson-Gleichung erweitert auf elektrolythaltige Gemische und mittlere relative Abweichung zwischen Messwerten und Rechenwerten im osmotischen Koeffizienten Φ

Autor	N	T / K	Wechselwirkungs-parameter	$\frac{\Delta\Phi}{\Phi}$ / %
Wasser + Natriumchlorid				
[115]	21	298	$B_{H_2O,NaCl} = -2.78373$	0.92
[115]	21	313	$C_{H_2O,NaCl,NaCl} = -1.05236$	0.38
[115]	21	333	$C_{H_2O,H_2O,NaCl} = 0.0$	0.57
[115]	21	353		0.80
Wasser + Natriumacetat				
[115]	16	298	$B_{H_2O,NaAc} = -2.00853$	1.19
[168]	11	298	$C_{H_2O,NaAc,NaAc} = 0.0$	1.31
[168]	6	313	$C_{H_2O,H_2O,NaAc} = 0.0$	0.57
[168]	6	333		2.27

C.5.2 Kohlendioxid + Wasser + Salz

Tabelle C 11: Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Salzlösungen: Ergebnisse der Anpassung der Wechselwirkungsparameter zwischen Kohlendioxid und Natriumchlorid bzw. Natriumacetat und mittlere relative Abweichung zwischen Mess- und Rechenwerten im Druck p bei Vorgabe von Temperatur, m_{CO_2} und m_{Salz}

Autor	N	T K	m_{Salz} mol/kg	MR	Wechselwirkungs- parameter	$\frac{\Delta p}{p}$ %
CO_2 + Wasser + NaCl						
[128]	22	313–353	4.0	PaR	$B_{CO_2,NaCl} = 1.36308$	2.49
[128]	16	313–353	6.0		$C_{CO_2,CO_2,NaCl} = 0.0$	3.08
					$C_{CO_2,NaCl,NaCl} = 0.0$	
[128]	22	313–353	4.0	Mat	$B_{CO_2,NaCl} = 0.64157$	3.19
[128]	16	313–353	6.0		$C_{CO_2,CO_2,NaCl} = 0.0$	4.09
					$C_{CO_2,NaCl,NaCl} = 0.0$	
[128]	22	313–353	4.0	Sa	$B_{CO_2,NaCl} = 1.59454$	2.72
[128]	16	313–353	6.0		$C_{CO_2,CO_2,NaCl} = 0.0$	2.77
					$C_{CO_2,NaCl,NaCl} = 0.0$	
CO_2 + Wasser + NaAc						
[167]	13	313–353	4.0	PaR	$B_{CO_2,NaAc} = 1.33701$	2.61
[167]	13	313–353	5.8		$C_{CO_2,CO_2,NaAc} = 4.74894$	4.17
					$C_{CO_2,NaAc,NaAc} = -6.67228$	
[167]	13	313–353	4.0	Mat	$B_{CO_2,NaAc} = 0.42919$	2.58
[167]	13	313–353	5.8		$C_{CO_2,CO_2,NaAc} = 5.74262$	4.18
					$C_{CO_2,NaAc,NaAc} = -5.83768$	
[167]	13	313–353	4.0	Sa	$B_{CO_2,NaAc} = 1.56380$	2.44
[167]	13	313–353	5.8		$C_{CO_2,CO_2,NaAc} = 8.13968$	4.23
					$C_{CO_2,NaAc,NaAc} = -6.94345$	

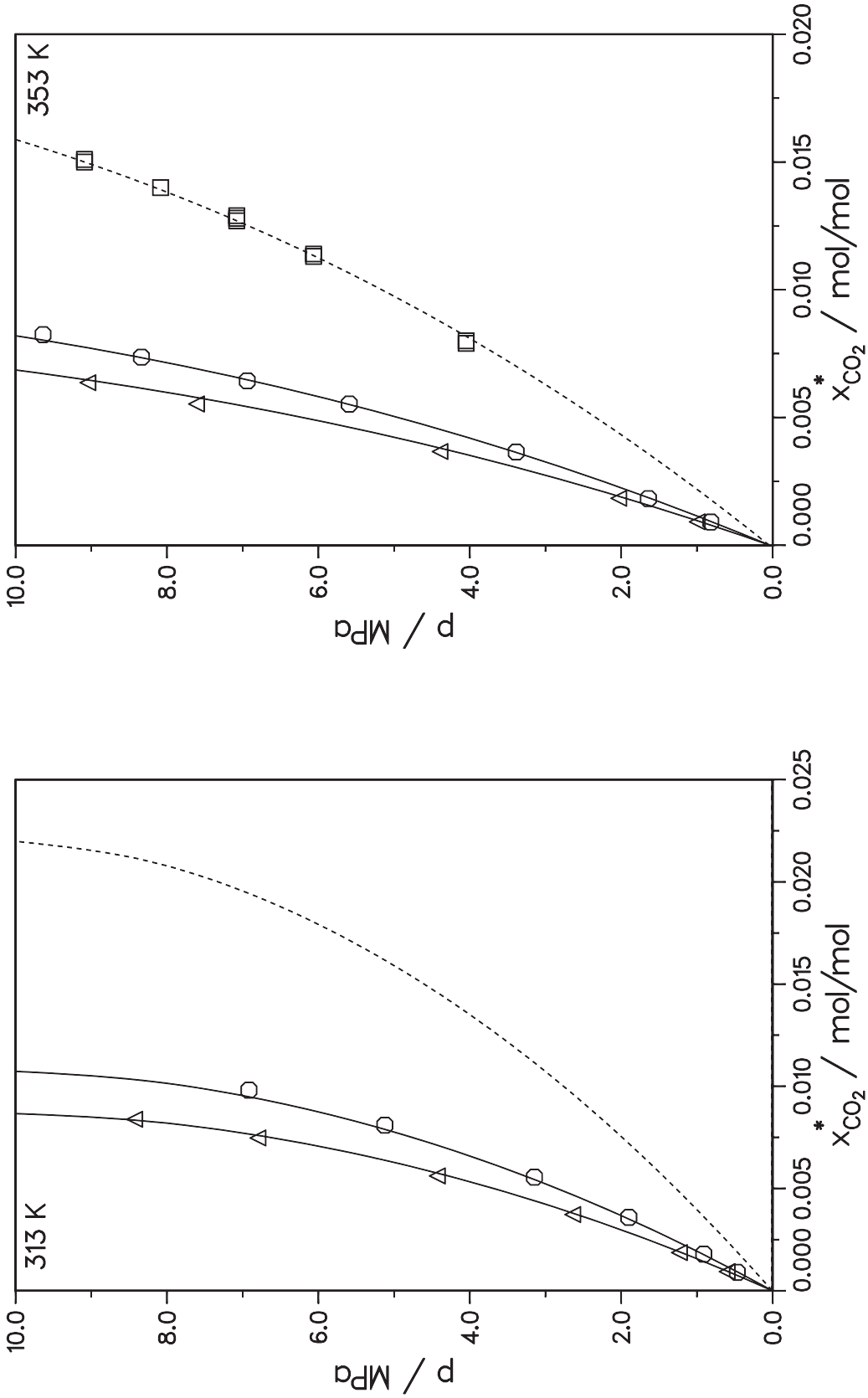

Abbildung C 27: Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Natriumchloridlösungen bei 313 K (links) und 353 K (rechts): □ salzfrei [13]; ○ $m_{NaCl} = 4$ mol/kg [128]; △ $m_{NaCl} = 6$ mol/kg [128]; --- Korrelation salzfrei; —— Korrelation salzhaltig

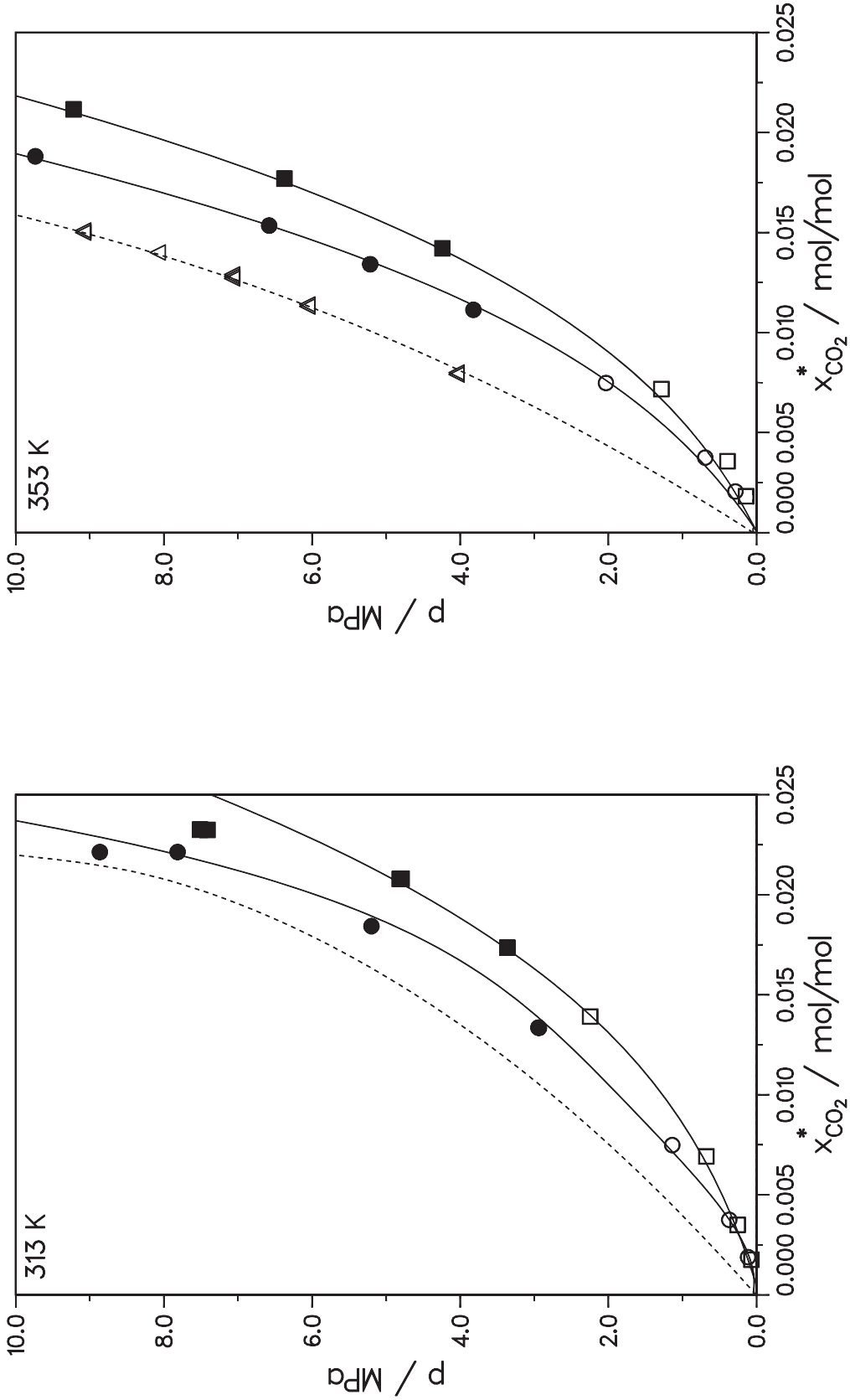

Abbildung C 28: Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen Natriumacetatlösungen bei 313 K (links) und 353 K (rechts): △ salzfrei [13]; ● (○ zur Anpassung nicht verwendet) $m_{NaAc} = 4$ mol/kg [167]; ■ (□ zur Anpassung nicht verwendet) $m_{NaAc} = 6$ mol/kg [167]; --- Korrelation salzfrei; —— Korrelation salzhaltig

C.5.3 Wasser + organisches Lösungsmittel + Salz

Tabelle C 12: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Methanol + Natriumchlorid: Ergebnisse der Anpassung der Wechselwirkungsparameter zwischen Methanol und Natriumchlorid (Mischungsregel von Panagiotopoulos und Reid) und mittlere relative Abweichung zwischen Mess- und Rechenwerten im Molanteil y_{MeOH} und im Druck p bei Vorgabe von Temperatur, x_{H_2O} und m_{NaCl} bzw. in der Temperatur T bei Vorgabe von Druck, x_{H_2O} und m_{NaCl}

Autor	N	T K	p kPa	m_{NaCl} mol/kg	Wechselwirkungs-parameter	$\frac{\Delta p}{p}$ %	ΔT K	$\frac{\Delta y_{MeOH}}{y_{MeOH}}$ %
[62]	14	337–382	101	0.06–6.8	$B_{MeOH,NaCl} = 0.44798$	–	0.62	1.93
[95]	25	–	101	0.3–3.9	$C_{MeOH,NaCl,NaCl} = 0.0$	–	–	1.73
[99]	3	350–359	101	1.35–1.54	$C_{MeOH,MeOH,NaCl} = 0.0$	–	0.43	11.3
[100]	14	342–373	101	1.2–5.0		–	1.81	3.47
[169]	7	298	4.5–7.8	0.7–3.6		2.40	–	3.47
[170]	30	318	14.8–42.1	0.04–6.0		0.98	–	1.0

Tabelle C 13: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bzw. Natriumacetat: Ergebnisse der Anpassung der Wechselwirkungsparameter zwischen Essigsäure und Natriumchlorid bzw. Natriumacetat und mittlere relative Abweichung zwischen Mess- und Rechenwerten im Molanteil y_{HAc} und in der Temperatur T bei Vorgabe von Druck, x_{H_2O} und m_{Salz}

Autor	N	T K	p kPa	m_{Salz} mol/kg	MR	Wechselwirkungs-parameter	ΔT K	$\frac{\Delta y_{HAc}}{y_{HAc}}$ %
Wasser + Essigsäure + NaCl								
[102]	7	379–390	101	0.06–5.9	PaR	$B_{HAc,NaCl} = 6.79870$ $C_{HAc,HAc,NaCl} = -5.28452$ $C_{HAc,NaCl,NaCl} = 0.0$	0.56	4.08
[102]	7	379–390	101	0.06–5.9	Mat	$B_{HAc,NaCl} = 6.40831$ $C_{HAc,HAc,NaCl} = -3.13826$ $C_{HAc,NaCl,NaCl} = 0.0$	0.41	3.01
[102]	7	379–390	101	0.06–5.9	Sa	$B_{HAc,NaCl} = 6.7540$ $C_{HAc,HAc,NaCl} = -3.93440$ $C_{HAc,NaCl,NaCl} = 0.0$	0.63	4.02
Wasser + Essigsäure + NaAc								
[102]	9	–	101	2.0–3.0	PaR	$B_{HAc,NaAc} = 2.30045$ $C_{HAc,HAc,NaAc} = 0.0$ $C_{HAc,NaAc,NaAc} = 0.0$	–	7.52
[102]	9	–	101	2.0–3.0	Mat	$B_{HAc,NaAc} = 1.94511$ $C_{HAc,HAc,NaAc} = 0.0$ $C_{HAc,NaAc,NaAc} = 0.0$	–	10.7
[102]	9	–	101	2.0–3.0	Sa	$B_{HAc,NaAc} = 2.02408$ $C_{HAc,HAc,NaAc} = 0.0$ $C_{HAc,NaAc,NaAc} = 0.0$	–	7.06

C.5.4 Kohlendioxid + Wasser + organisches Lösungsmittel + Salz

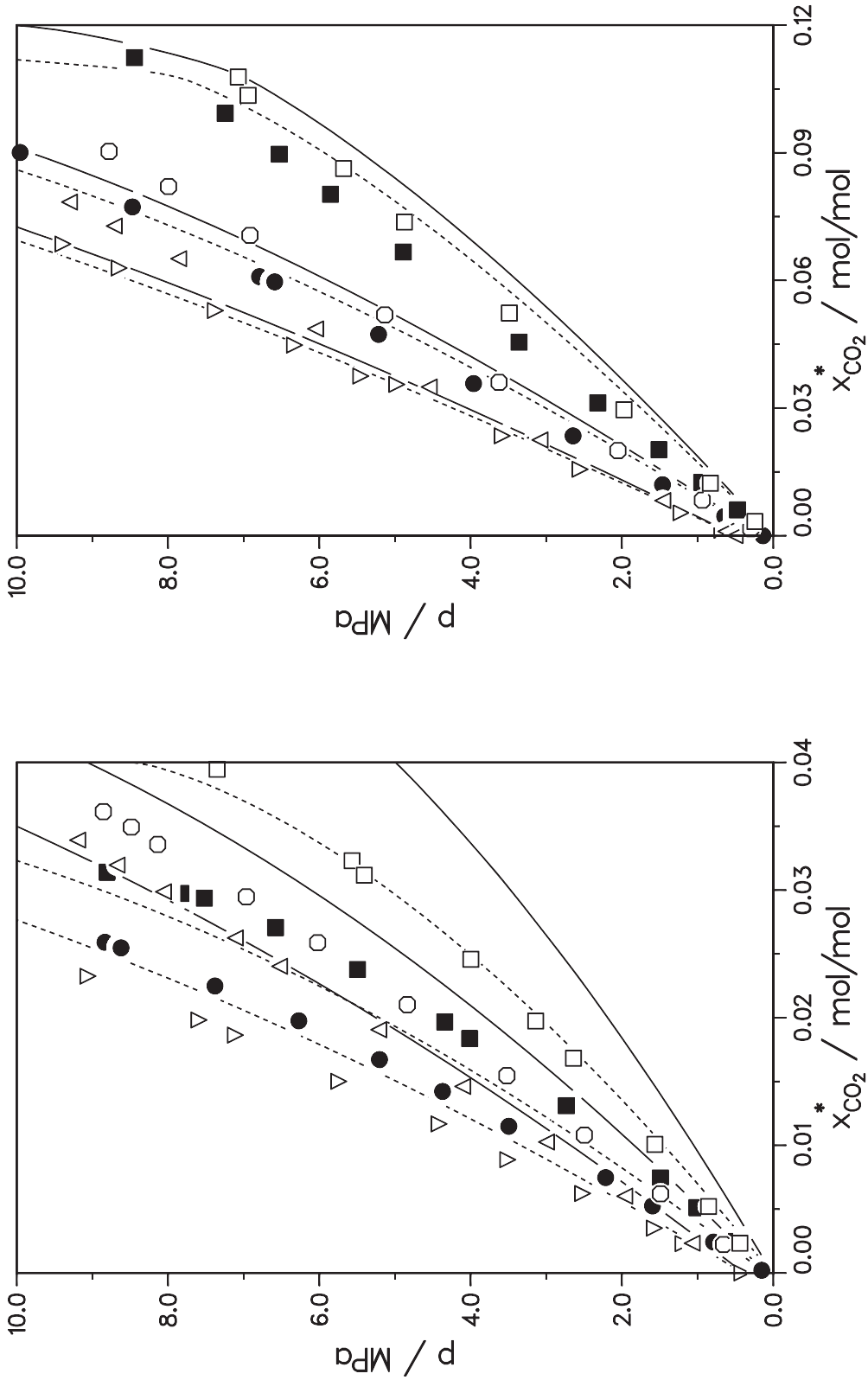

Abbildung C 29: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol + Natriumchlorid [60, 168] (Ausgangslösung: (links) 25 mol-% Methanol, $m_{NaCl} = 2.0$ mol/kg (rechts) 50 mol-% Methanol, $m_{NaCl} = 0.7$ mol/kg): □ salzfrei 313 K; ■ salzhaltig 313 K; ○ salzfrei 353 K; ● salzhaltig 353 K; △ salzfrei 393 K; ▽ salzhaltig 393 K; —— Vorhersage salzfrei; - - - Vorhersage salzhaltig

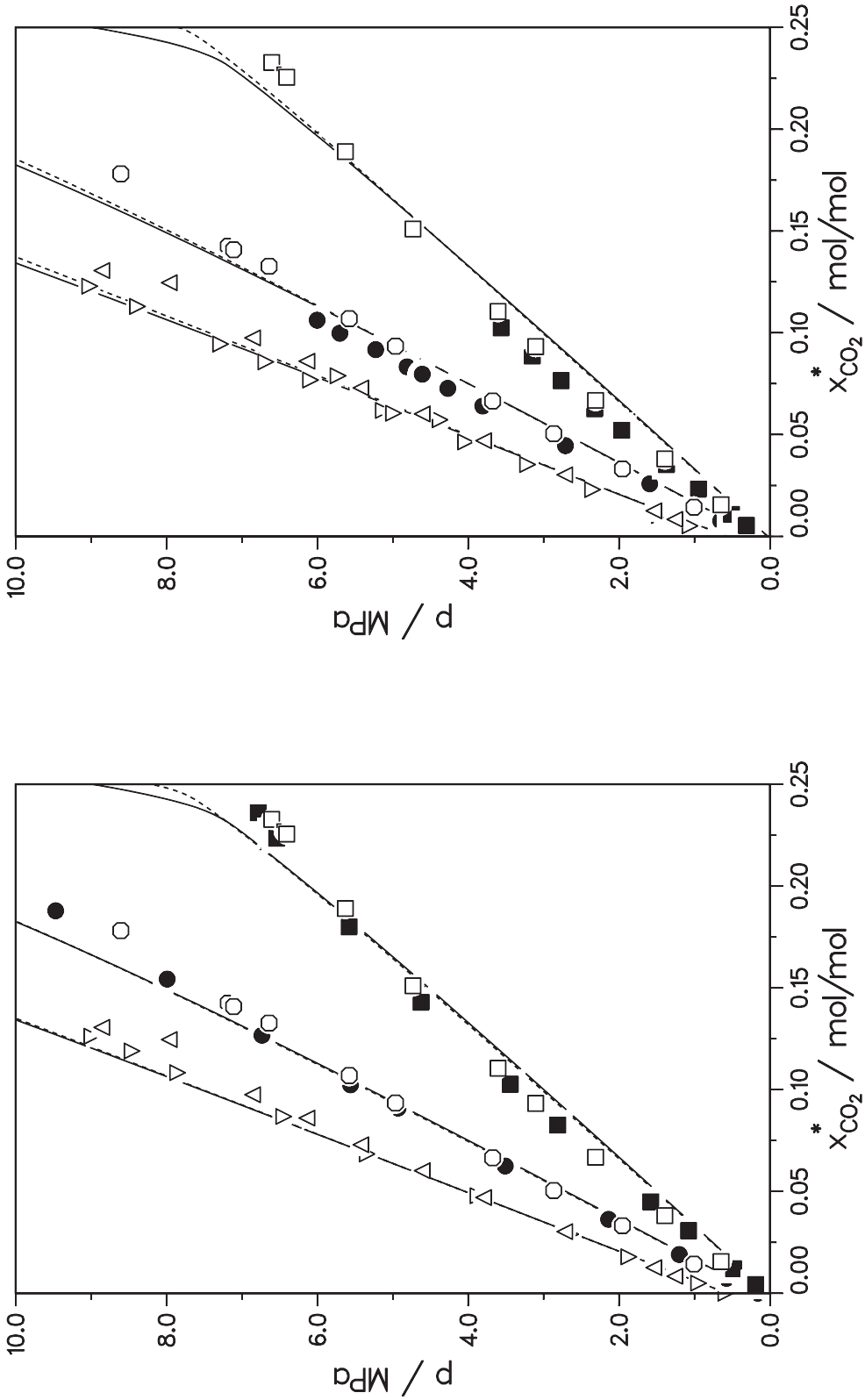

Abbildung C 30: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Methanol + Natriumchlorid [60, 168] (Ausgangslösung: (links) 75 mol-% Methanol, $m_{NaCl} = 0.25$ mol/kg (rechts) 75 mol-% Methanol, $m_{NaCl} = 0.4$ mol/kg): □ salzfrei 313 K; ■ NaCl 313 K; ○ salzfrei 353 K; ● salzhaltig 353 K; △ salzfrei 393 K; ▽ salzhaltig 393 K; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage salzhaltig

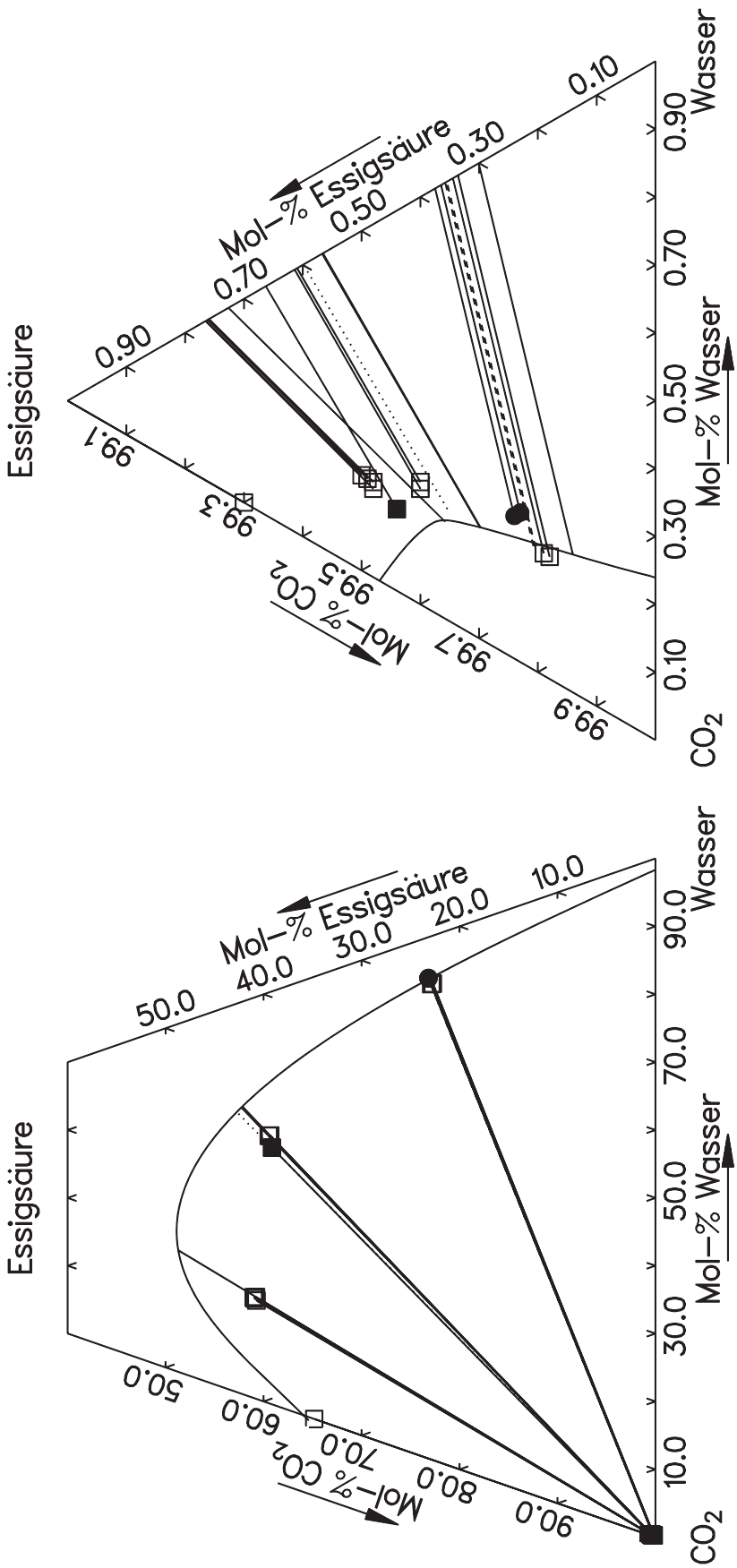

Abbildung C 31: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 313 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg

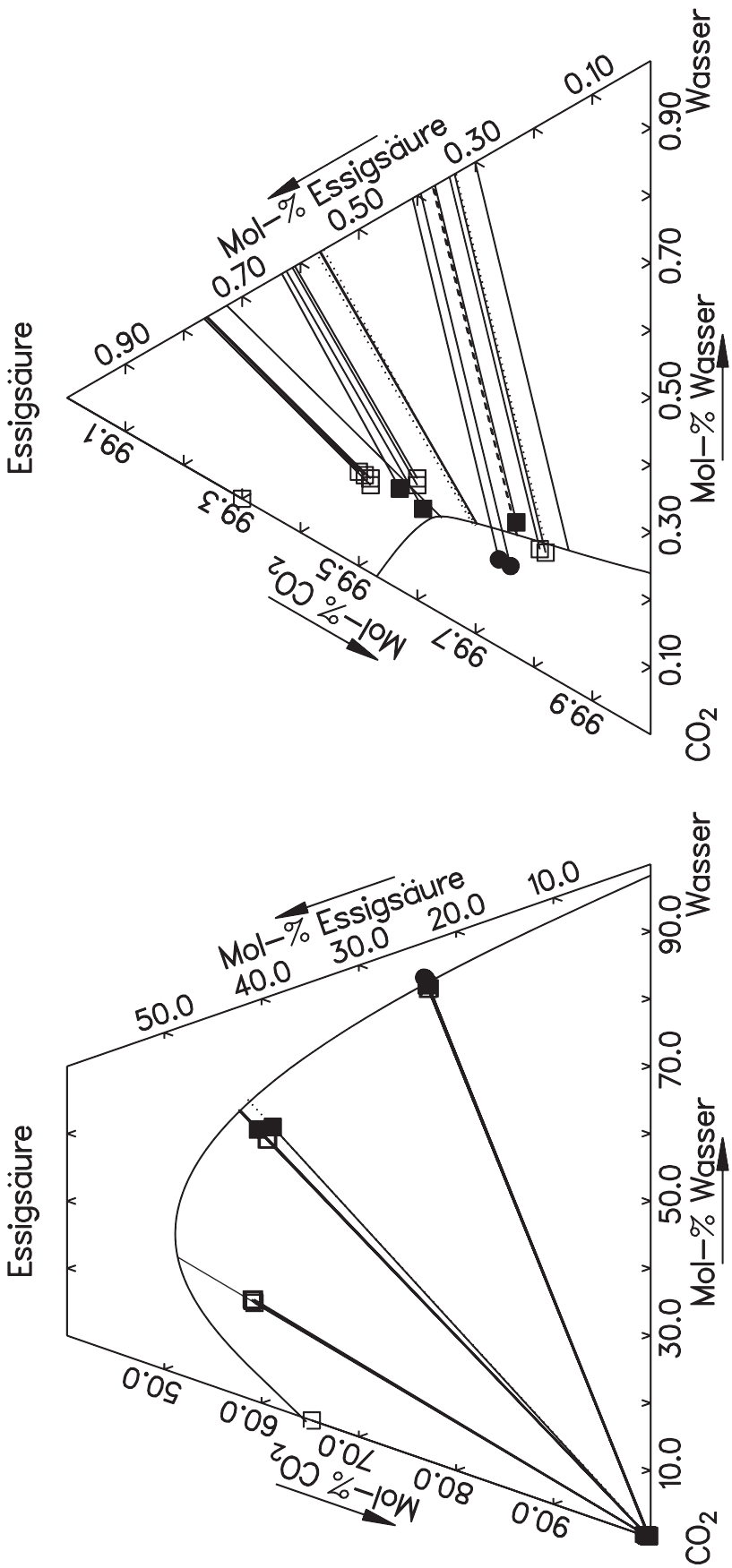

Abbildung C 32: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 313 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg

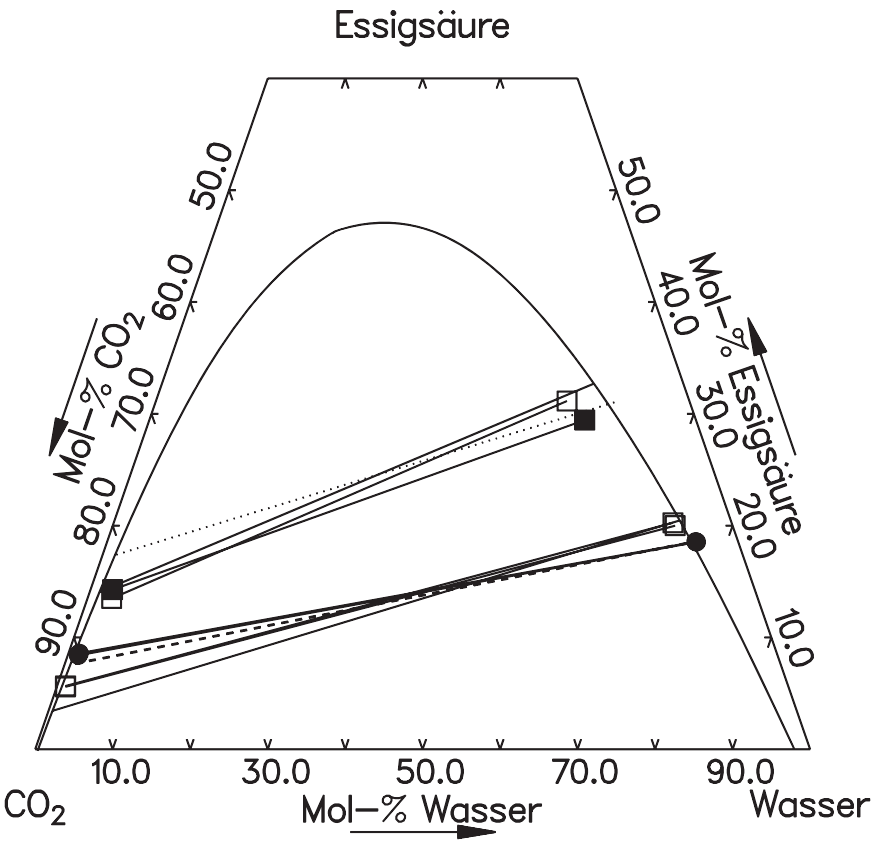

Abbildung C 33: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 313 K und 9 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg

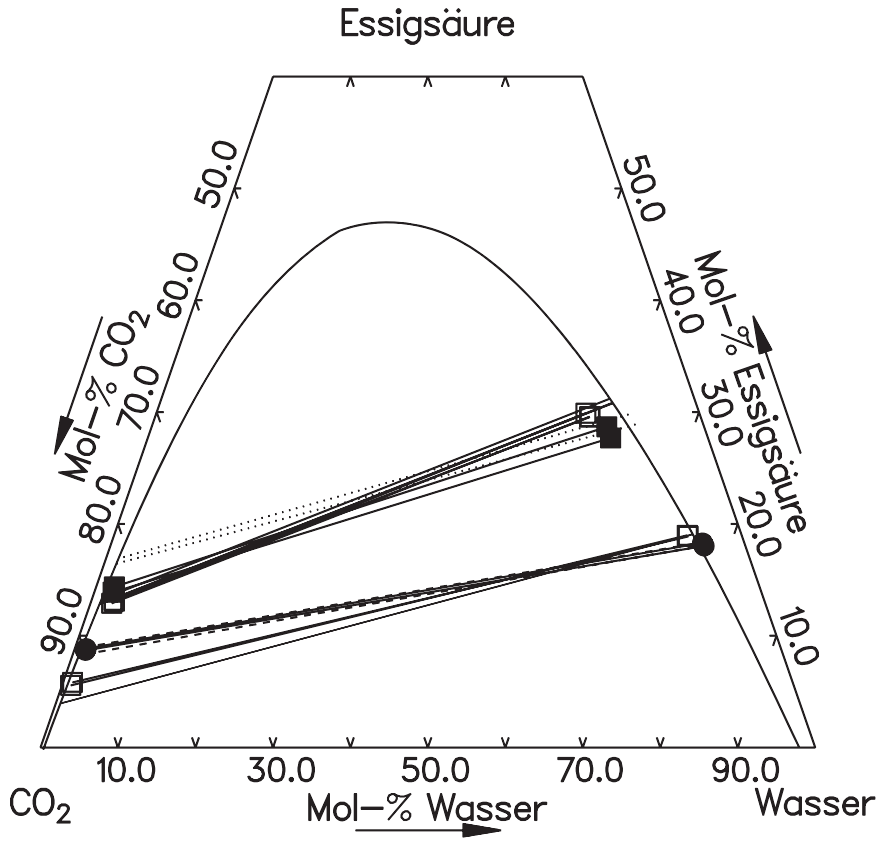

Abbildung C 34: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 313 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ m_{NaCl} = 0.3 mol/kg vorliegende Arbeit; ● m_{NaCl} = 1.0 mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage m_{NaCl} = 0.3 mol/kg; --- Vorhersage m_{NaCl} = 1.0 mol/kg

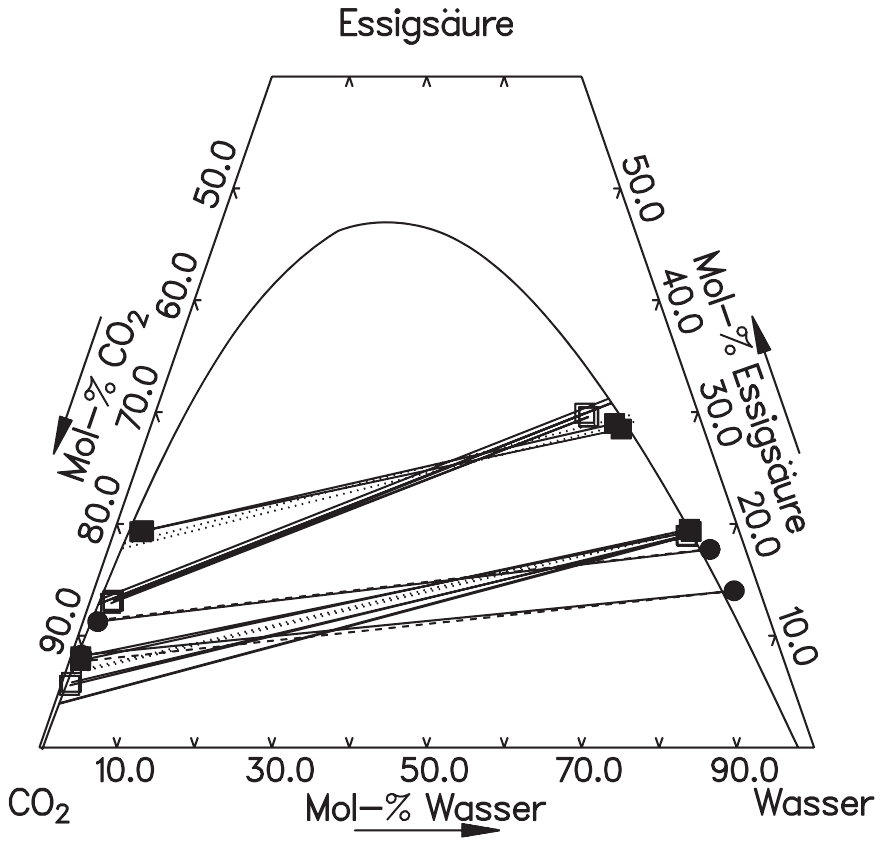

Abbildung C 35: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 313 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ m_{NaCl} = 0.5 mol/kg vorliegende Arbeit; ● m_{NaCl} = 1.5 mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage m_{NaCl} = 0.5 mol/kg; --- Vorhersage m_{NaCl} = 1.5 mol/kg

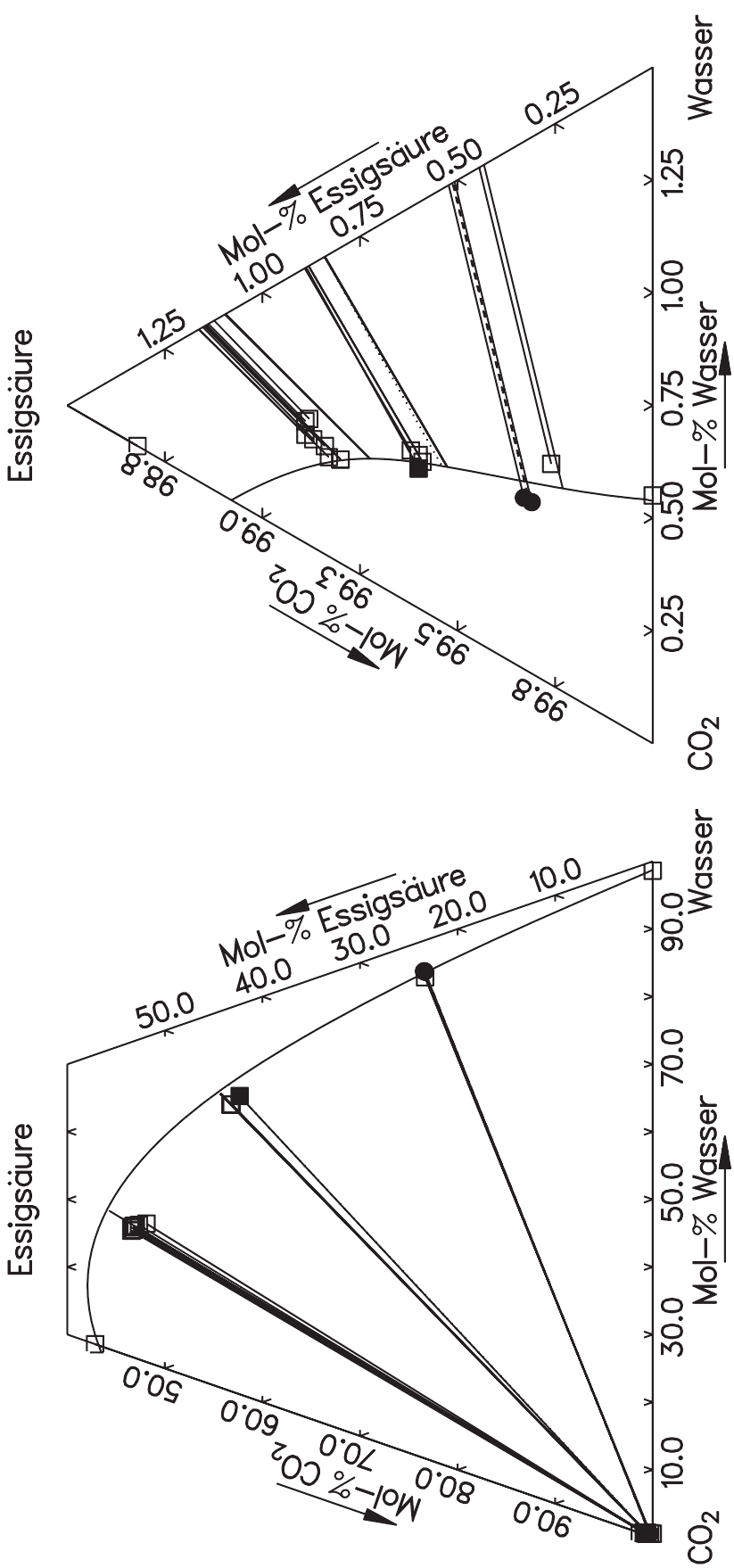

Abbildung C 36: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

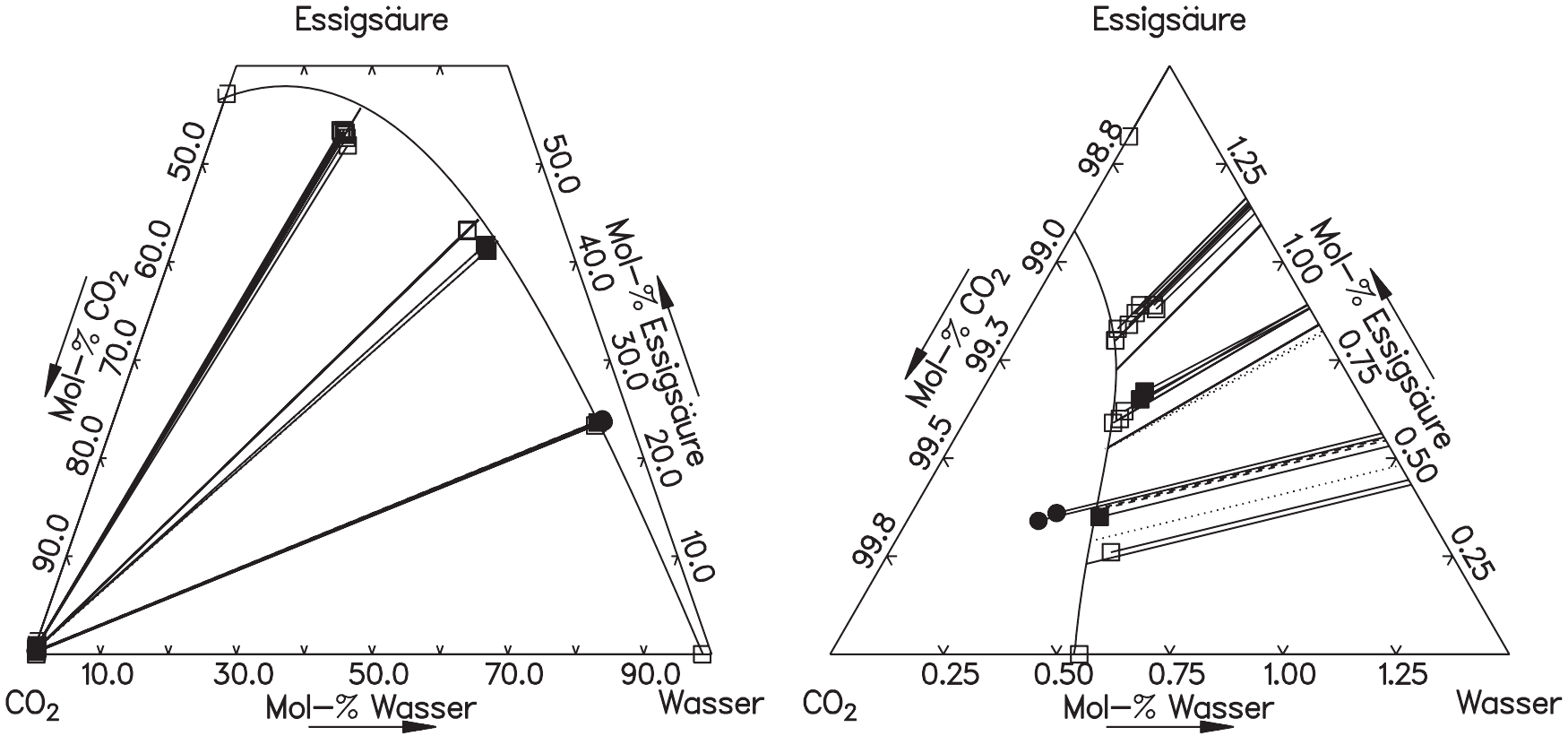

Abbildung C 37: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg

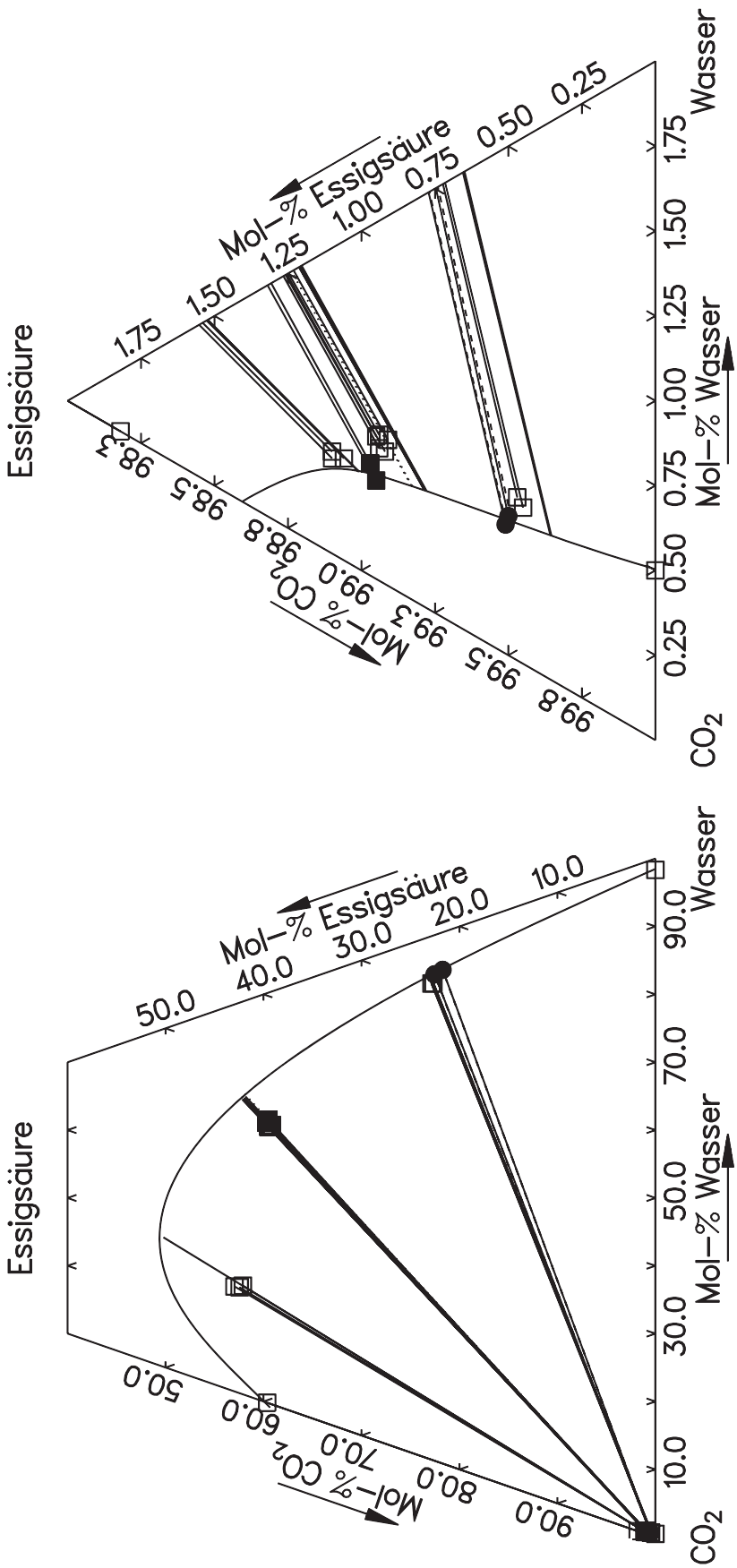

Abbildung C 38: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 8 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

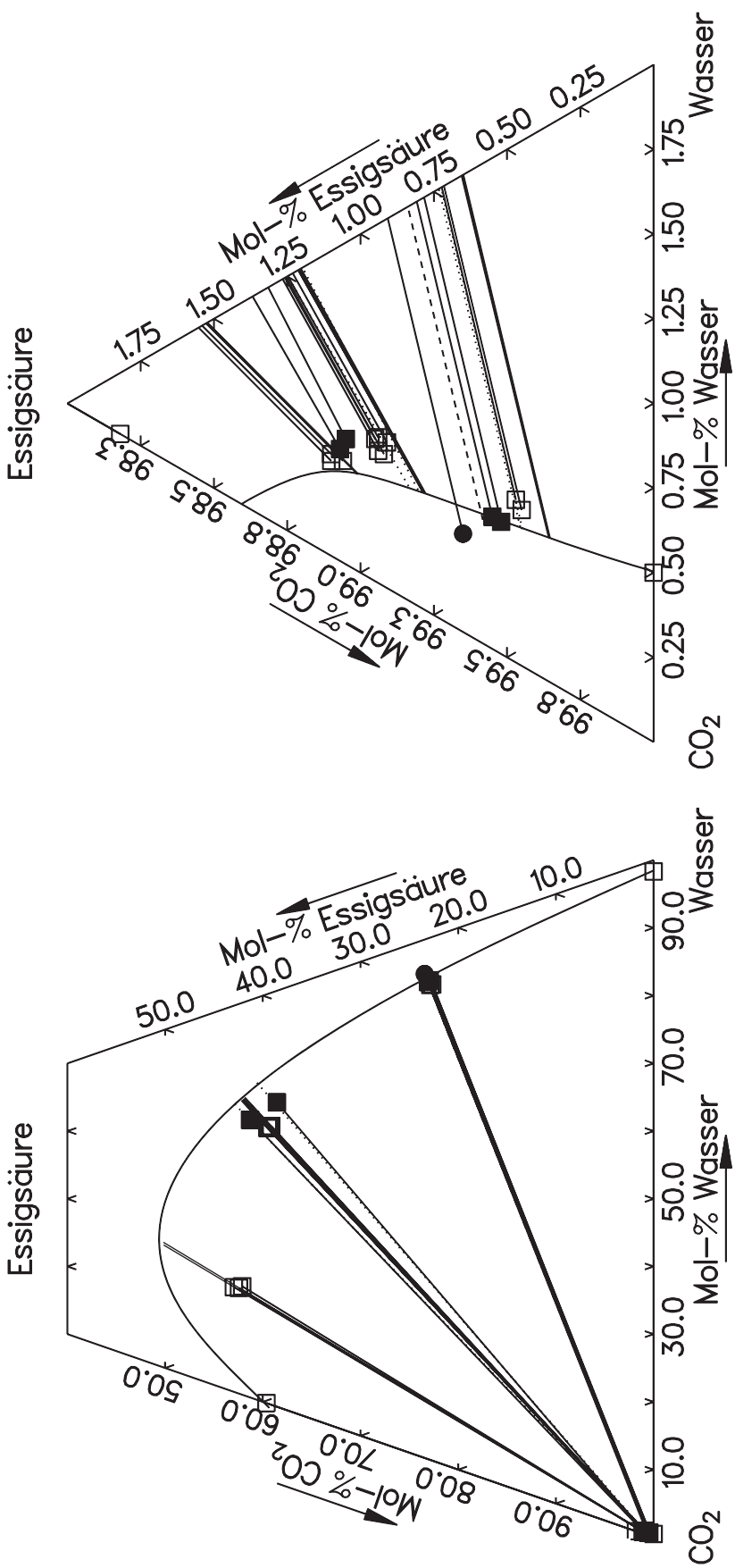

Abbildung C 39: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 8 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

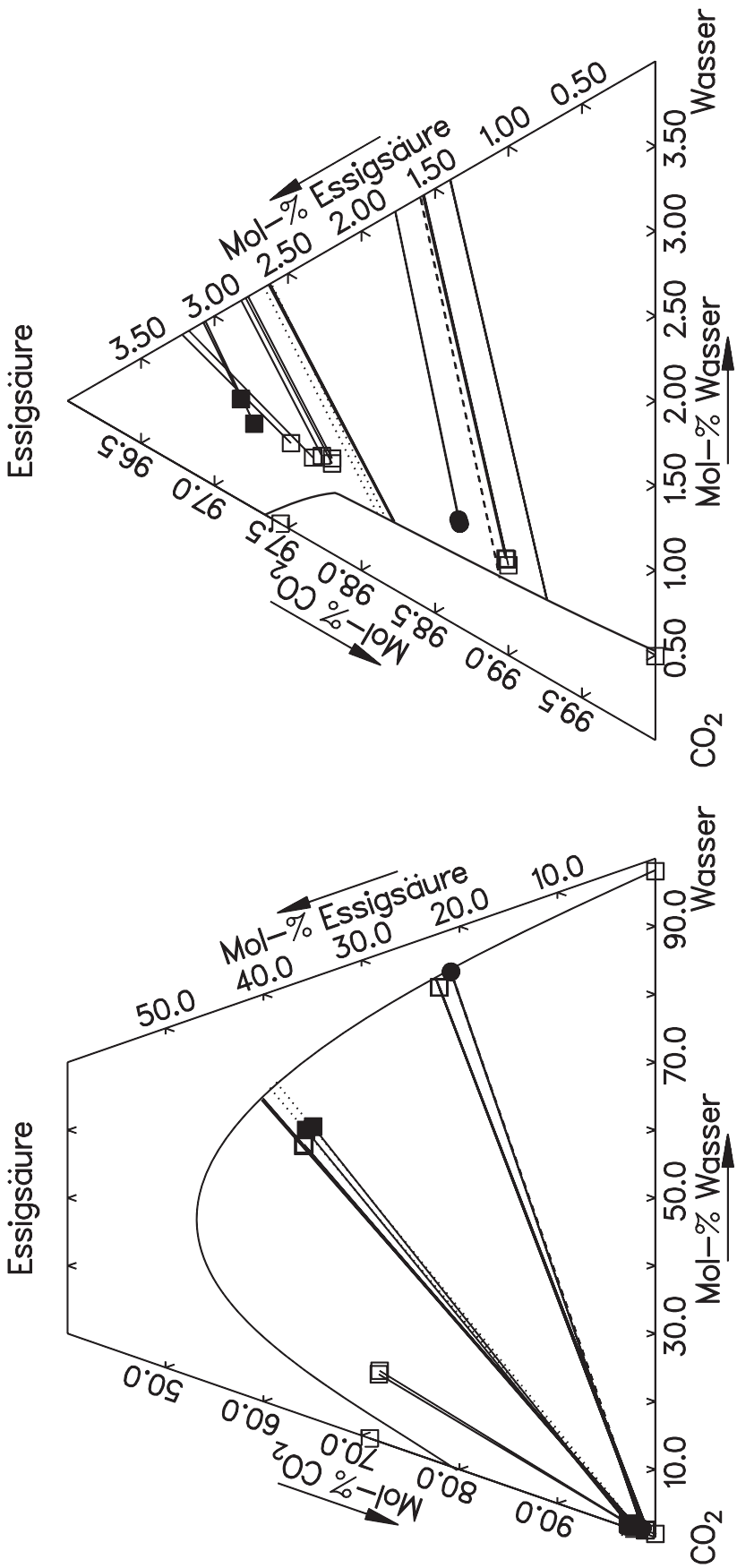

Abbildung C 40: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg

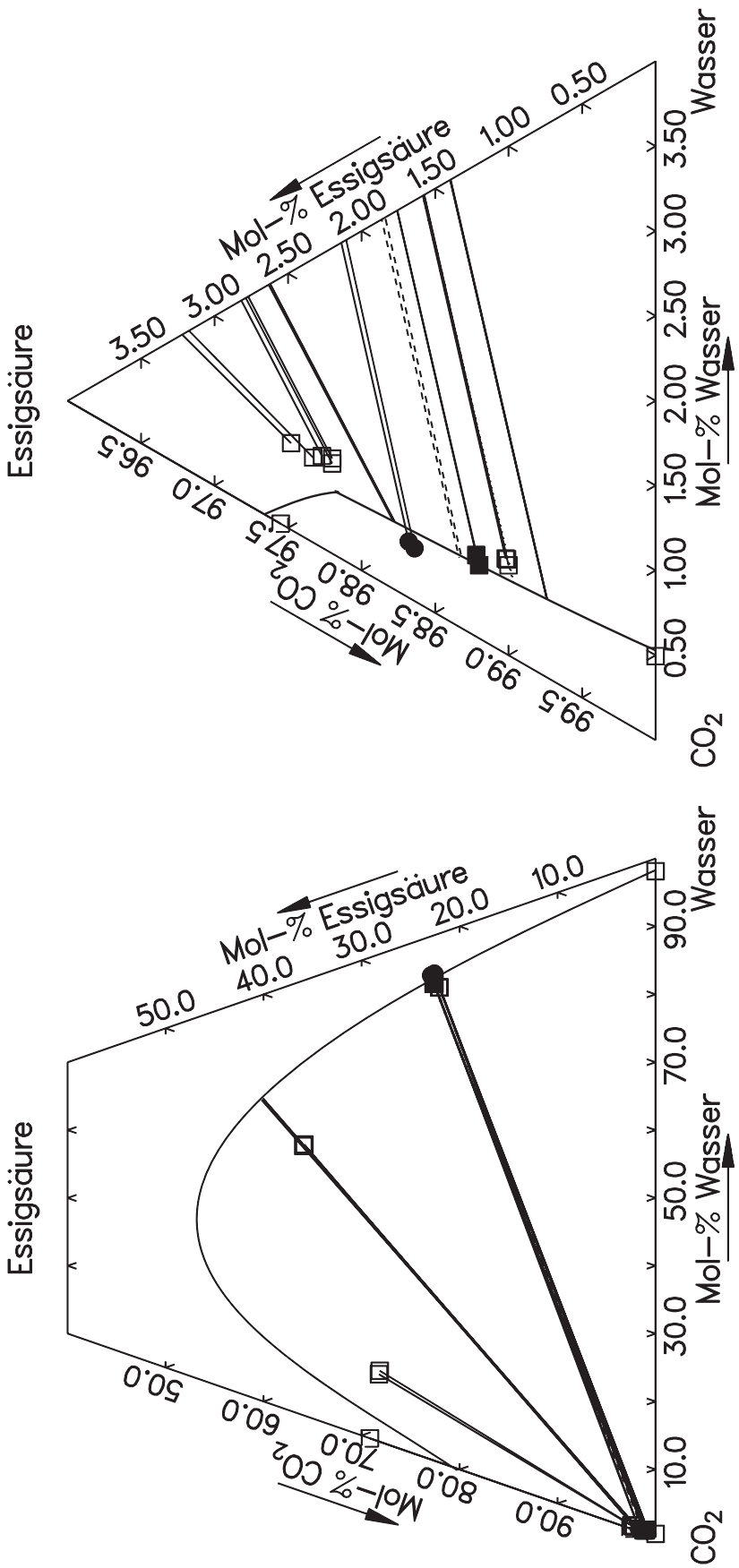

Abbildung C 41: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; - - - Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg

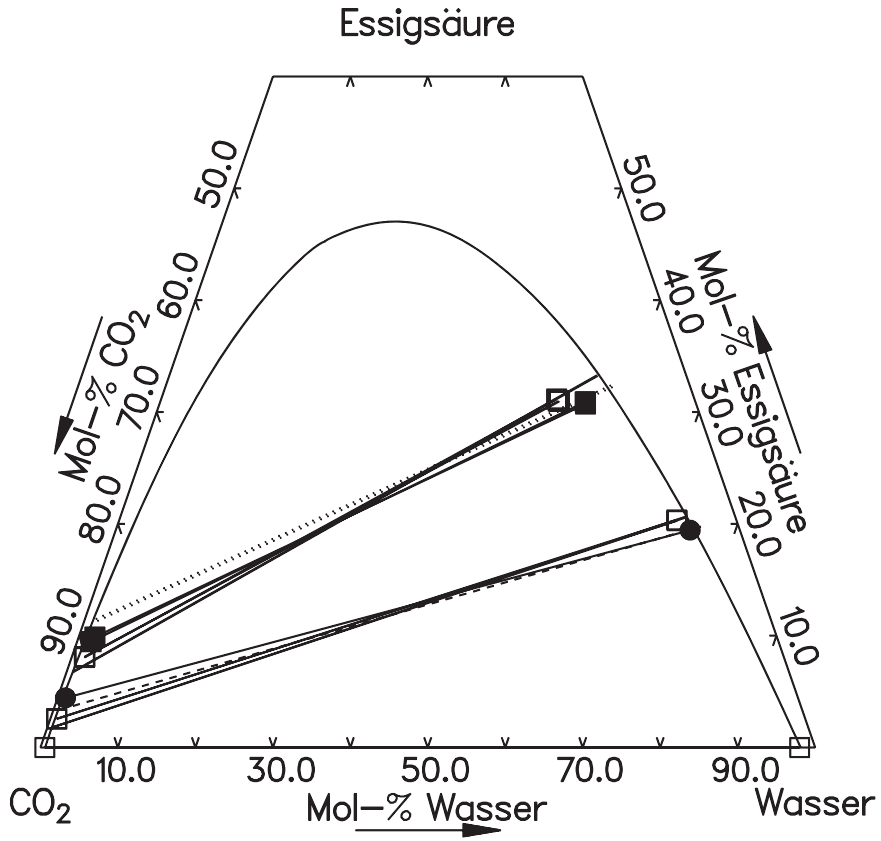

Abbildung C 42: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ m_{NaCl} = 0.3 mol/kg vorliegende Arbeit; ● m_{NaCl} = 1.0 mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage m_{NaCl} = 0.3 mol/kg; --- Vorhersage m_{NaCl} = 1.0 mol/kg

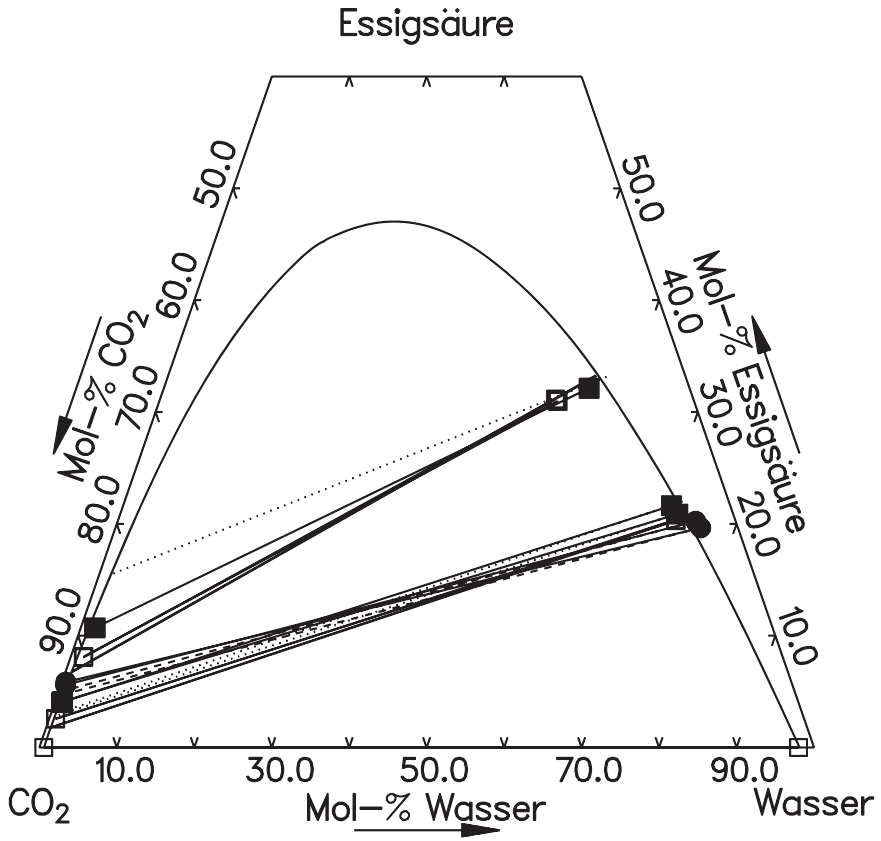

Abbildung C 43: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ m_{NaCl} = 0.5 mol/kg vorliegende Arbeit; ● m_{NaCl} = 1.5 mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage m_{NaCl} = 0.5 mol/kg; --- Vorhersage m_{NaCl} = 1.5 mol/kg

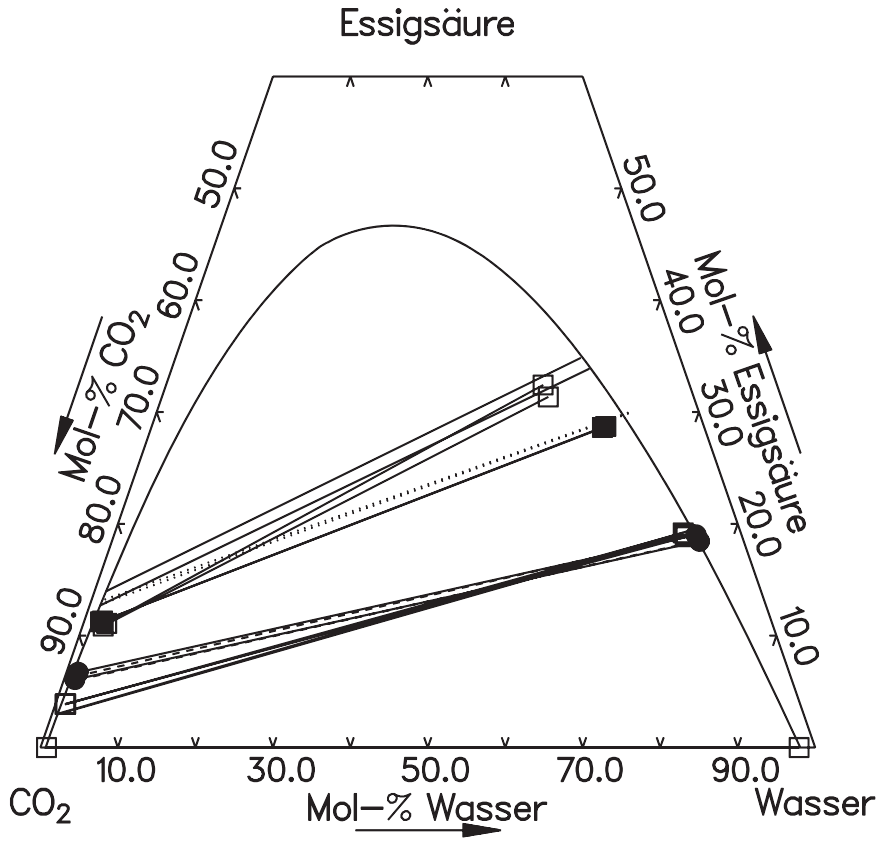

Abbildung C 44: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 14 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg

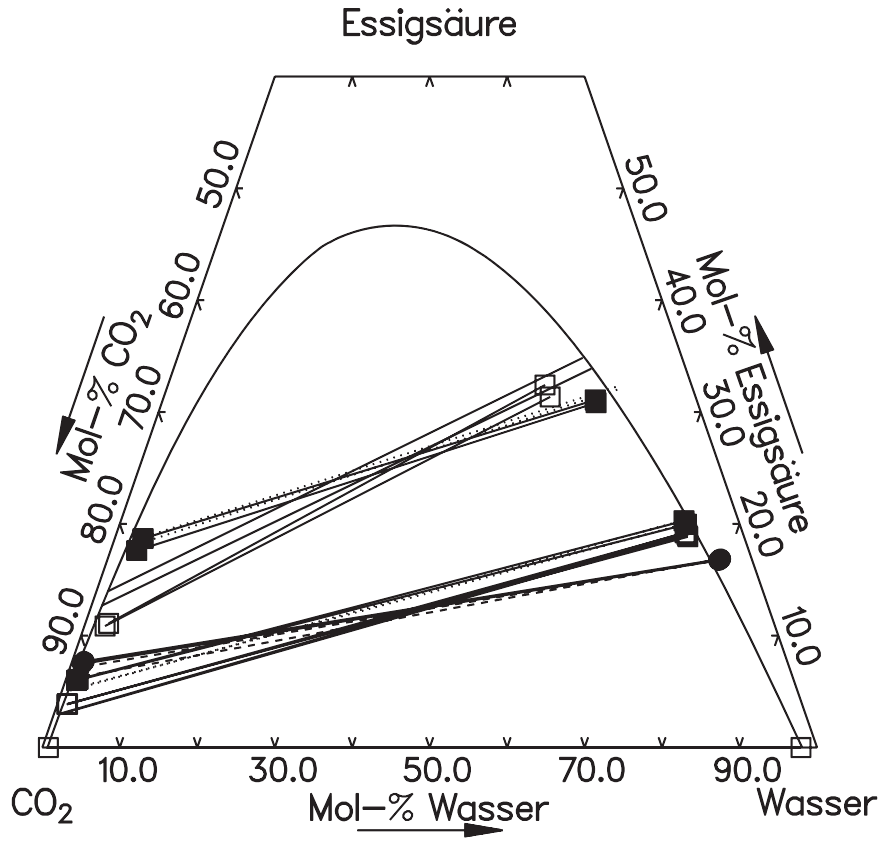

Abbildung C 45: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 14 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg

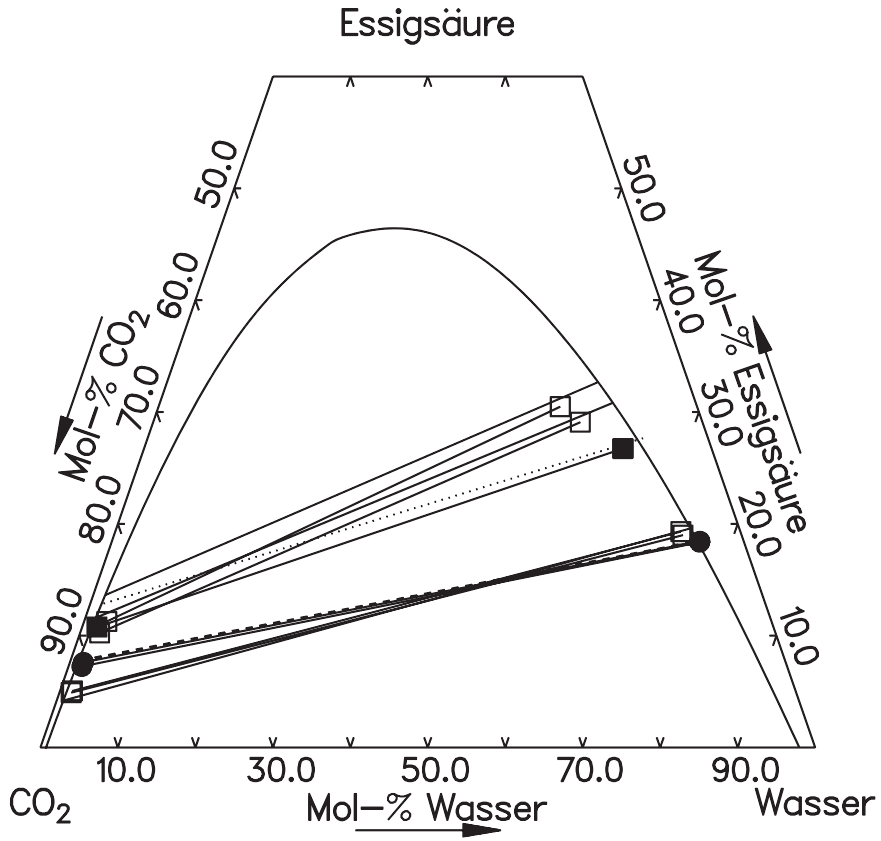

Abbildung C 46: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 16 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg

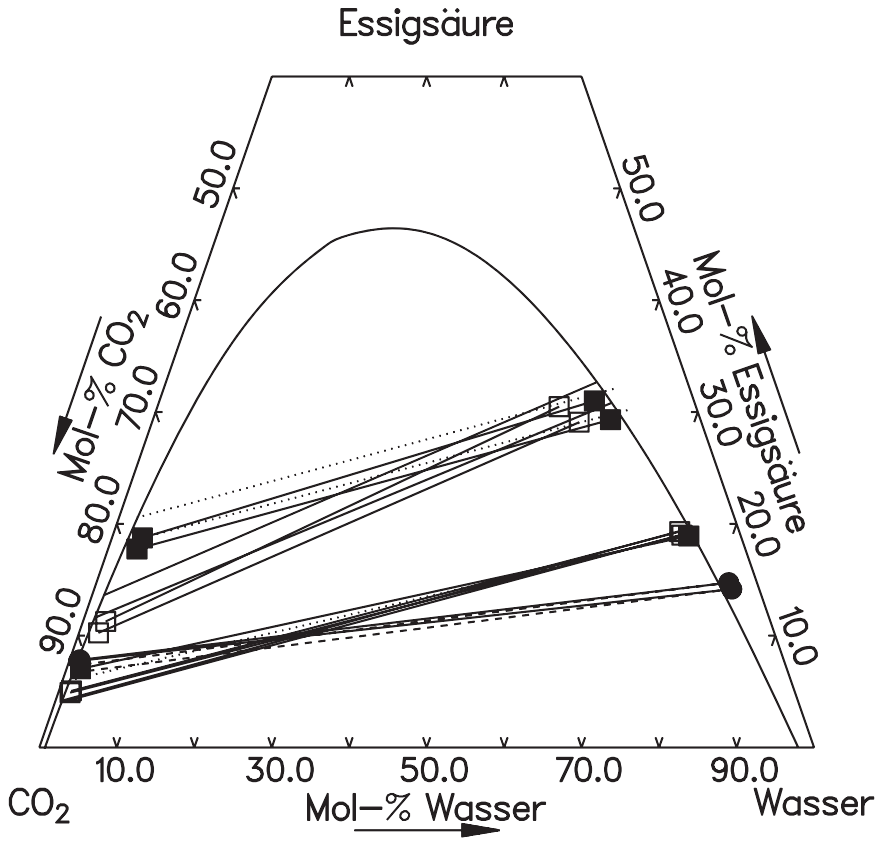

Abbildung C 47: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 333 K und 16 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg

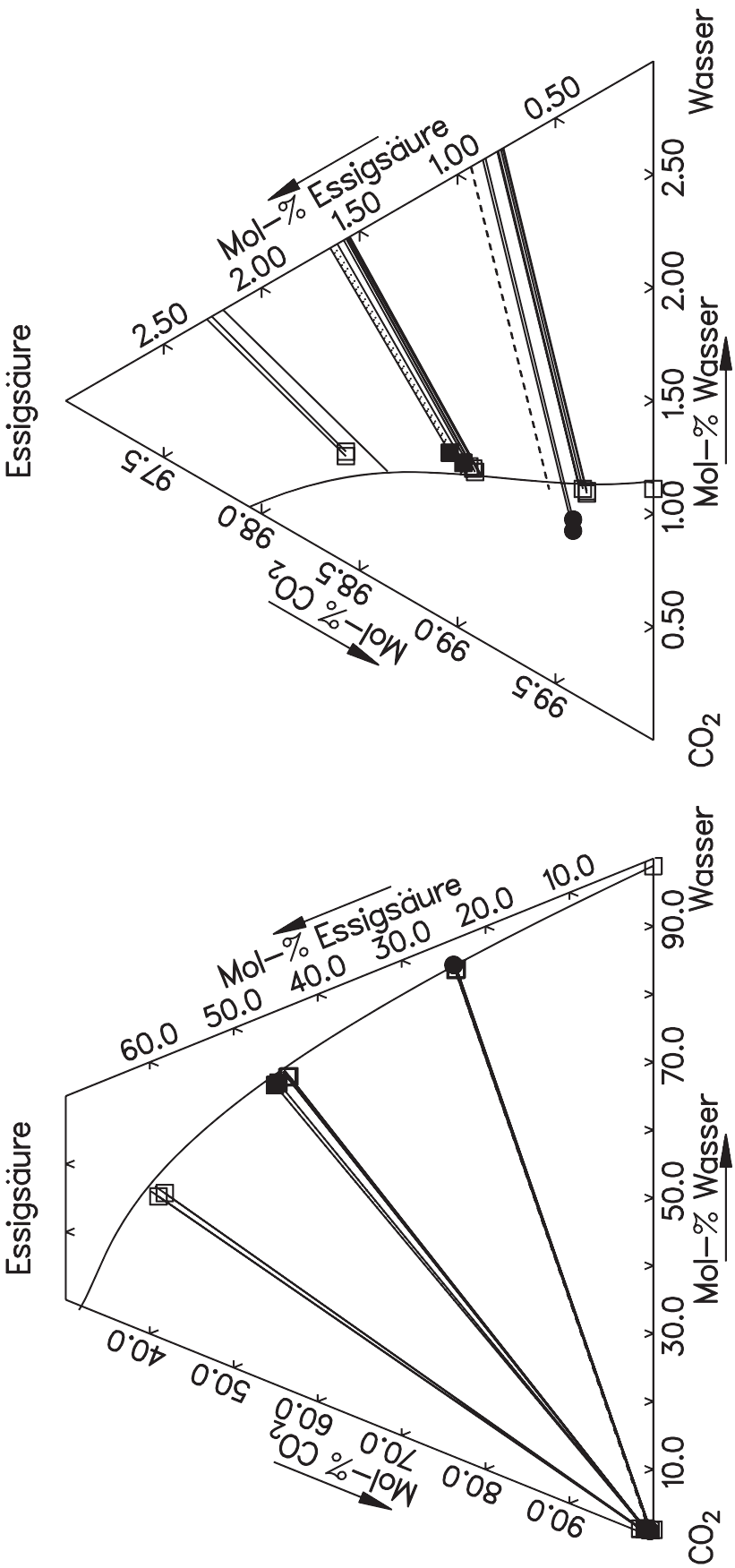

Abbildung C 48: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

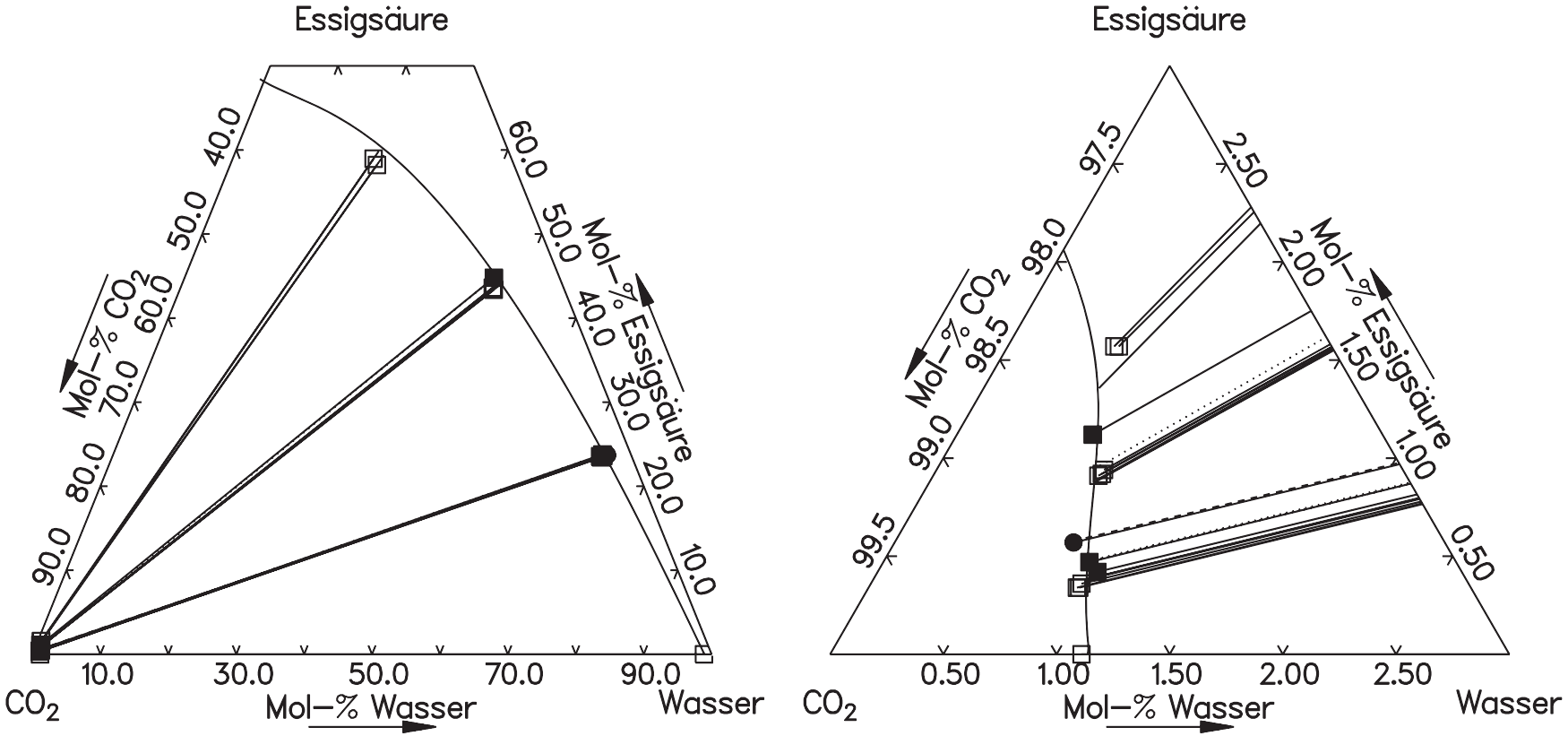

Abbildung C 49: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg

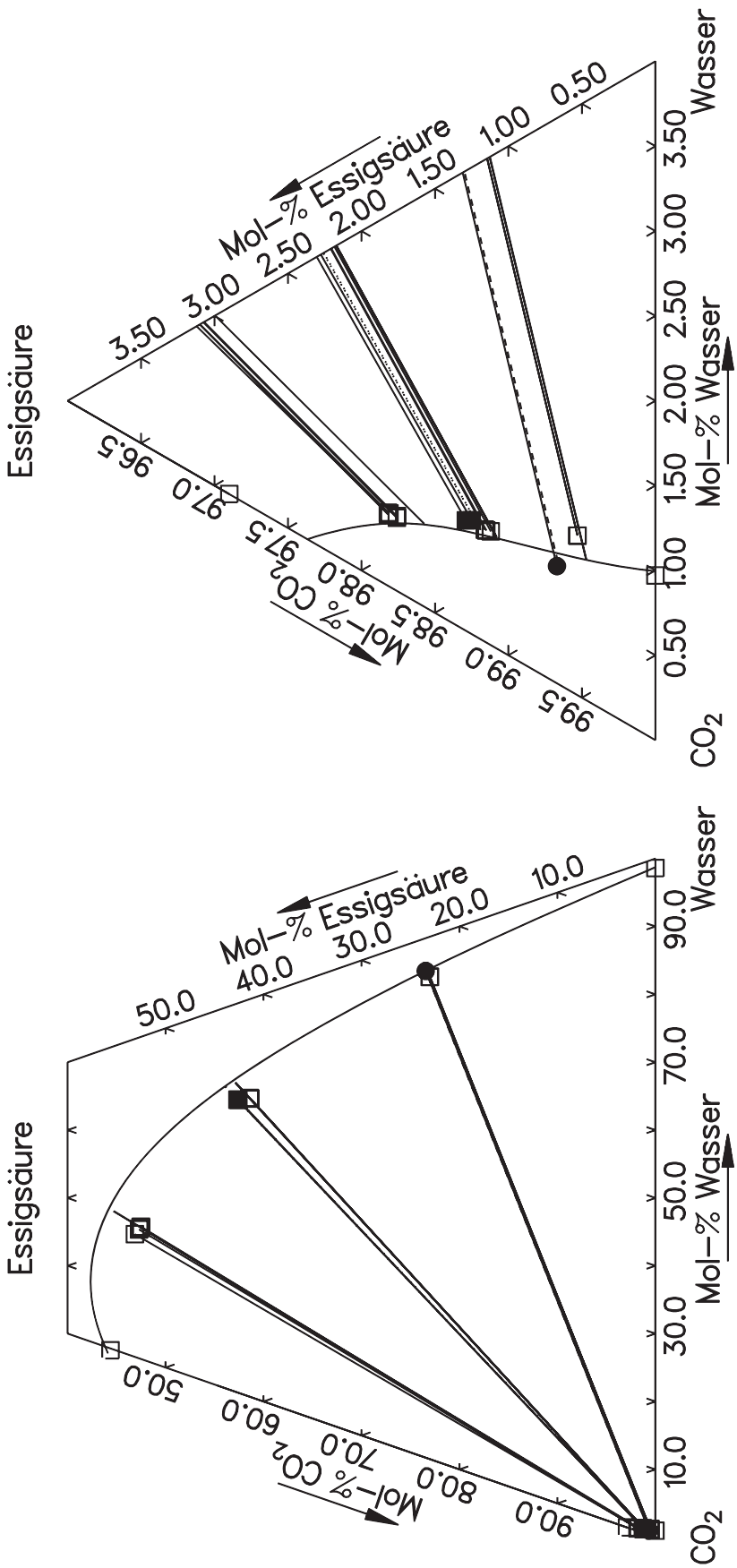

Abbildung C 50: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 8 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

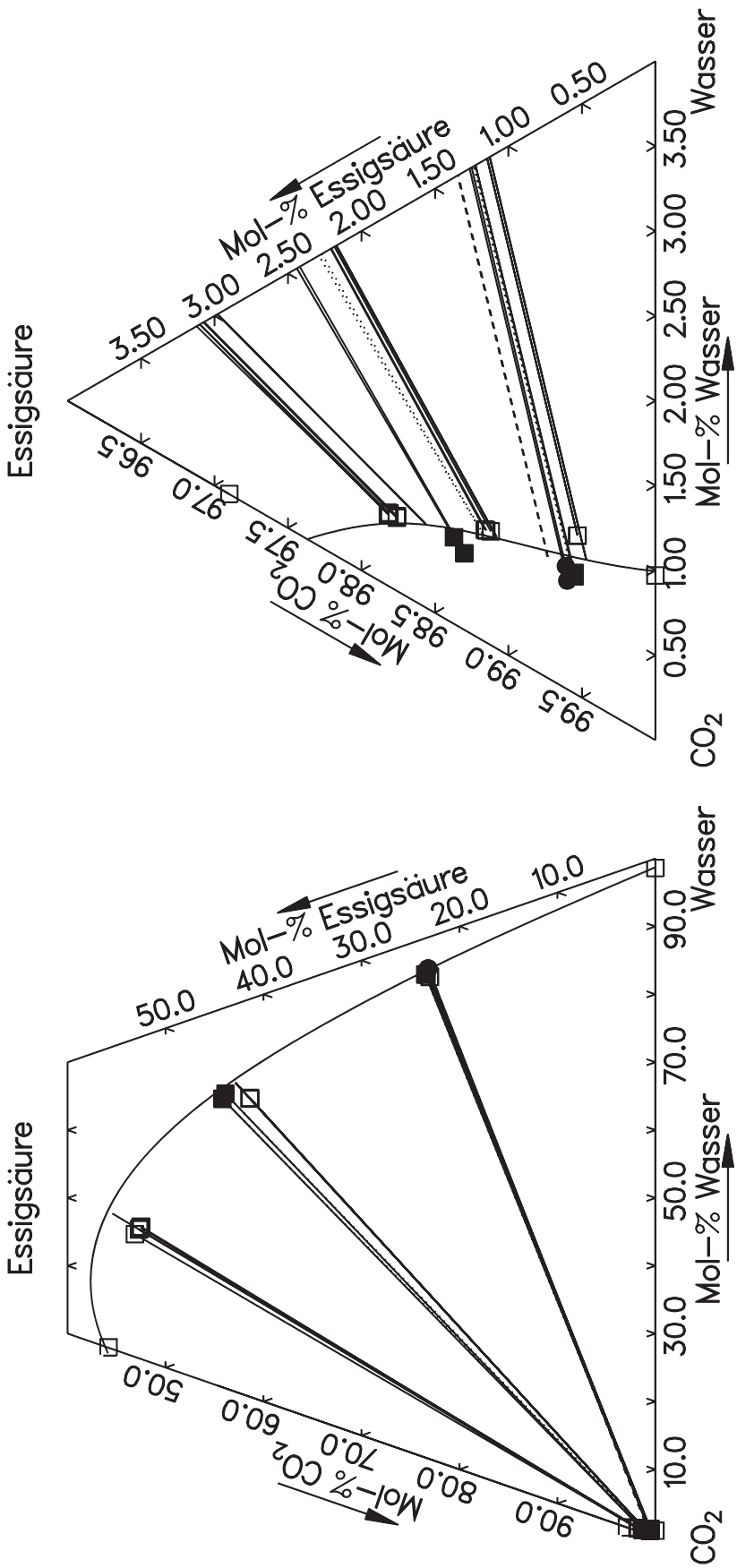

Abbildung C 51: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 8 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg

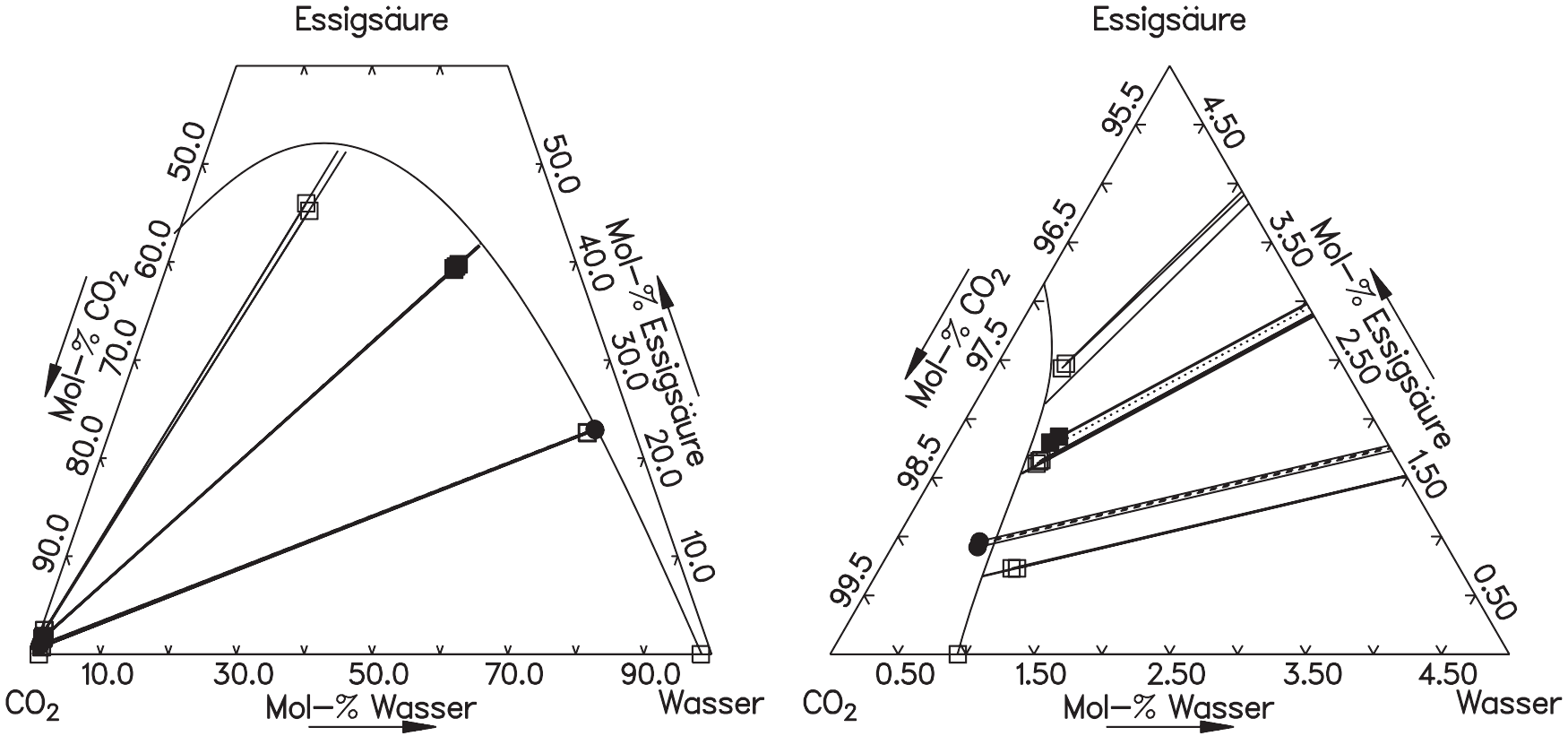

Abbildung C 52: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg

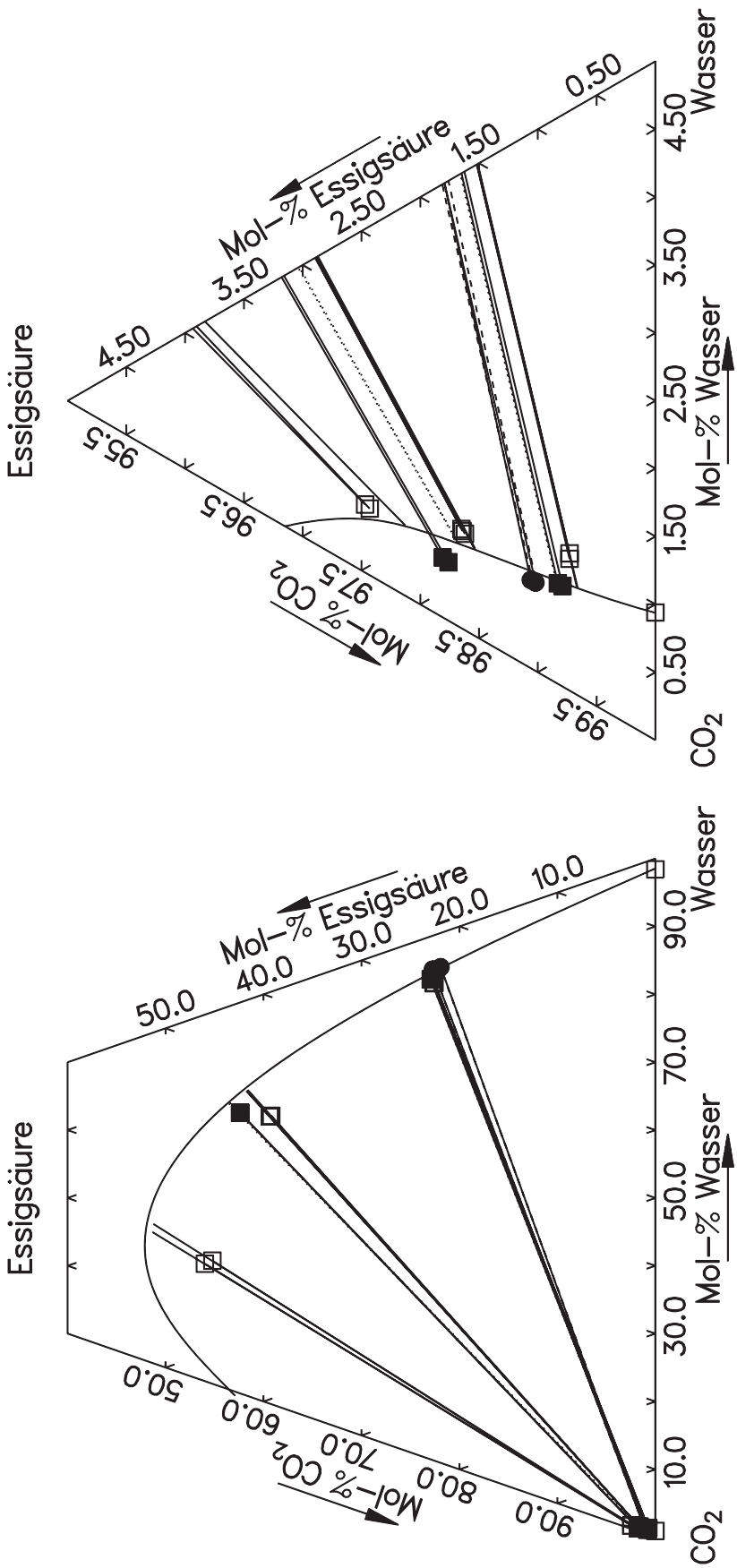

Abbildung C 53: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; - - - Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

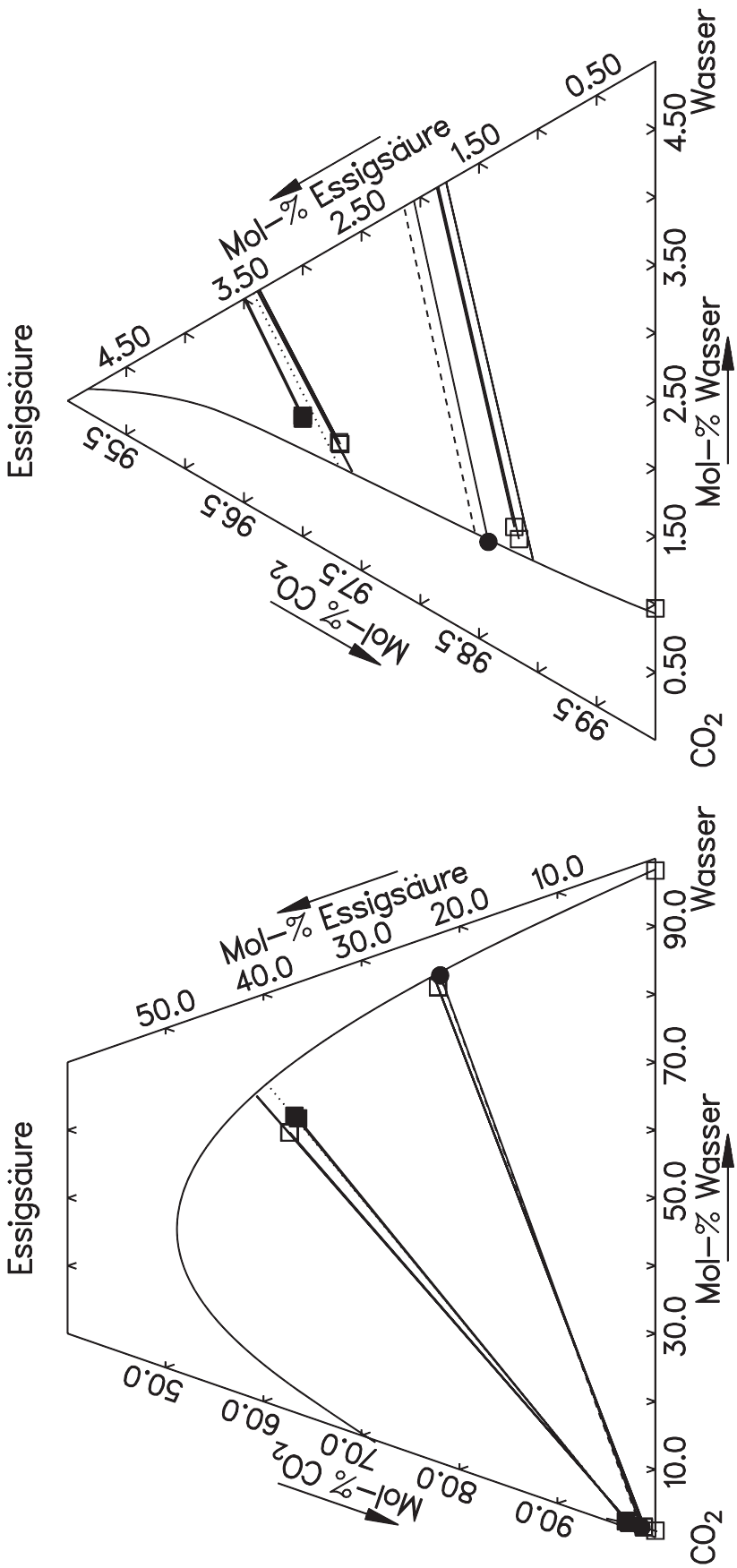

Abbildung C 54: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

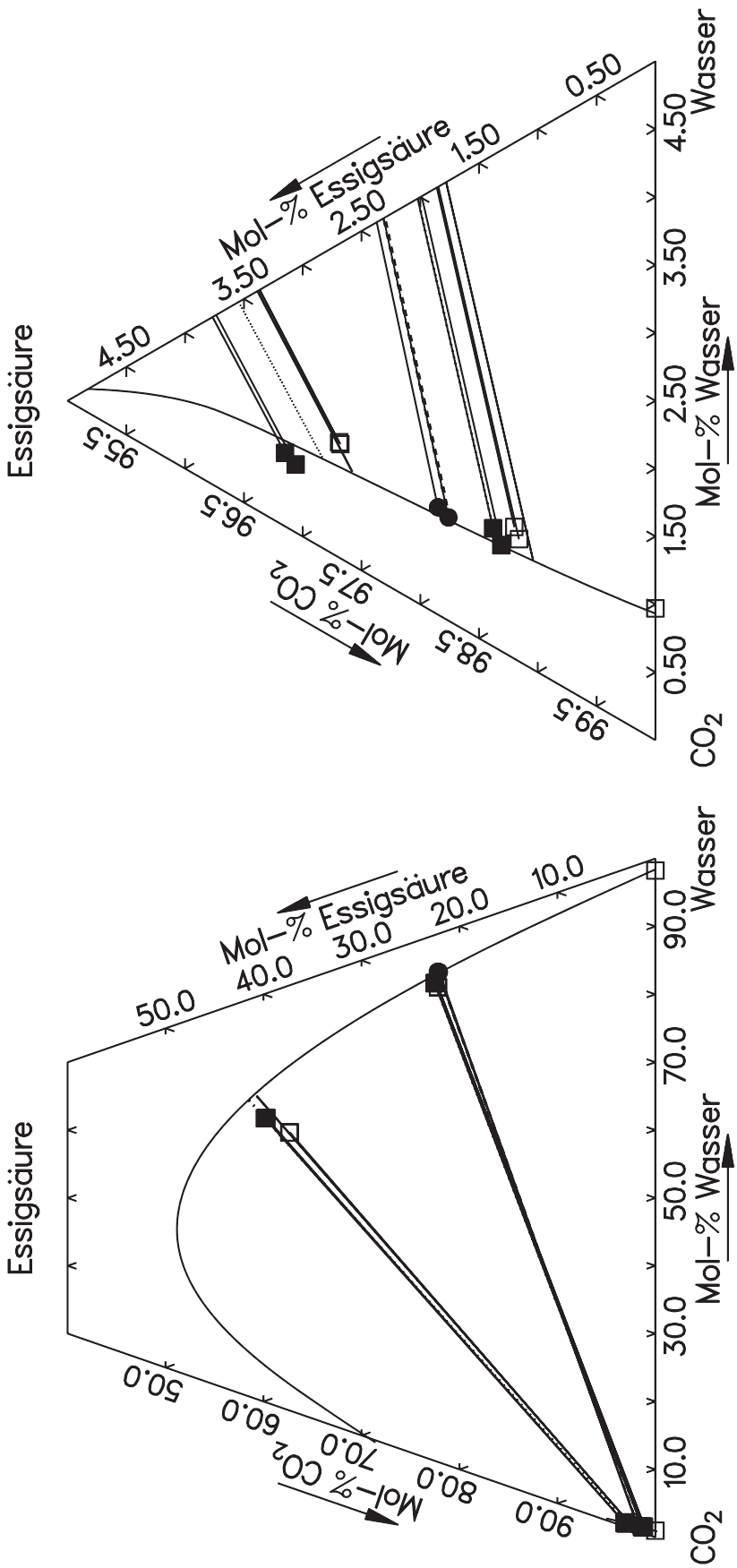

Abbildung C 55: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; - - - Vorhersage $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg

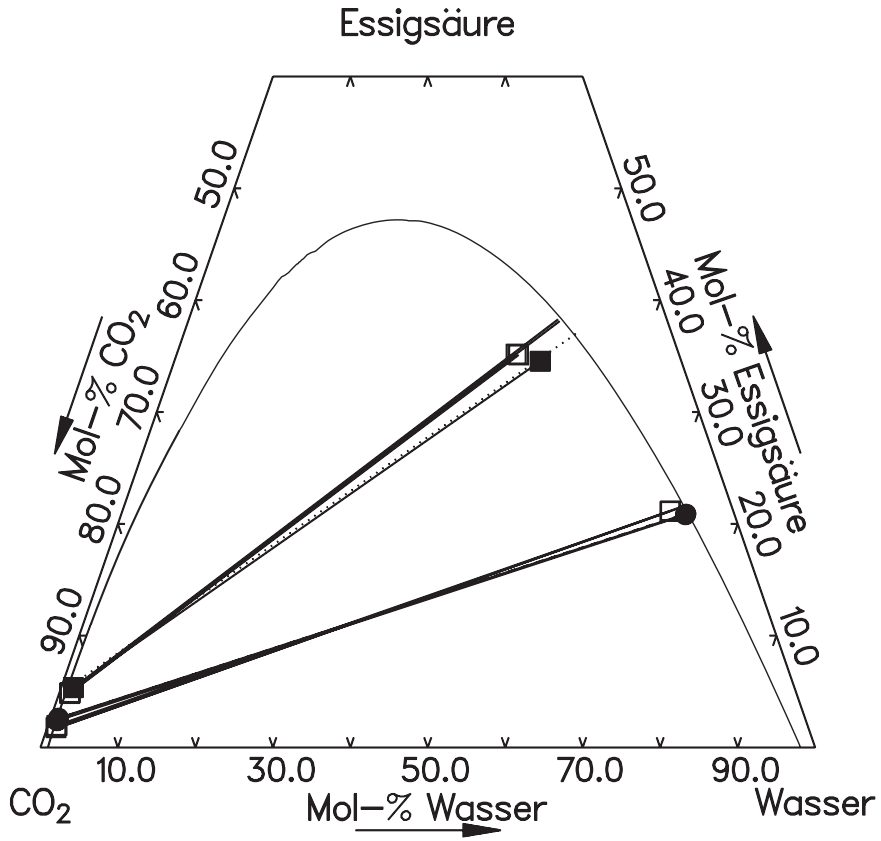

Abbildung C 56: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 14 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ m_{NaCl} = 0.3 mol/kg vorliegende Arbeit; ● m_{NaCl} = 1.0 mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage m_{NaCl} = 0.3 mol/kg; --- Vorhersage m_{NaCl} = 1.0 mol/kg

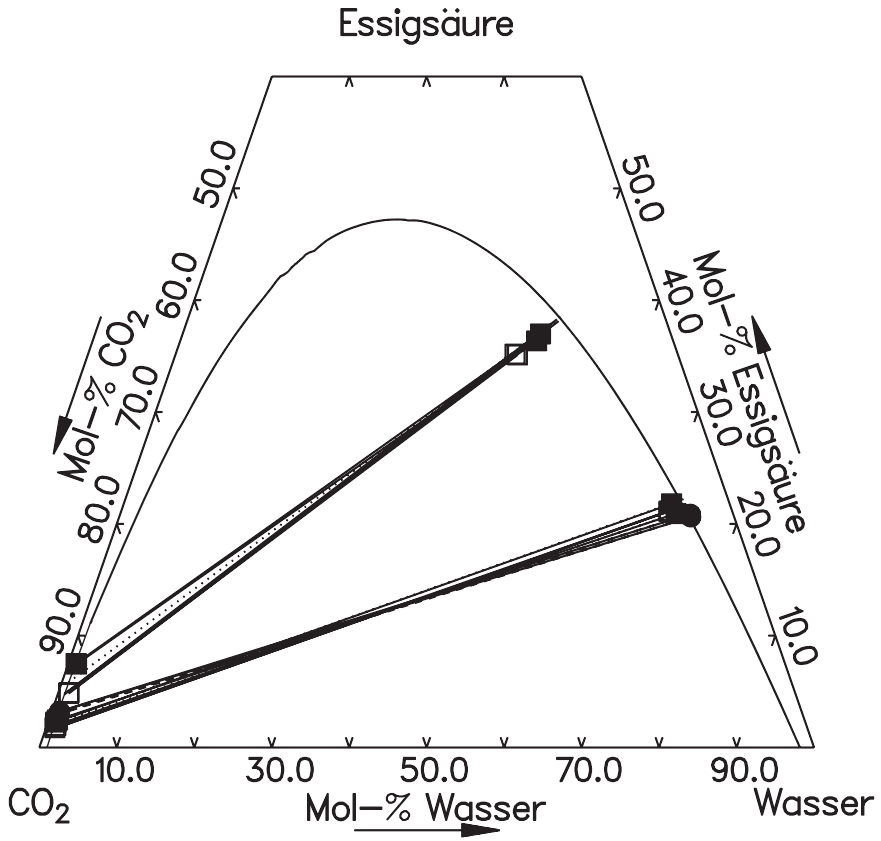

Abbildung C 57: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 14 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13]; ■ m_{NaCl} = 0.5 mol/kg vorliegende Arbeit; ● m_{NaCl} = 1.5 mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage m_{NaCl} = 0.5 mol/kg; --- Vorhersage m_{NaCl} = 1.5 mol/kg

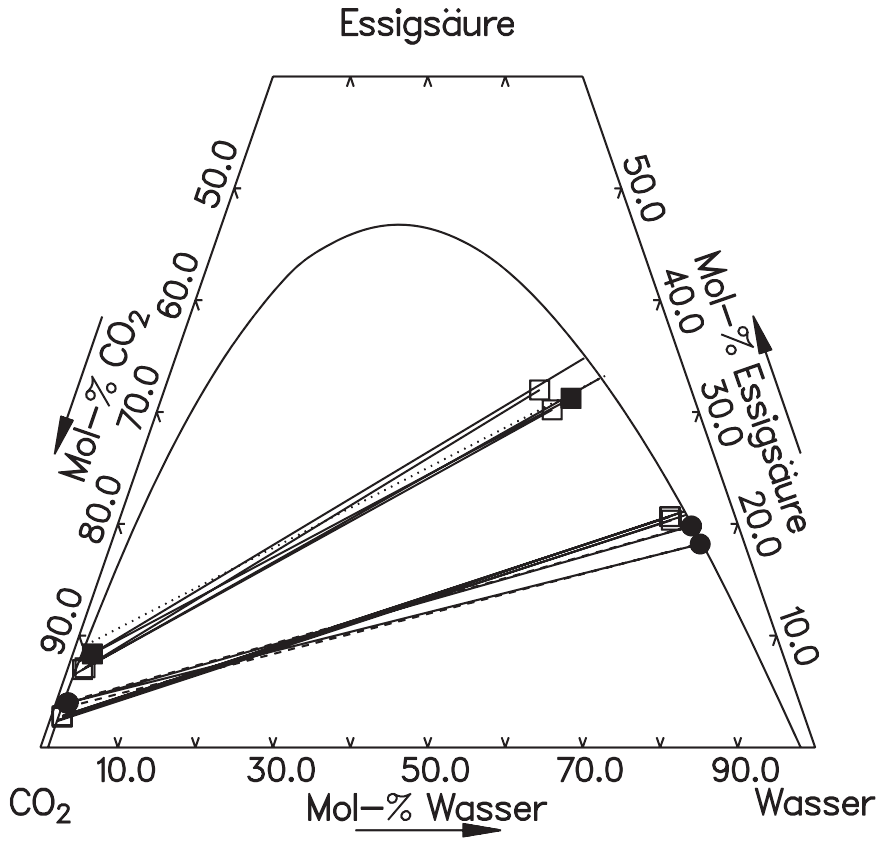

Abbildung C 58: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 16 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.3$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaCl} = 1.0$ mol/kg

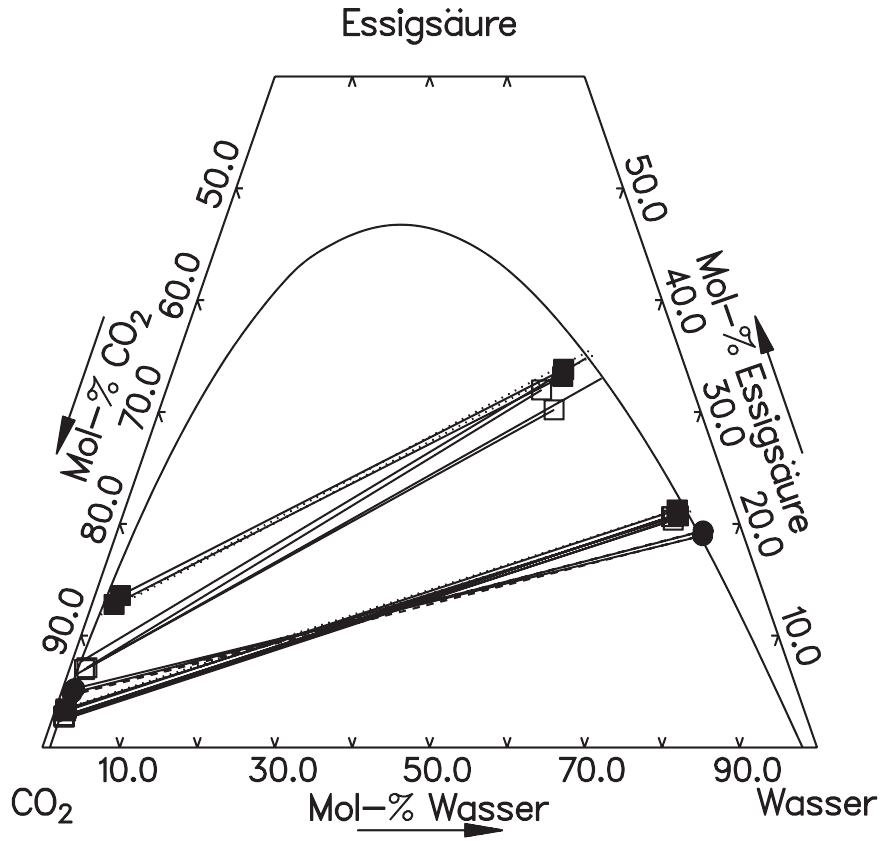

Abbildung C 59: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid bei 353 K und 16 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaCl}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaCl} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaCl} = 0.5$ mol/kg; --- Vorhersage m_{NaCl} =1.5 mol/kg

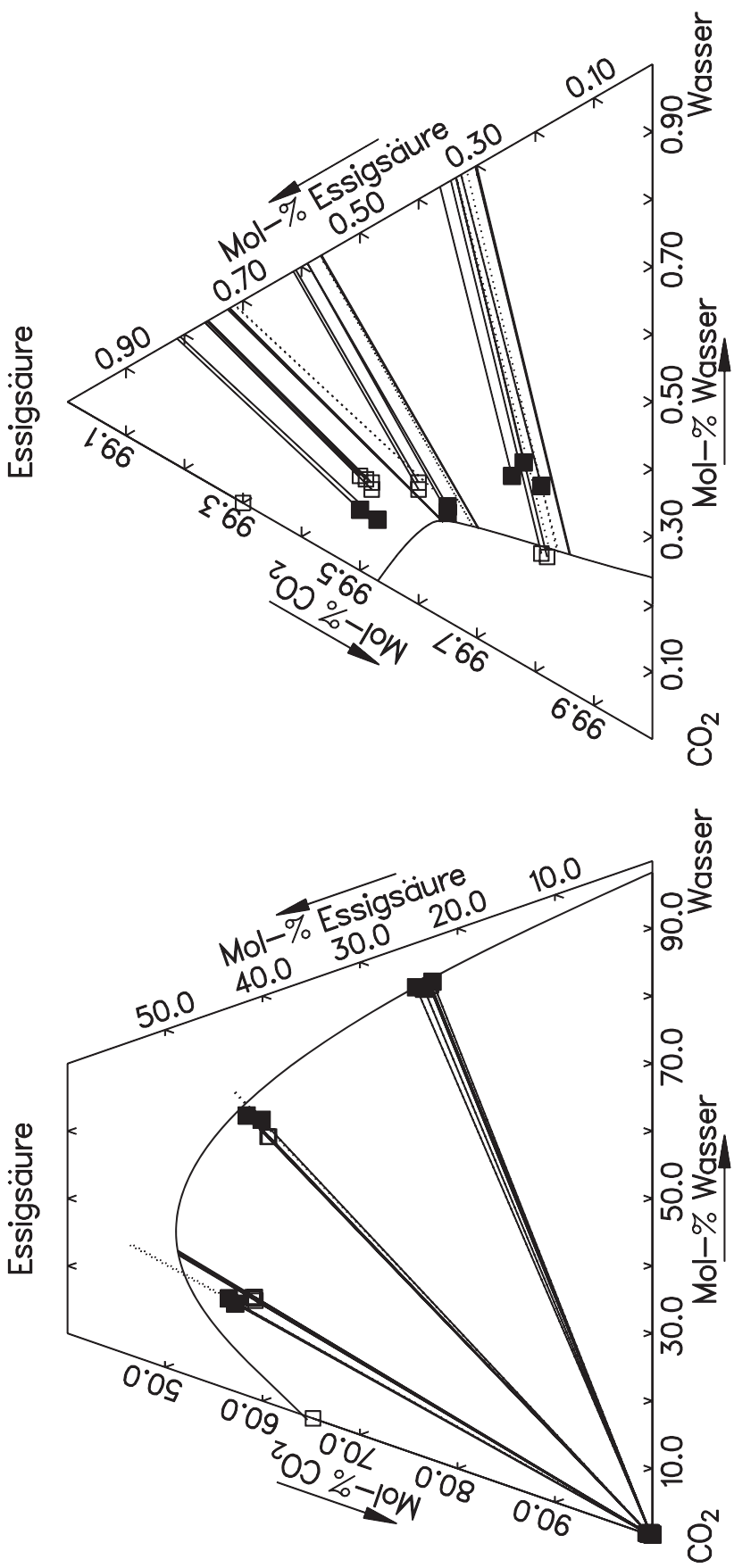

Abbildung C 60: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 313 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

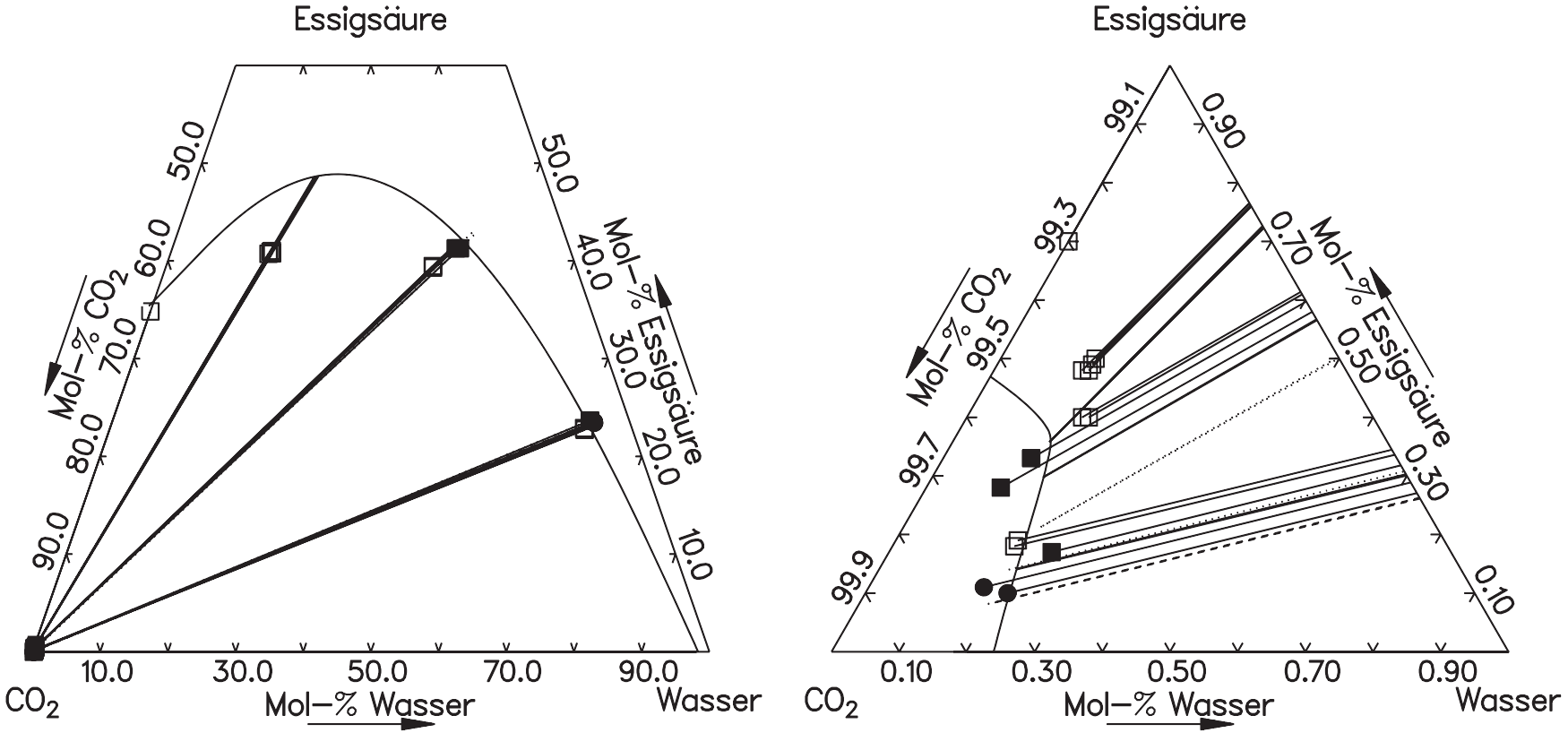

Abbildung C 61: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 313 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

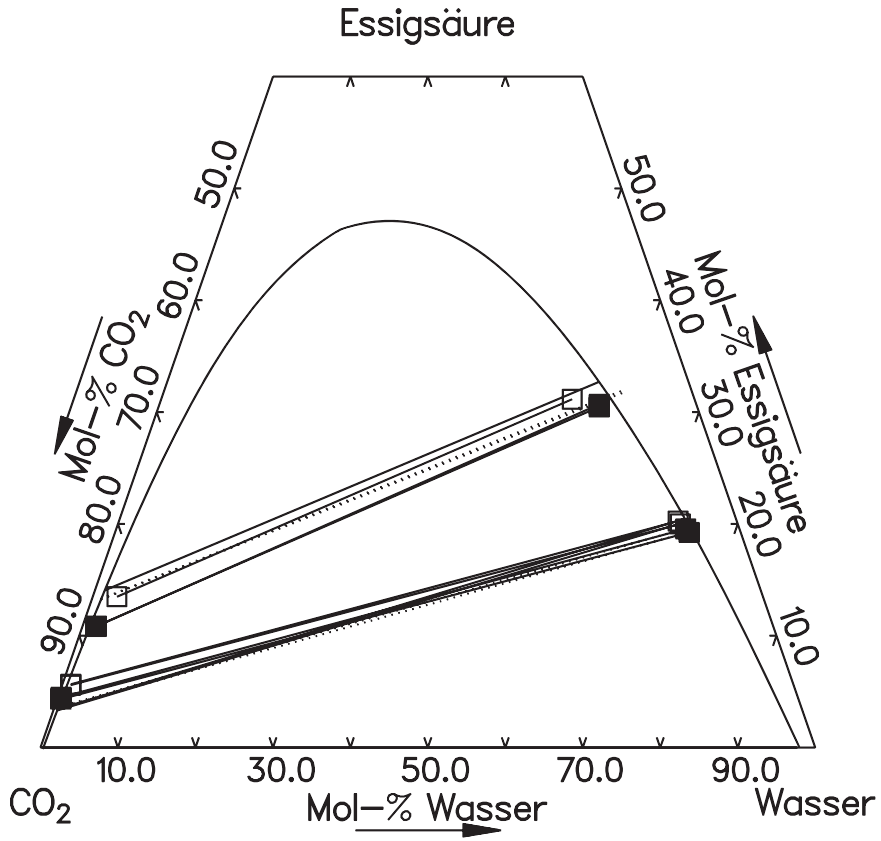

Abbildung C 62: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 313 K und 9 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

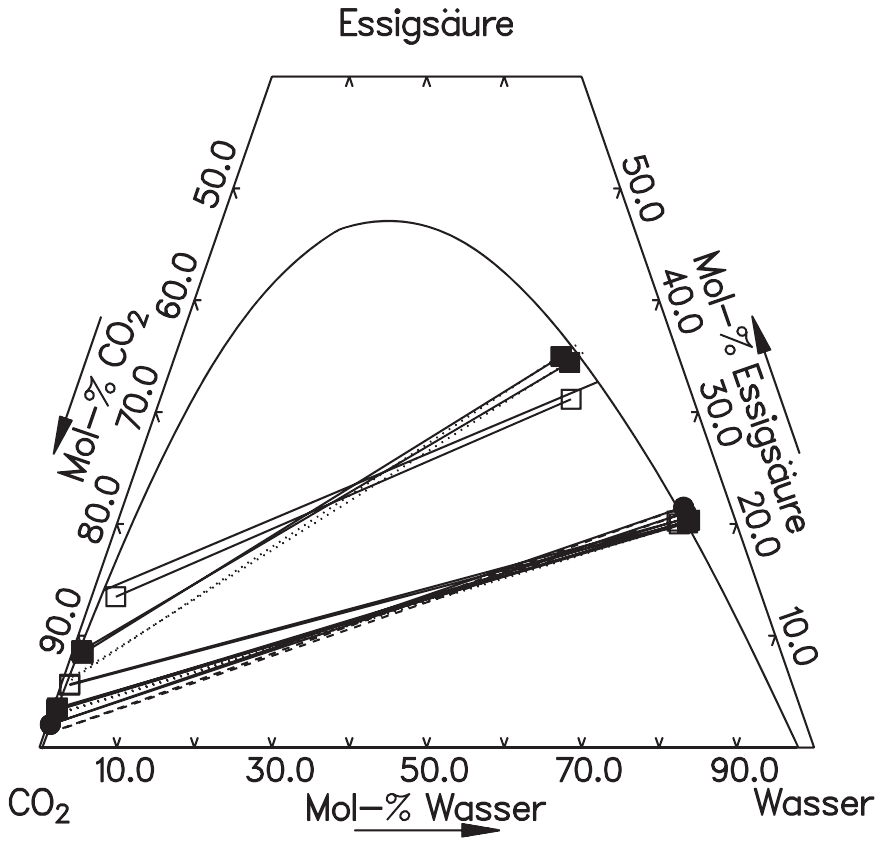

Abbildung C 63: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 313 K und 9 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

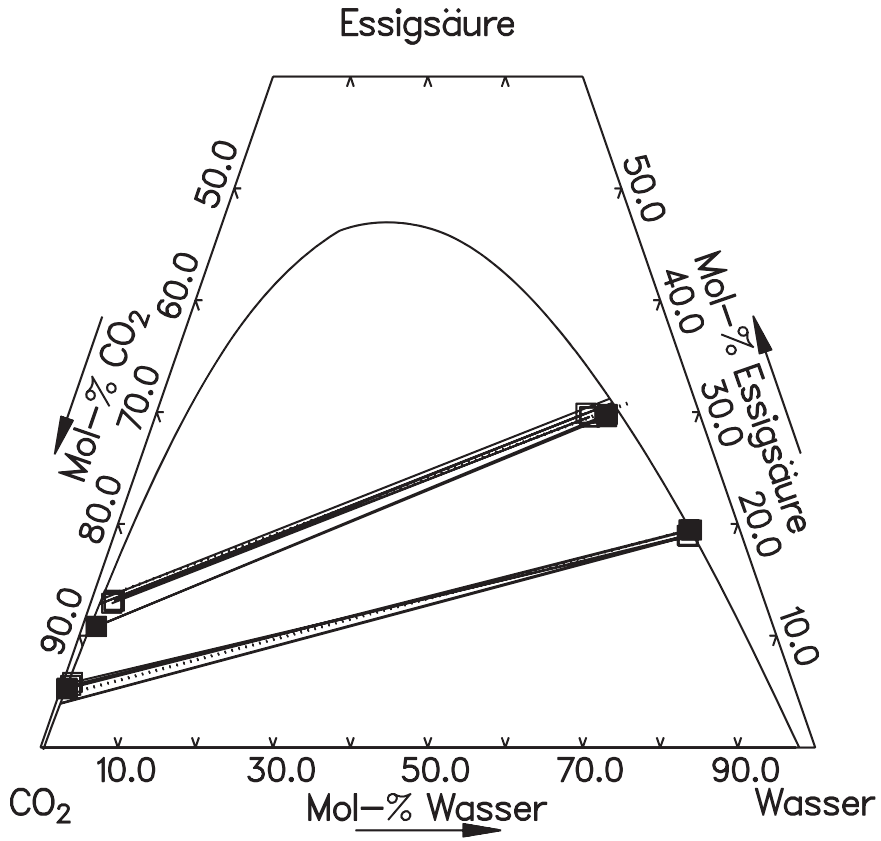

Abbildung C 64: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 313 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

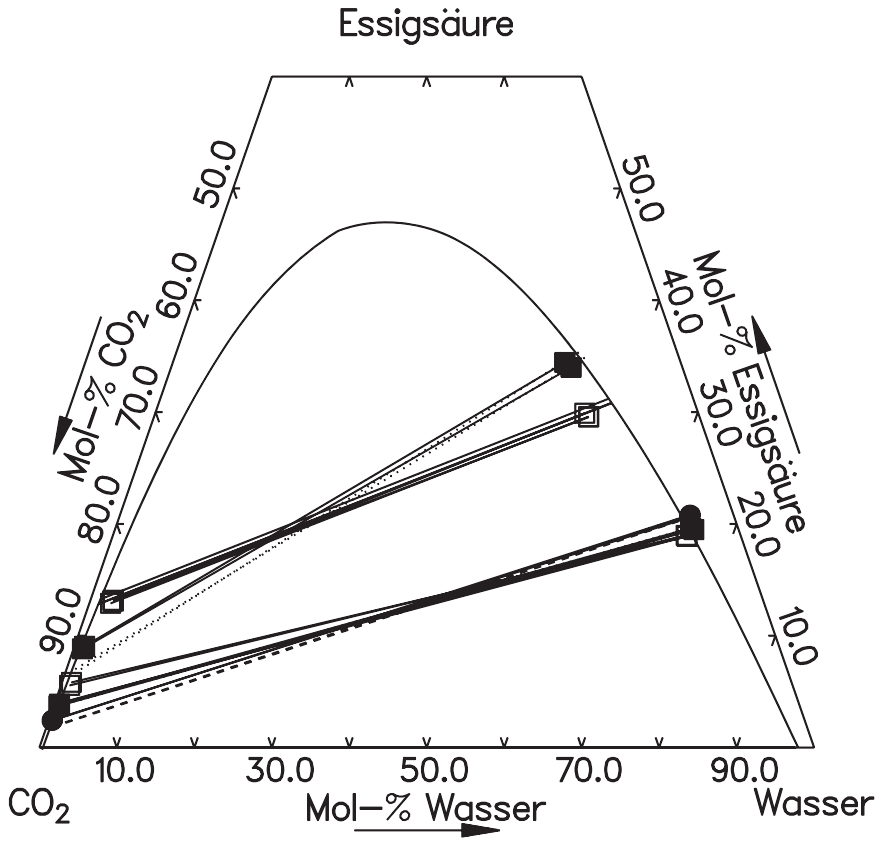

Abbildung C 65: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 313 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

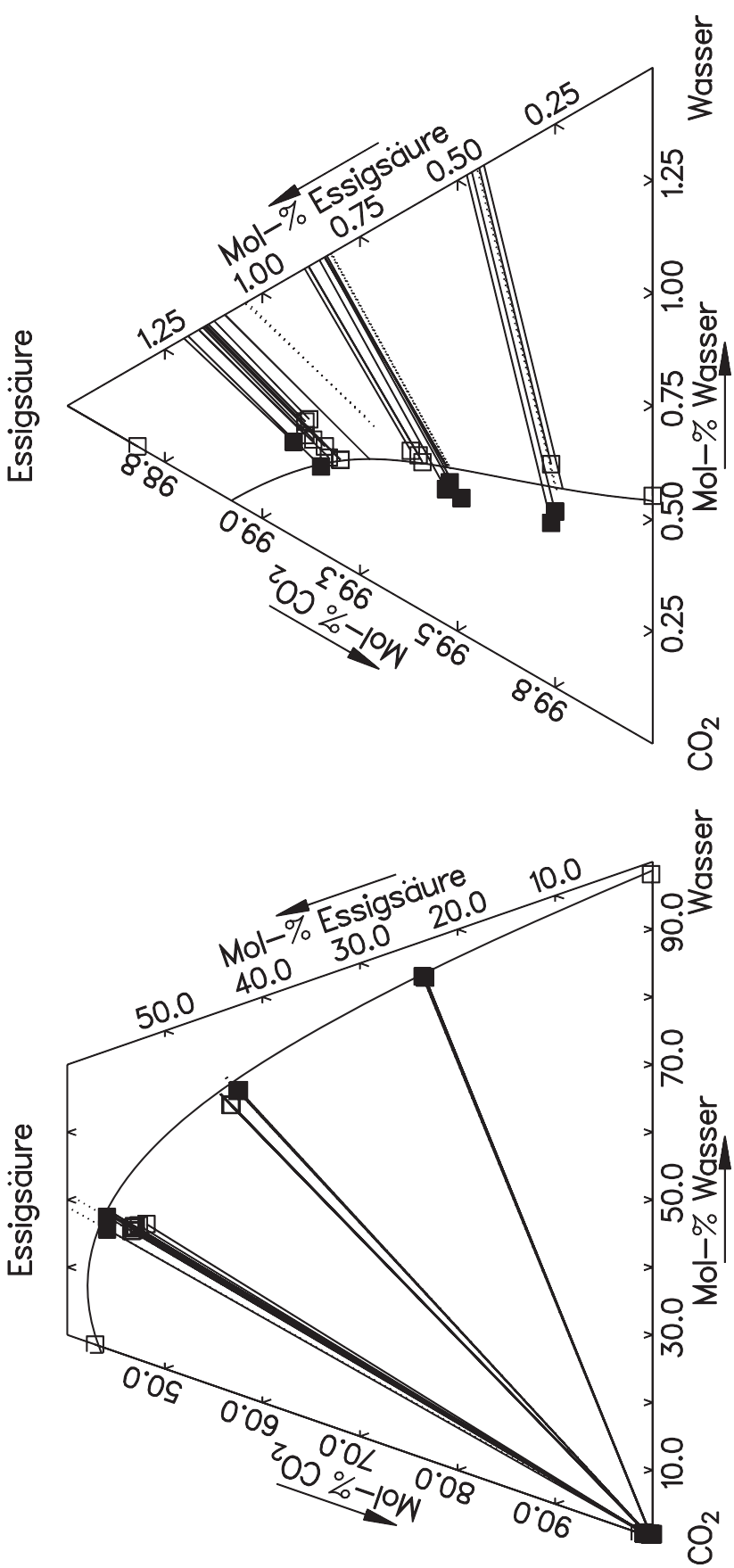

Abbildung C 66: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

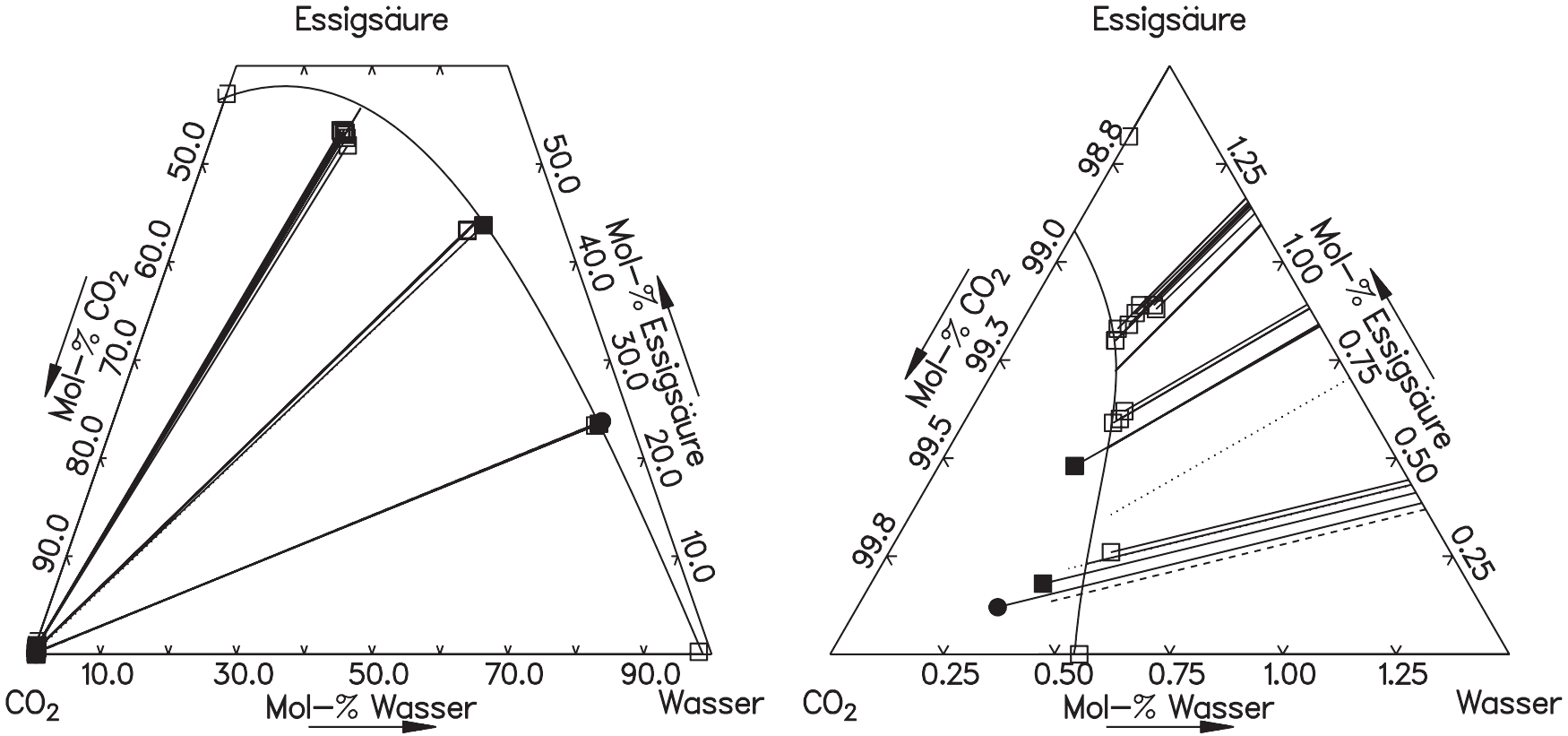

Abbildung C 67: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

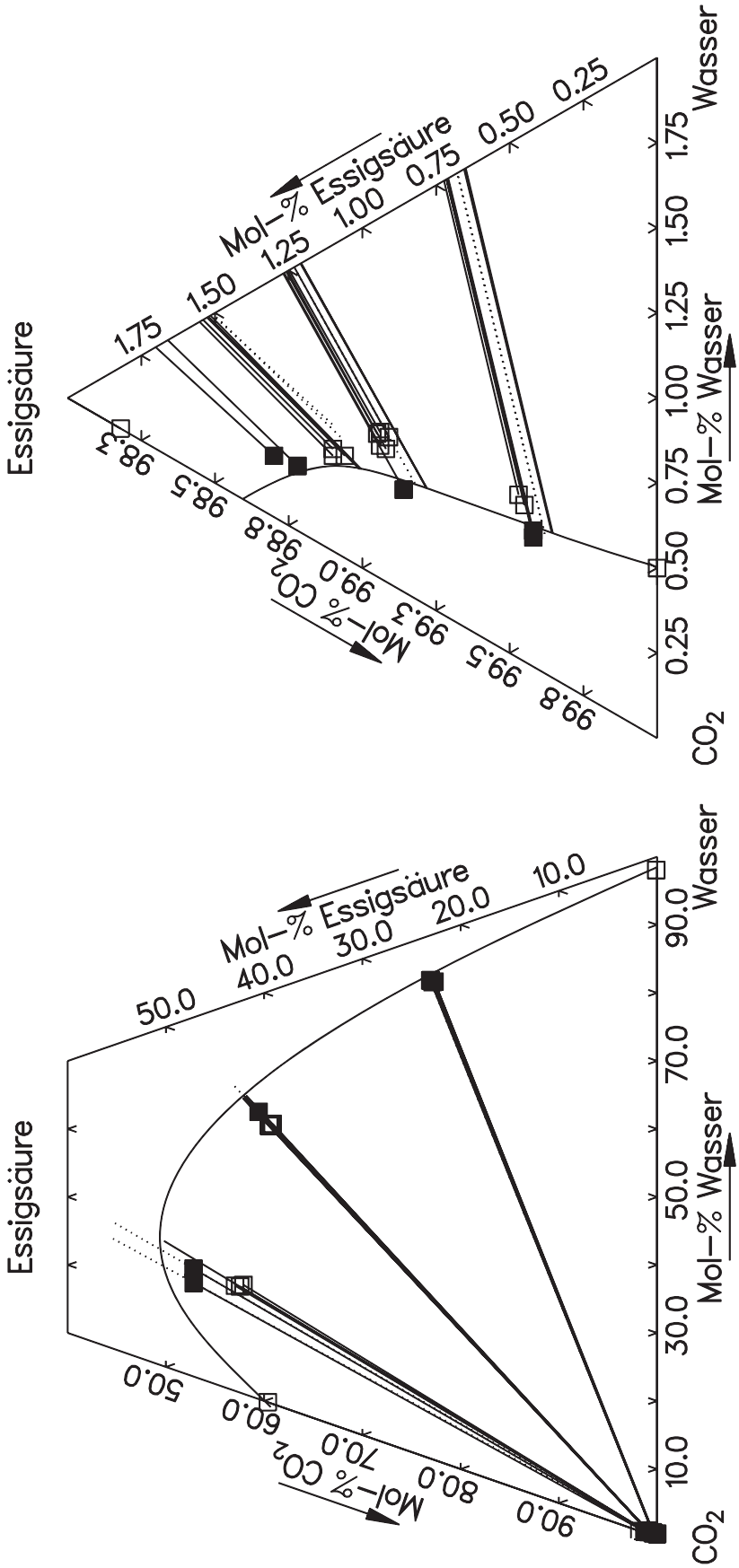

Abbildung C 68: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 8 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

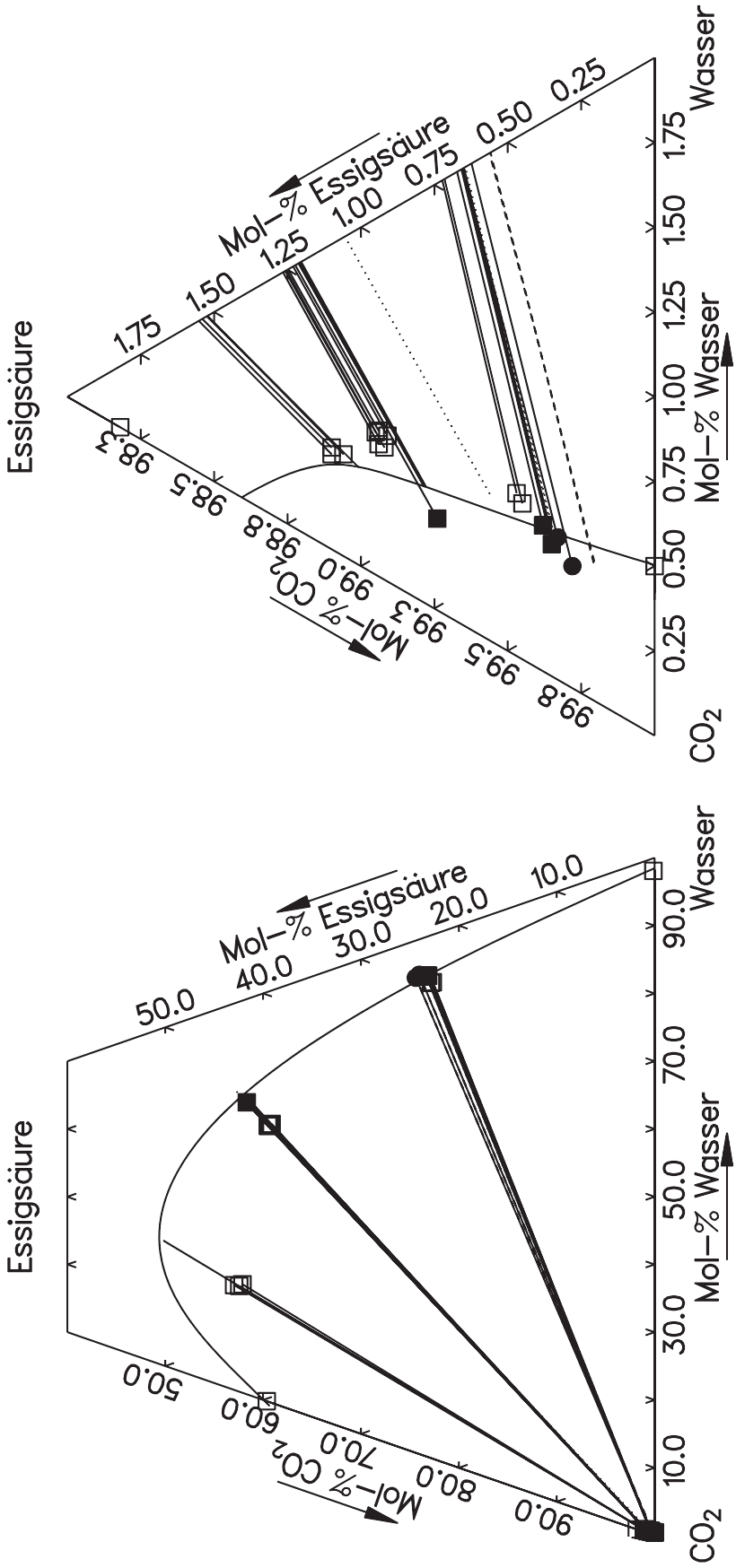

Abbildung C 69: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 8 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; **---** Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

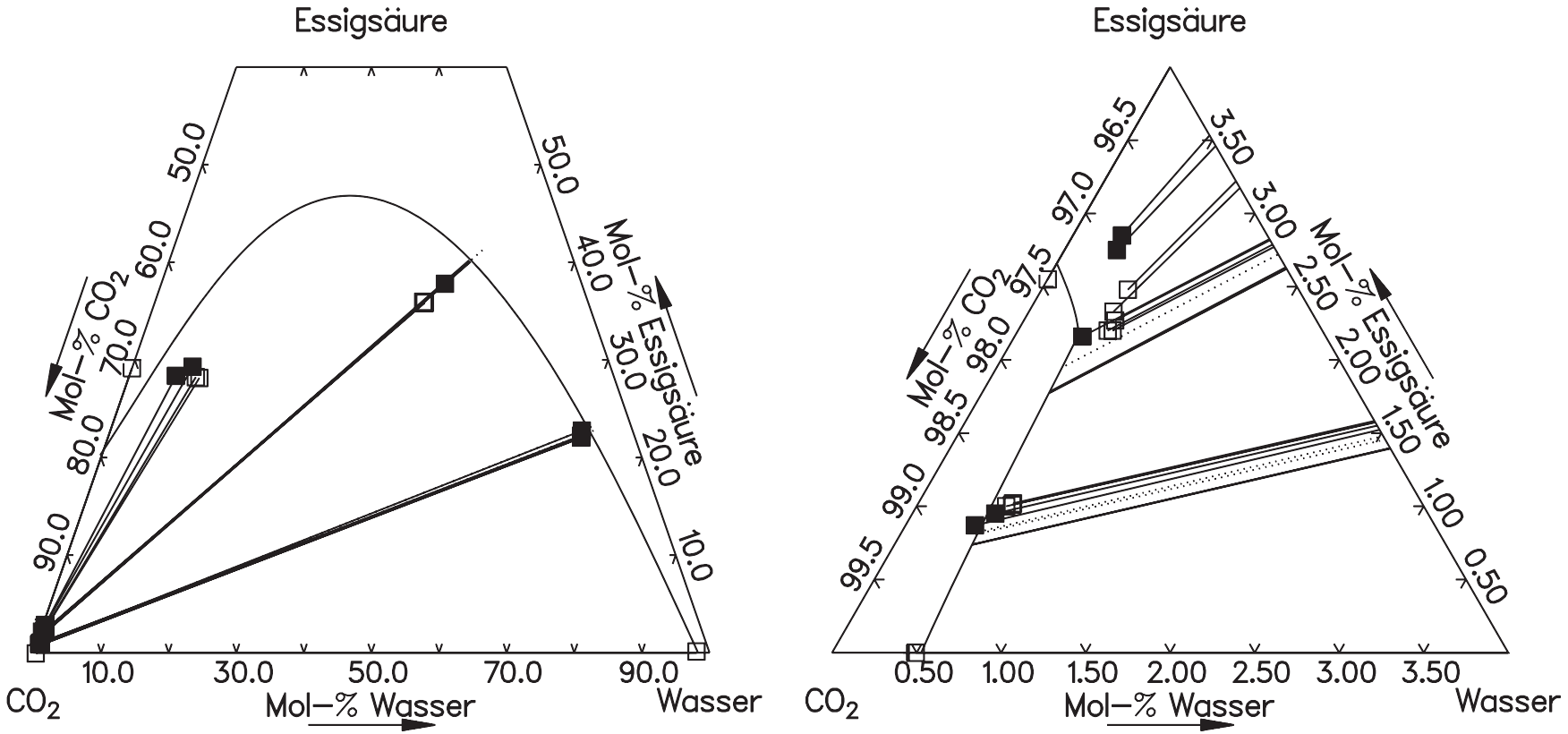

Abbildung C 70: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

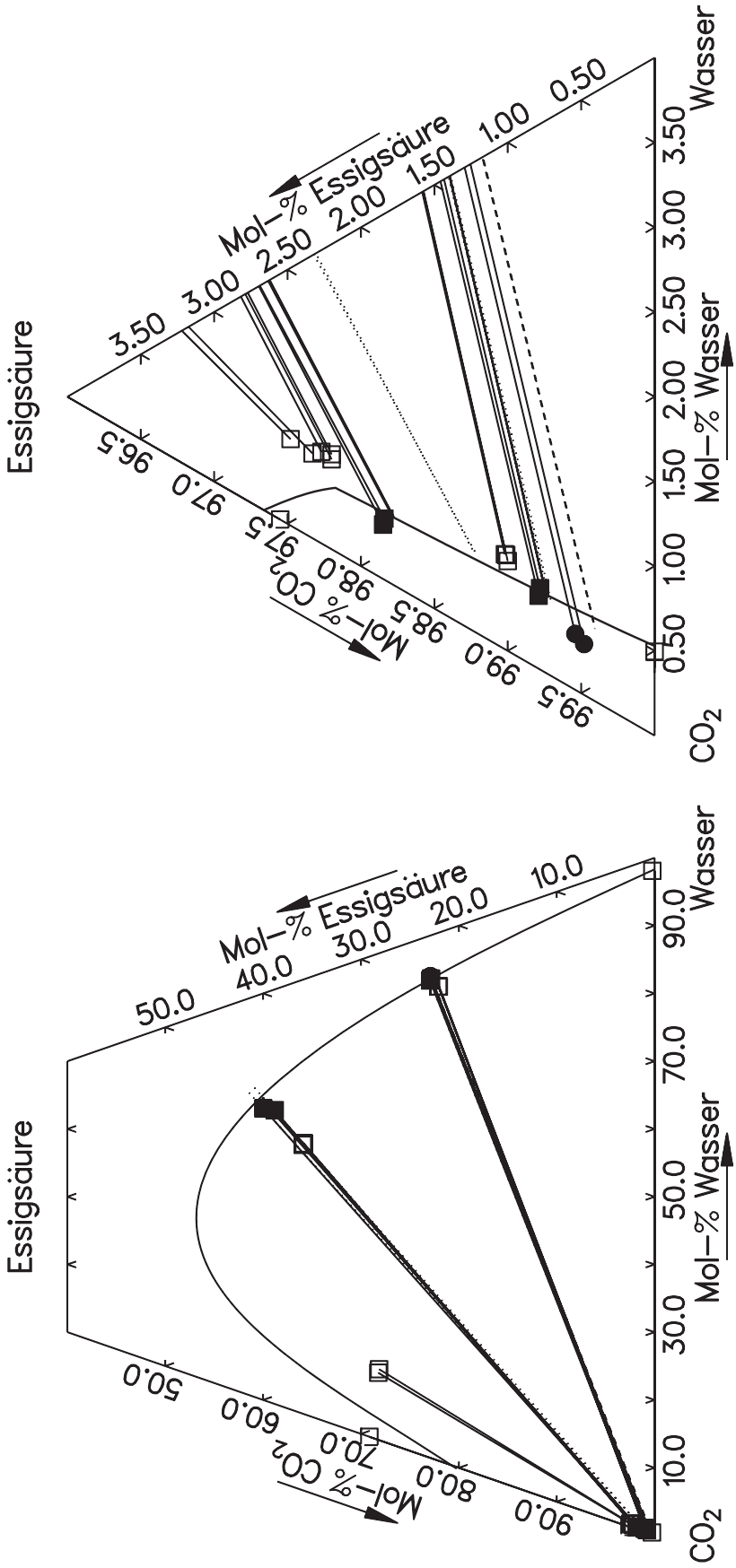

Abbildung C 71: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; **---** Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

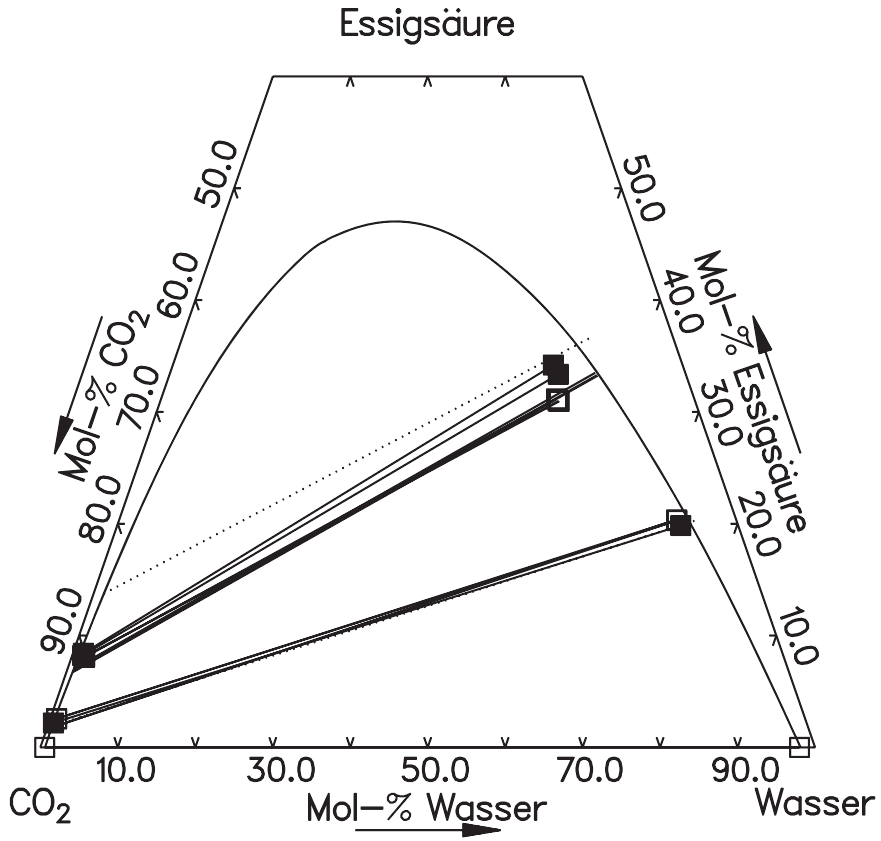

Abbildung C 72: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

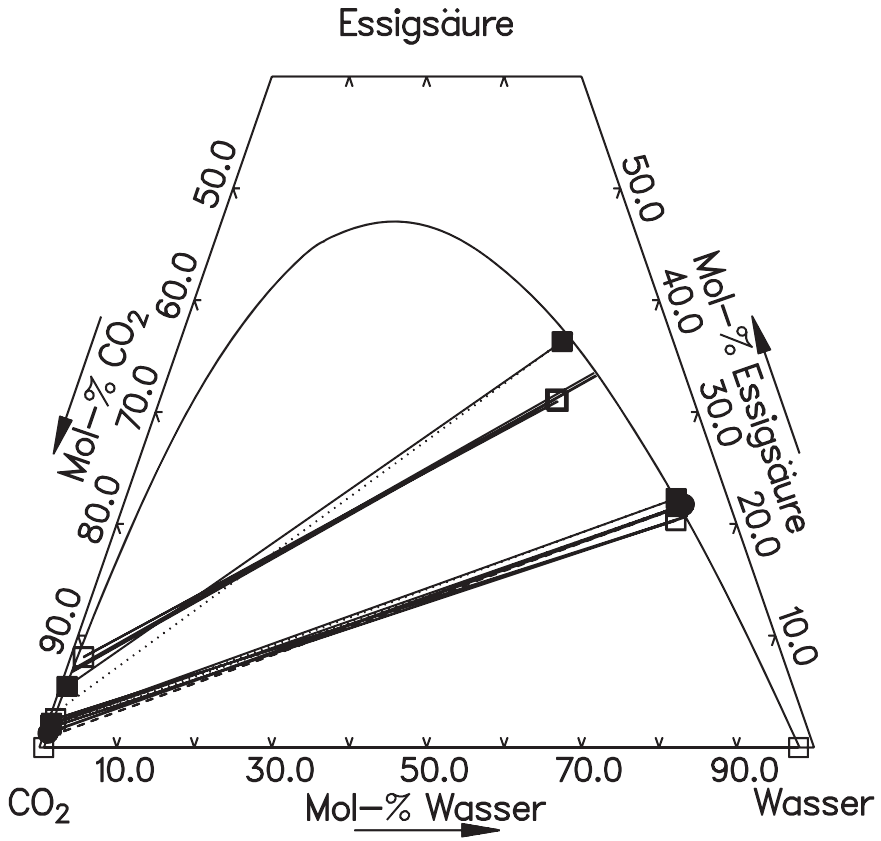

Abbildung C 73: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

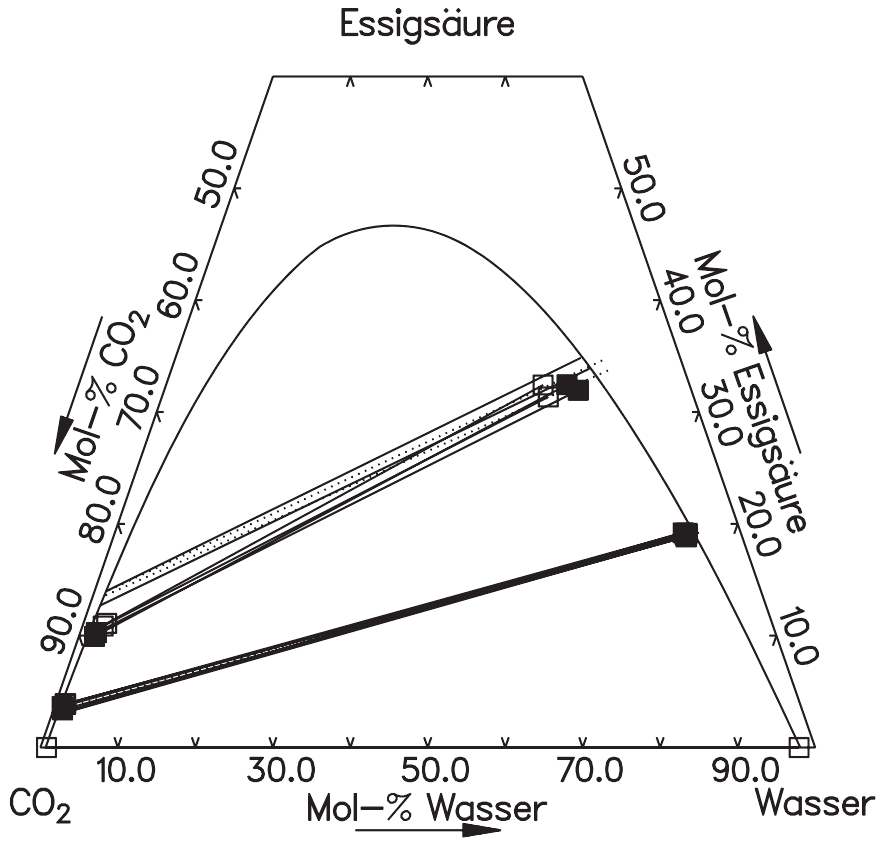

Abbildung C 74: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 14 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

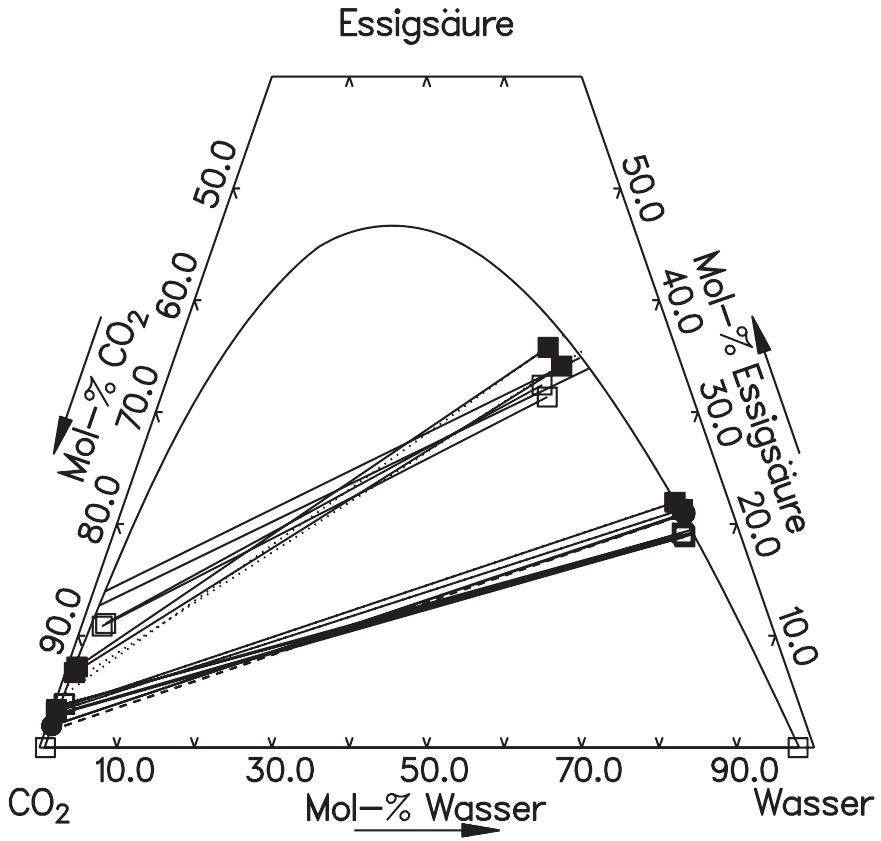

Abbildung C 75: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 14 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

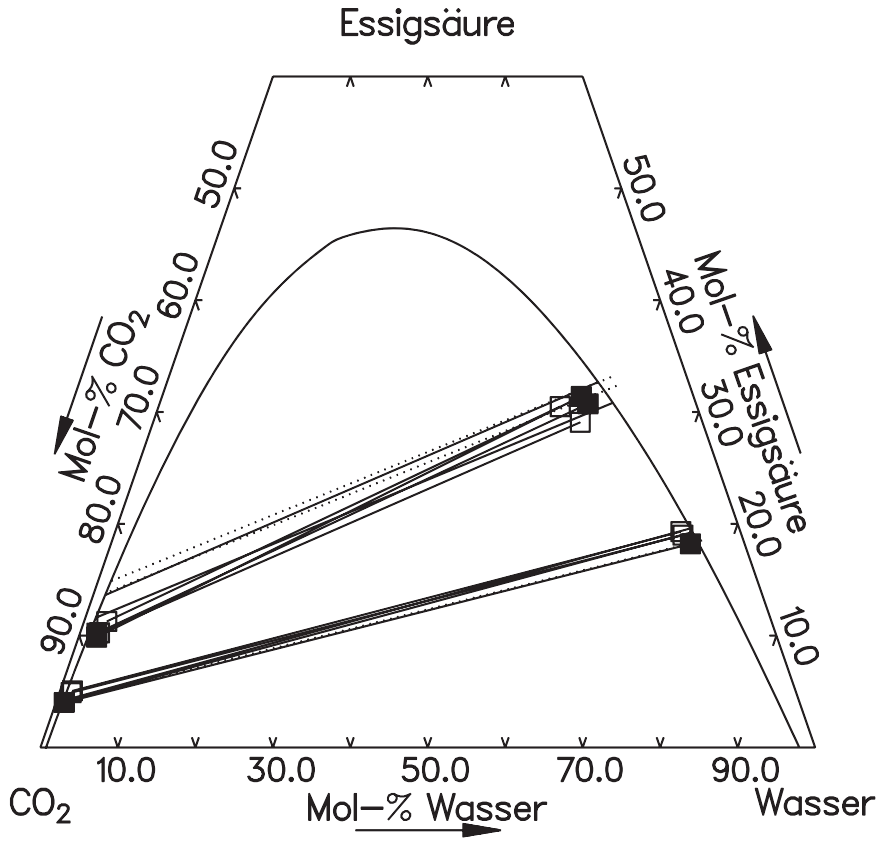

Abbildung C 76: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 16 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

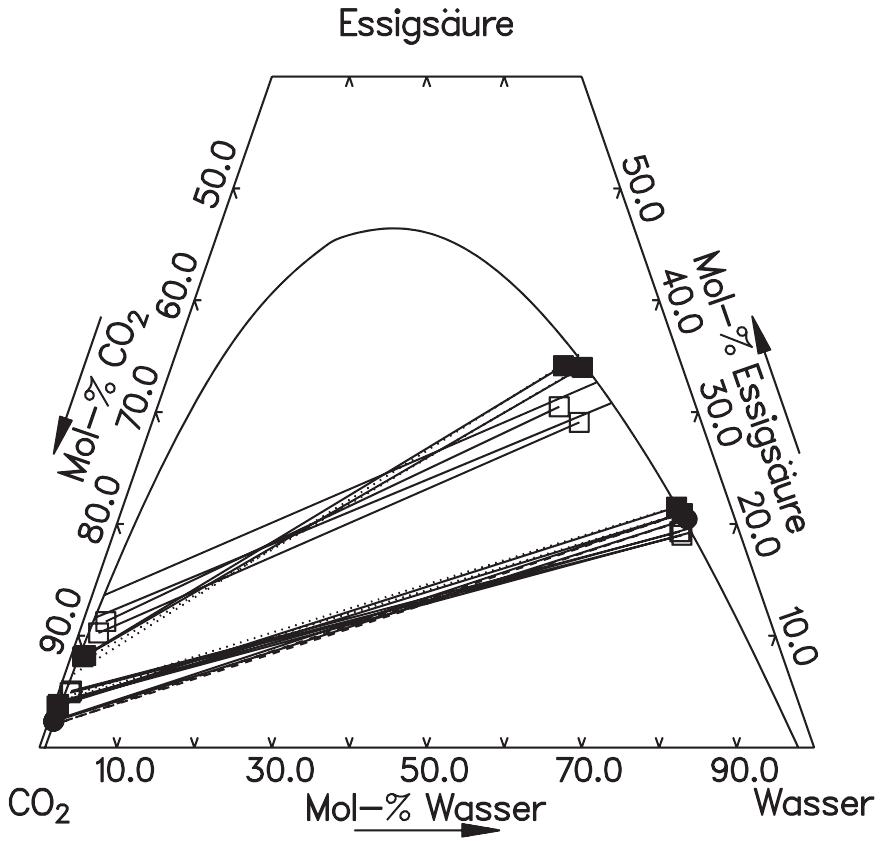

Abbildung C 77: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 333 K und 16 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

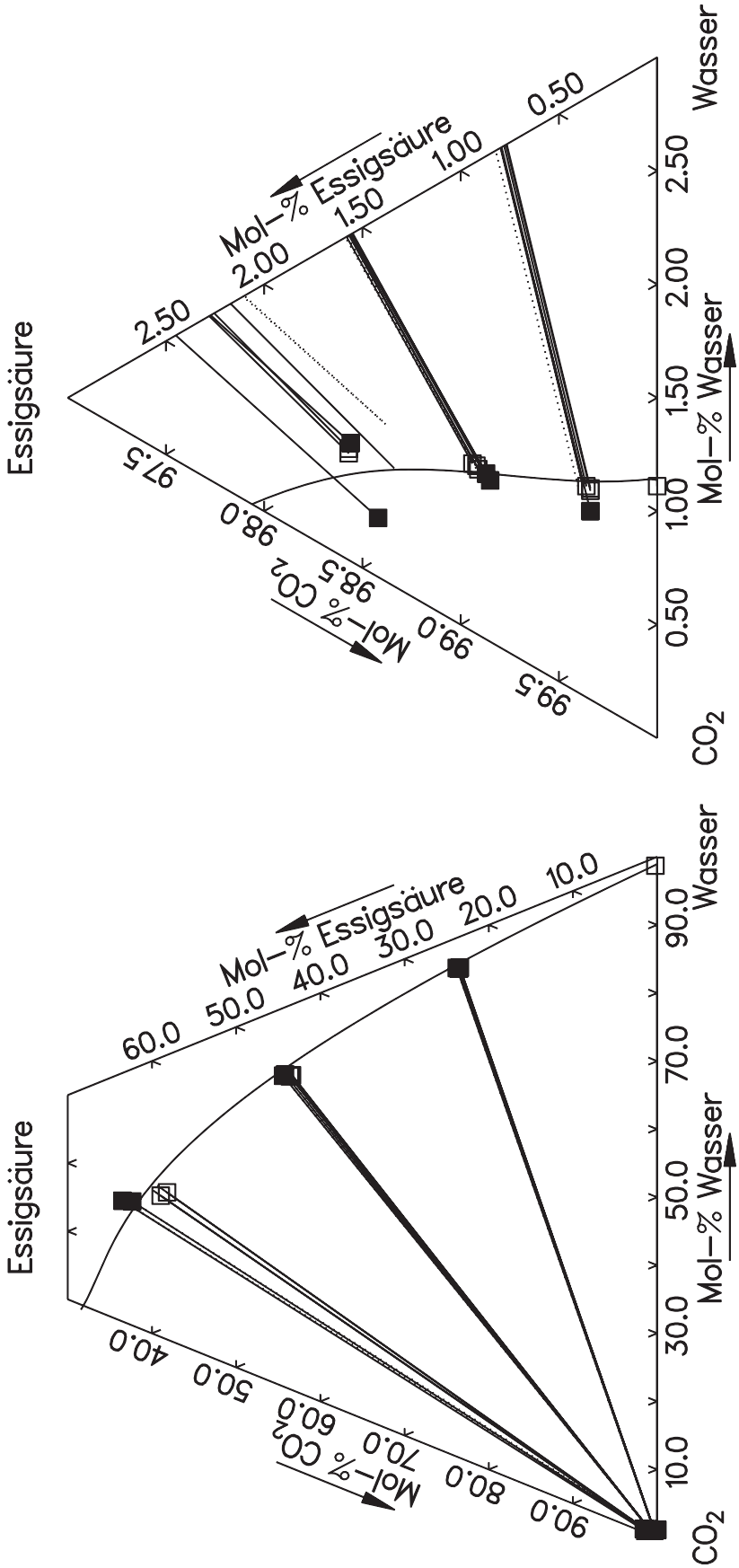

Abbildung C 78: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

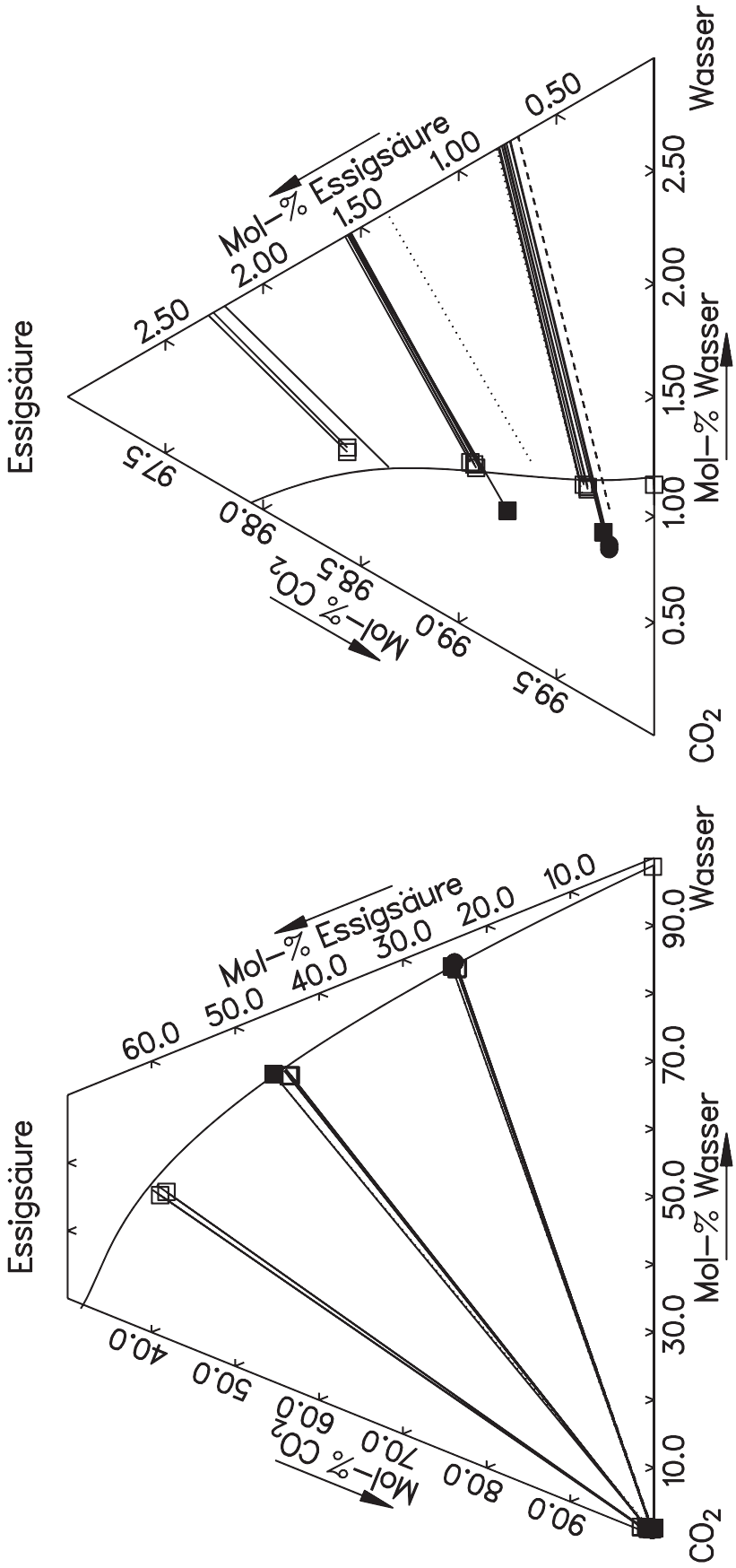

Abbildung C 79: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 6 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; **---** Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

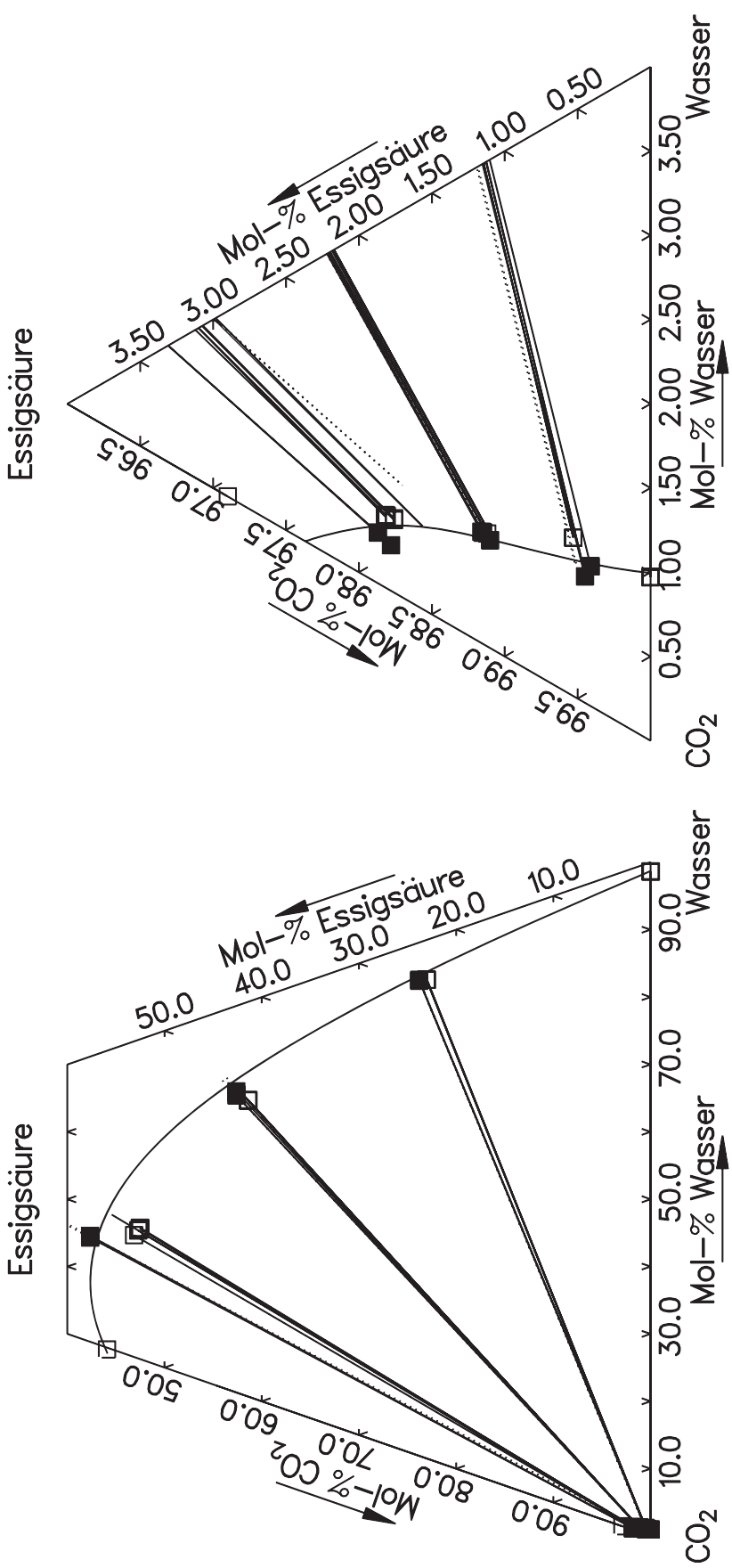

Abbildung C 80: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 8 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

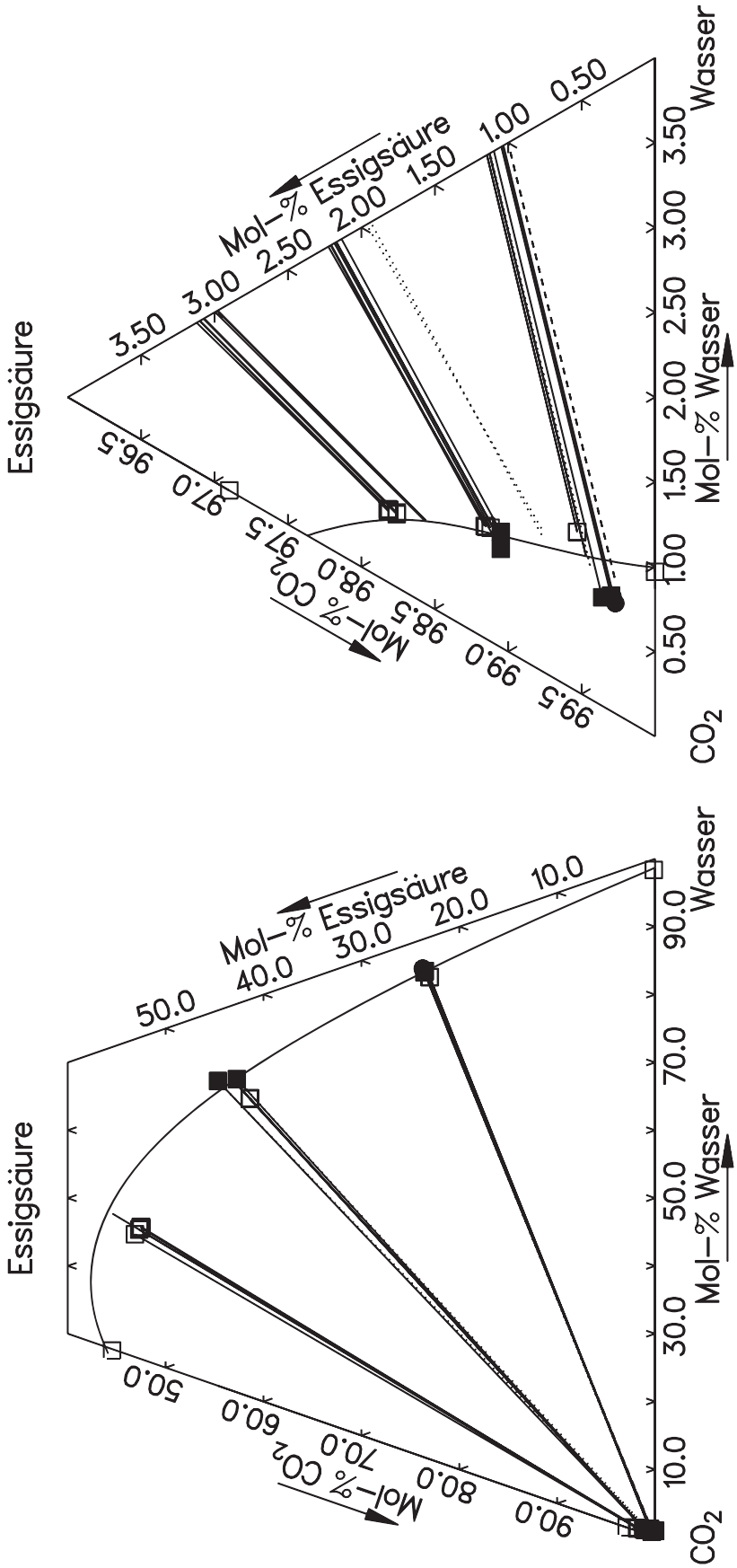

Abbildung C 81: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 8 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; **---** Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

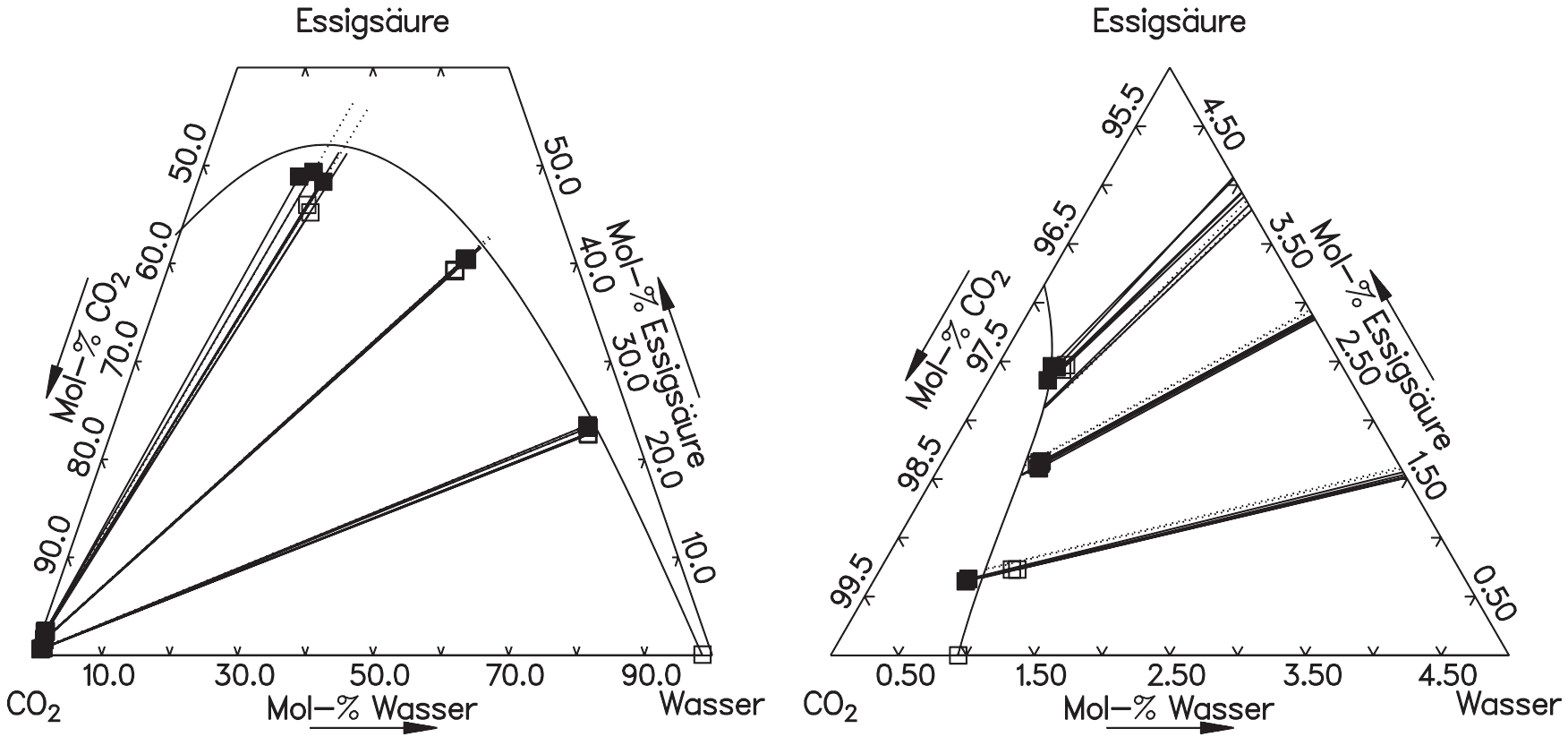

Abbildung C 82: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

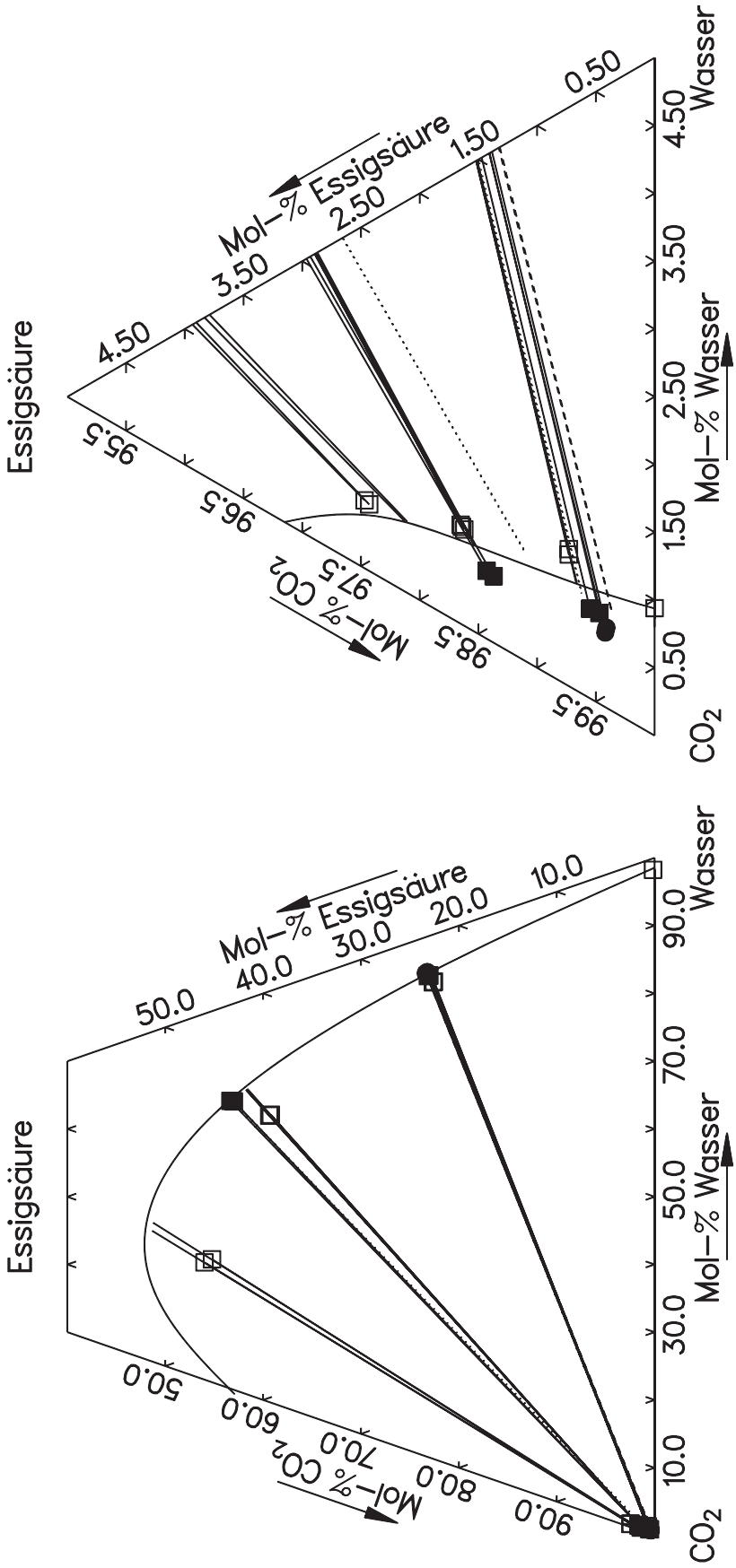

Abbildung C 83: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 10 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; **---** Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg; ····· Vorhersage salzfrei;

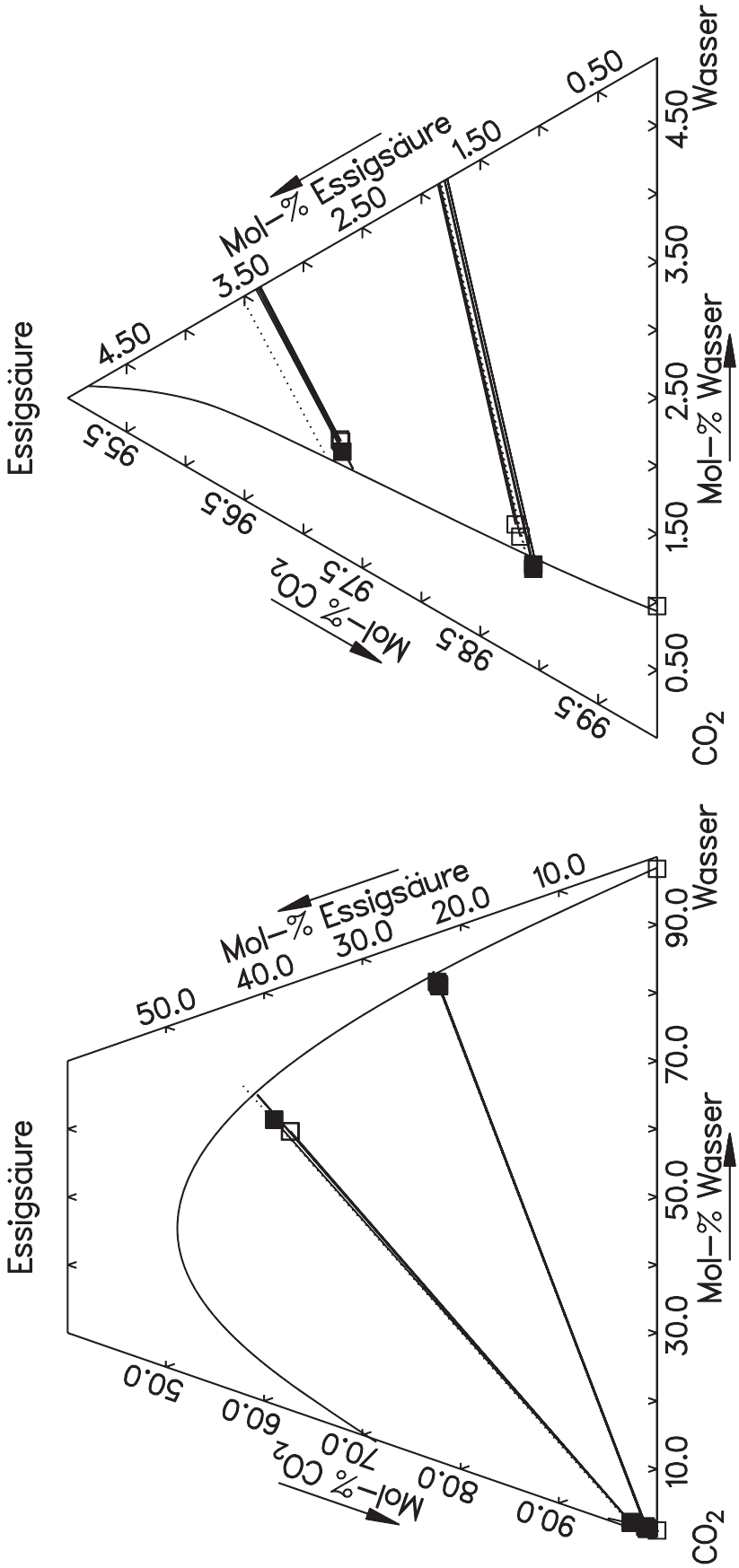

Abbildung C 84: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

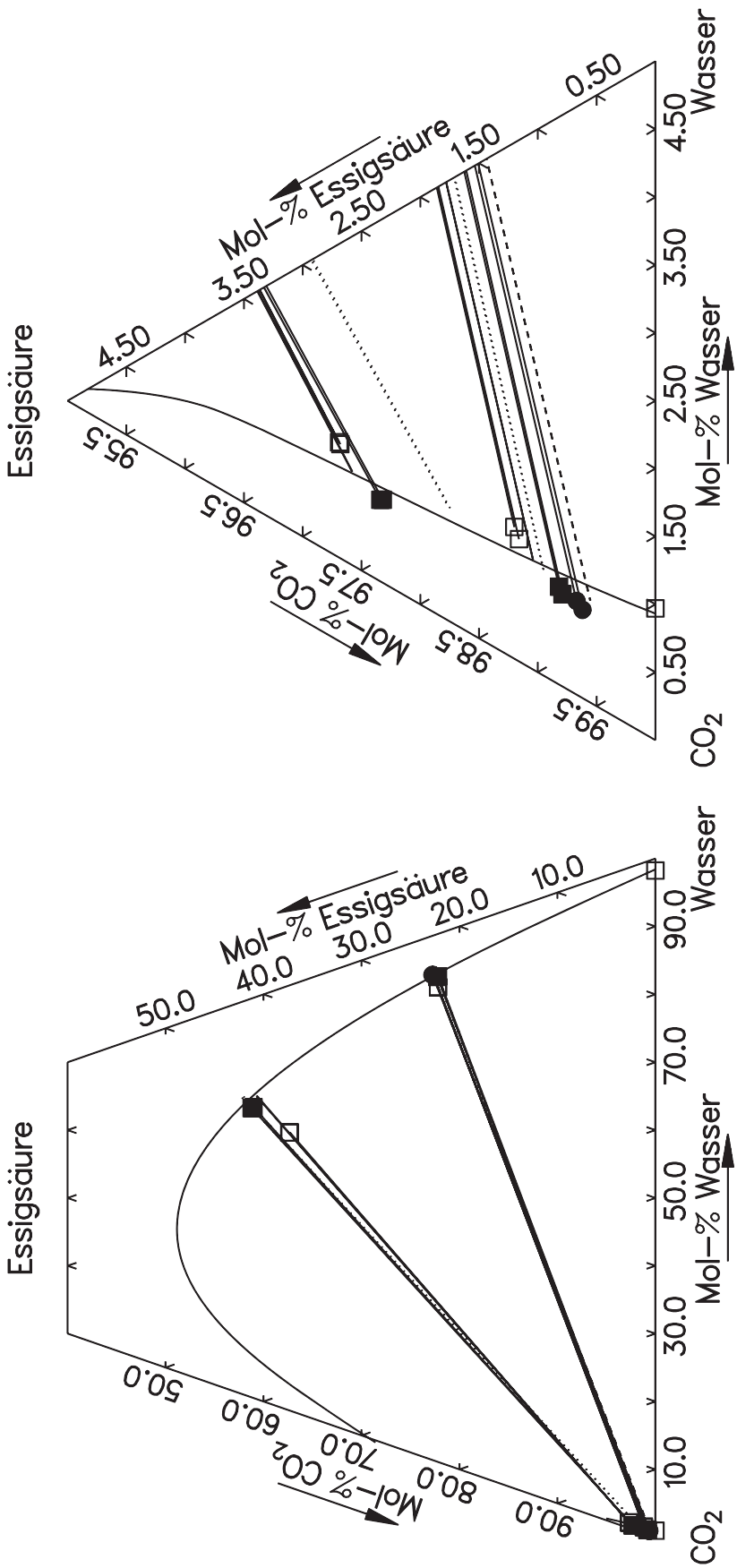

Abbildung C 85: Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 12 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

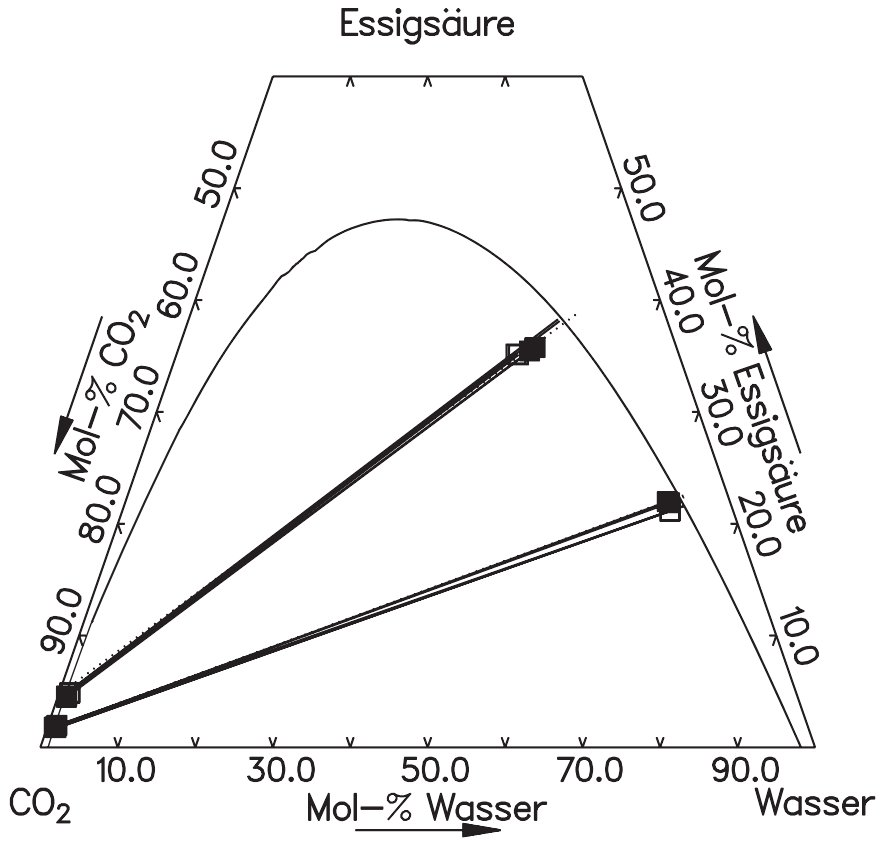

Abbildung C 86: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 14 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

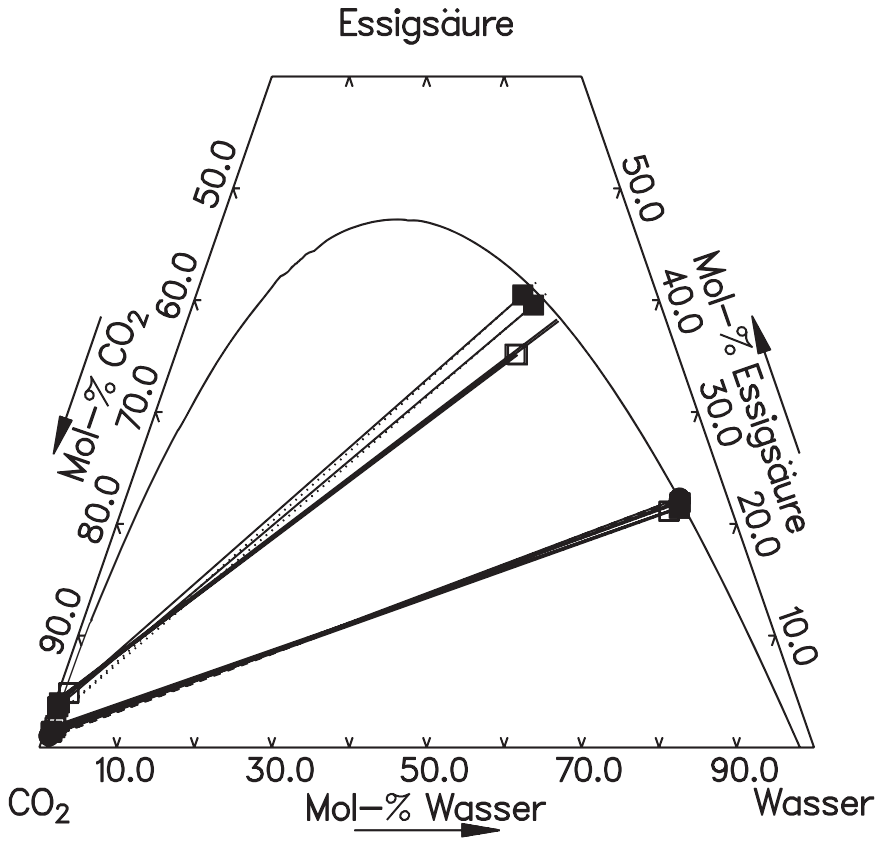

Abbildung C 87: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 14 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13]; ■ $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg vorliegende Arbeit; ● $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; ····· Vorhersage $m_{NaAc} = 1.5$ mol/kg; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 3.0$ mol/kg

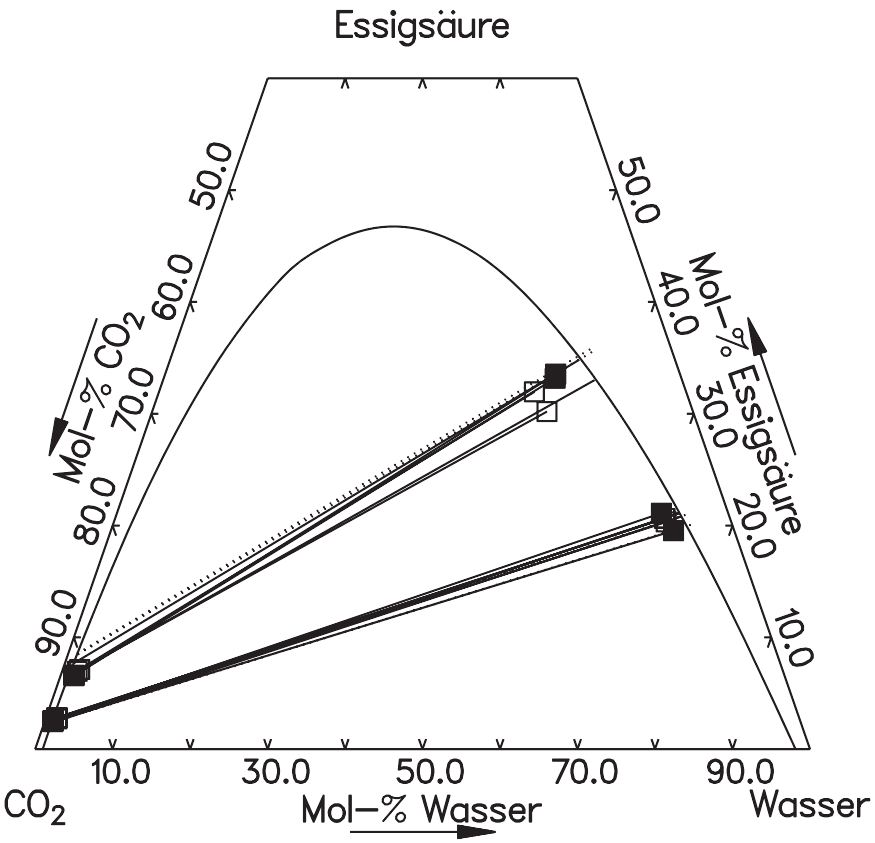

Abbildung C 88: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat bei 353 K und 16 MPa (Vorgabe von Temperatur, Druck, x_{HAc}/x_{H_2O} und m_{NaAc}): □ salzfrei [13] bzw. vorliegende Arbeit; ■ $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg [13] bzw. vorliegende Arbeit; —— Vorhersage salzfrei; --- Vorhersage $m_{NaAc} = 0.5$ mol/kg

D Experimentelle Ergebnisse

D.1 Phasengleichgewichtsmessungen ermittelt mit der statischen Apparatur

Tabelle D 1: Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht für das System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 313 K

T	p	Pha.	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{HAc}	ρ
K	MPa		mol / mol			kg/dm^3
313.15	10.644	V	0.942 ± 0.009	0.013 ± 0.002	0.046 ± 0.007	717 ± 2
		L	0.065 ± 0.006	0.808 ± 0.015	0.127 ± 0.010	1042 ± 2
313.16	10.653	V	0.928 ± 0.008	0.005 ± 0.001	0.067 ± 0.007	788 ± 2
		L	0.127 ± 0.009	0.617 ± 0.023	0.256 ± 0.015	1054 ± 2
313.15	10.590	V	0.820 ± 0.018	0.012 ± 0.002	0.168 ± 0.016	899 ± 2
		L	0.255 ± 0.016	0.379 ± 0.036	0.367 ± 0.020	1047 ± 2
313.15	10.646	V	0.951 ± 0.007	0.011 ± 0.002	0.038 ± 0.005	715 ± 2
		L	0.058 ± 0.005	0.818 ± 0.012	0.122 ± 0.008	1042 ± 2
313.16	15.636	V	0.980 ± 0.002	0.002 ± 0.001	0.018 ± 0.002	822 ± 2
		L	0.060 ± 0.010	0.826 ± 0.018	0.114 ± 0.009	1043 ± 2
313.16	15.632	V	0.949 ± 0.006	0.004 ± 0.001	0.047 ± 0.005	859 ± 2
		L	0.112 ± 0.011	0.661 ± 0.027	0.228 ± 0.017	1056 ± 2
313.17	15.589	V	0.842 ± 0.019	0.014 ± 0.003	0.144 ± 0.017	949 ± 2
		L	0.271 ± 0.018	0.354 ± 0.012	0.375 ± 0.026	1048 ± 2
313.22	20.611	V	0.965 ± 0.004	0.005 ± 0.001	0.031 ± 0.003	869 ± 2
		L	0.036 ± 0.003	0.879 ± 0.008	0.086 ± 0.006	1040 ± 2
313.22	20.569	V	0.951 ± 0.005	0.005 ± 0.001	0.045 ± 0.004	871 ± 2
		L	0.043 ± 0.003	0.852 ± 0.010	0.105 ± 0.007	1045 ± 2
313.22	20.635	V	0.876 ± 0.012	0.011 ± 0.002	0.113 ± 0.010	905 ± 2
		L	0.099 ± 0.008	0.699 ± 0.018	0.202 ± 0.011	1060 ± 2
313.24	20.327	V	0.812 ± 0.019	0.022 ± 0.004	0.166 ± 0.015	939 ± 2
		L	0.168 ± 0.013	0.542 ± 0.032	0.290 ± 0.020	1061 ± 2

Tabelle D 1: (Fortsetzung)

T	p	Pha.	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{HAc}	ρ
K	MPa		mol / mol			kg/dm^3
313.23	20.573	V	0.783 ± 0.022	0.029 ± 0.005	0.189 ± 0.017	970 ± 2
		L	0.234 ± 0.016	0.449 ± 0.033	0.318 ± 0.018	1008 ± 2
313.14	25.585	V	0.933 ± 0.007	0.005 ± 0.001	0.063 ± 0.006	926 ± 2
		L	0.114 ± 0.011	0.685 ± 0.023	0.201 ± 0.013	1061 ± 2
313.15	25.567	V	0.965 ± 0.004	0.004 ± 0.001	0.031 ± 0.003	906 ± 2
		L	0.077 ± 0.009	0.801 ± 0.019	0.122 ± 0.010	1050 ± 2
313.13	25.559	V	0.985 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.013 ± 0.001	895 ± 2
		L	0.054 ± 0.006	0.887 ± 0.010	0.059 ± 0.005	1037 ± 2
313.21	29.377	V	0.971 ± 0.003	0.004 ± 0.001	0.025 ± 0.002	921 ± 2
		L	0.033 ± 0.004	0.900 ± 0.010	0.068 ± 0.007	–
313.23	29.375	V	0.966 ± 0.003	0.004 ± 0.001	0.030 ± 0.003	916 ± 2
		L	0.039 ± 0.003	0.879 ± 0.009	0.083 ± 0.006	1042 ± 2
313.20	29.803	V	0.933 ± 0.007	0.005 ± 0.001	0.061 ± 0.006	935 ± 2
		L	0.061 ± 0.004	0.817 ± 0.011	0.122 ± 0.007	1053 ± 2
313.21	29.760	V	0.900 ± 0.010	0.007 ± 0.001	0.093 ± 0.009	946 ± 2
		L	0.082 ± 0.010	0.745 ± 0.027	0.173 ± 0.018	1053 ± 2
313.21	29.772	V	0.847 ± 0.015	0.012 ± 0.002	0.141 ± 0.013	962 ± 3
		L	0.153 ± 0.010	0.567 ± 0.025	0.281 ± 0.016	1067 ± 2

Tabelle D 2: Dampf-Flüssigkeits- bzw. Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht für das System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 333 K

T	p	Pha.	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{HAc}	ρ
K	MPa		mol / mol			kg/dm^3
333.14	10.139	V	0.982 ± 0.003	0.008 ± 0.002	0.010 ± 0.001	–
		L	0.056 ± 0.007	0.763 ± 0.013	0.181 ± 0.010	1020 ± 2
333.15	10.095	V	0.980 ± 0.002	0.005 ± 0.001	0.015 ± 0.001	–
		L	0.127 ± 0.007	0.574 ± 0.020	0.299 ± 0.013	961 ± 5
333.16	10.194	V	0.972 ± 0.002	0.004 ± 0.001	0.024 ± 0.001	–
		L	0.187 ± 0.010	0.463 ± 0.021	0.350 ± 0.011	967 ± 3
333.15	10.252	V	0.964 ± 0.001	0.003 ± 0.001	0.033 ± 0.001	–
		L	0.269 ± 0.014	0.332 ± 0.014	0.399 ± 0.023	885 ± 4
333.16	10.107	V	0.961 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.036 ± 0.002	–
		L	0.424 ± 0.018	0.198 ± 0.008	0.378 ± 0.011	955 ± 5
333.15	10.099	V	0.963 ± 0.002	0.002 ± 0.001	0.035 ± 0.002	–
		L	0.545 ± 0.014	0.112 ± 0.004	0.343 ± 0.010	–
333.15	10.153	V	0.981 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.016 ± 0.001	–
		L	0.163 ± 0.010	0.492 ± 0.024	0.346 ± 0.015	921 ± 2
333.17	10.090	V	0.972 ± 0.002	0.015 ± 0.001	0.013 ± 0.001	–
		L	0.094 ± 0.005	0.647 ± 0.014	0.259 ± 0.010	1015 ± 2
333.13	10.034	V	0.966 ± 0.001	0.002 ± 0.001	0.032 ± 0.001	–
		L	0.524 ± 0.016	0.128 ± 0.005	0.348 ± 0.012	923 ± 2
333.18	15.107	V	0.970 ± 0.004	0.004 ± 0.001	0.026 ± 0.003	667 ± 2
		L	0.053 ± 0.003	0.816 ± 0.011	0.131 ± 0.007	1042 ± 2
333.20	15.112	V	0.940 ± 0.007	0.007 ± 0.003	0.053 ± 0.005	708 ± 2
		L	0.081 ± 0.006	0.714 ± 0.020	0.205 ± 0.015	1050 ± 2
333.17	15.098	V	0.894 ± 0.012	0.014 ± 0.004	0.091 ± 0.009	751 ± 2
		L	0.140 ± 0.011	0.548 ± 0.027	0.312 ± 0.018	1051 ± 2
333.15	15.099	V	0.849 ± 0.017	0.017 ± 0.004	0.134 ± 0.014	806 ± 2
		L	0.196 ± 0.013	0.446 ± 0.032	0.359 ± 0.020	1045 ± 2
333.13	15.119	V	0.827 ± 0.025	0.015 ± 0.004	0.158 ± 0.021	873 ± 2
		L	0.299 ± 0.021	0.328 ± 0.015	0.372 ± 0.026	965 ± 2

Tabelle D 2: (Fortsetzung)

T	p	Pha.	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{HAc}	ρ
K	MPa		mol / mol			kg/dm^3
333.12	15.083	V	0.919 ± 0.011	0.010 ± 0.004	0.071 ± 0.008	732 ± 2
		L	0.113 ± 0.009	0.619 ± 0.023	0.268 ± 0.018	1051 ± 2
333.13	15.138	V	0.956 ± 0.005	0.006 ± 0.001	0.038 ± 0.004	699 ± 2
		L	0.073 ± 0.005	0.739 ± 0.016	0.189 ± 0.011	1049 ± 2
333.15	15.117	V	0.920 ± 0.010	0.011 ± 0.003	0.070 ± 0.007	735 ± 2
		L	0.115 ± 0.008	0.618 ± 0.023	0.266 ± 0.015	1051 ± 2
333.16	15.147	V	0.884 ± 0.013	0.013 ± 0.003	0.103 ± 0.010	779 ± 2
		L	0.173 ± 0.013	0.494 ± 0.032	0.334 ± 0.020	1049 ± 2
333.15	15.090	V	0.795 ± 0.021	0.021 ± 0.004	0.184 ± 0.017	890 ± 2
		L	0.316 ± 0.020	0.319 ± 0.009	0.365 ± 0.026	967 ± 2
333.16	20.089	V	0.962 ± 0.004	0.008 ± 0.002	0.030 ± 0.003	771 ± 2
		L	0.062 ± 0.004	0.816 ± 0.012	0.122 ± 0.008	1044 ± 2
333.16	20.114	V	0.938 ± 0.006	0.007 ± 0.002	0.054 ± 0.005	796 ± 2
		L	0.077 ± 0.007	0.741 ± 0.016	0.182 ± 0.010	1051 ± 2
333.19	20.078	V	0.900 ± 0.011	0.012 ± 0.002	0.089 ± 0.008	832 ± 2
		L	0.145 ± 0.010	0.573 ± 0.026	0.283 ± 0.016	1053 ± 2
333.12	20.112	V	0.859 ± 0.014	0.015 ± 0.003	0.126 ± 0.011	860 ± 2
		L	0.199 ± 0.015	0.481 ± 0.031	0.320 ± 0.019	1048 ± 2
333.19	20.055	V	0.824 ± 0.018	0.022 ± 0.004	0.153 ± 0.014	893 ± 2
		L	0.250 ± 0.018	0.411 ± 0.038	0.339 ± 0.021	1041 ± 2
333.19	20.112	V	0.806 ± 0.020	0.026 ± 0.005	0.168 ± 0.016	936 ± 2
		L	0.314 ± 0.021	0.347 ± 0.040	0.340 ± 0.019	989 ± 2
333.16	20.102	V	0.962 ± 0.004	0.004 ± 0.001	0.034 ± 0.003	780 ± 2
		L	0.073 ± 0.005	0.779 ± 0.014	0.148 ± 0.009	1047 ± 2
333.14	20.109	V	0.920 ± 0.008	0.010 ± 0.002	0.070 ± 0.006	815 ± 2
		L	0.123 ± 0.010	0.630 ± 0.023	0.248 ± 0.017	1050 ± 2
333.16	25.095	V	0.961 ± 0.004	0.005 ± 0.001	0.034 ± 0.003	838 ± 2
		L	0.086 ± 0.007	0.765 ± 0.018	0.150 ± 0.011	1049 ± 2
333.17	25.094	V	0.917 ± 0.009	0.015 ± 0.003	0.069 ± 0.007	859 ± 2
		L	0.114 ± 0.009	0.660 ± 0.021	0.227 ± 0.013	1055 ± 2

Tabelle D 2: (Fortsetzung)

T / K	p / MPa	Pha.	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{HAc}	ρ / kg/dm^3
			mol / mol			
333.14	25.103	V	0.885 ± 0.012	0.014 ± 0.003	0.101 ± 0.009	885 ± 2
		L	0.186 ± 0.014	0.523 ± 0.031	0.292 ± 0.018	1055 ± 2
333.15	25.144	V	0.847 ± 0.015	0.016 ± 0.003	0.138 ± 0.013	907 ± 2
		L	0.216 ± 0.014	0.456 ± 0.032	0.329 ± 0.020	1048 ± 2
333.15	25.075	V	0.811 ± 0.019	0.023 ± 0.004	0.167 ± 0.015	943 ± 2
		L	0.297 ± 0.022	0.363 ± 0.039	0.340 ± 0.021	1008 ± 2
333.15	28.968	V	0.965 ± 0.004	0.006 ± 0.001	0.029 ± 0.003	857 ± 2
		L	0.072 ± 0.006	0.817 ± 0.012	0.110 ± 0.008	1047 ± 2
333.15	28.966	V	0.934 ± 0.007	0.009 ± 0.002	0.057 ± 0.005	880 ± 2
		L	0.096 ± 0.007	0.713 ± 0.021	0.191 ± 0.015	1056 ± 2
333.19	29.003	V	0.905 ± 0.010	0.013 ± 0.003	0.083 ± 0.008	898 ± 2
		L	0.160 ± 0.012	0.593 ± 0.025	0.247 ± 0.016	1058 ± 2
333.14	28.817	V	0.839 ± 0.016	0.018 ± 0.003	0.143 ± 0.013	937 ± 2
		L	0.275 ± 0.019	0.407 ± 0.035	0.318 ± 0.019	–

Tabelle D 3: Dampf-Flüssigkeits- bzw. Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht für das System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure bei 343 K

T	p	Pha.	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{HAc}	ρ
K	MPa		mol / mol			kg/dm^3
343.15	10.149	V	0.995 ± 0.001	0.001 ± 0.000	0.004 ± 0.001	260 ± 2
		L	0.057 ± 0.004	0.762 ± 0.016	0.182 ± 0.013	1018 ± 2
343.14	10.169	V	0.988 ± 0.002	0.003 ± 0.001	0.009 ± 0.001	267 ± 2
		L	0.090 ± 0.007	0.647 ± 0.023	0.263 ± 0.017	1022 ± 2
343.11	10.172	V	0.980 ± 0.003	0.004 ± 0.001	0.016 ± 0.002	272 ± 2
		L	0.155 ± 0.010	0.478 ± 0.032	0.367 ± 0.021	1016 ± 2
343.14	10.151	V	0.974 ± 0.004	0.005 ± 0.001	0.021 ± 0.002	273 ± 2
		L	0.210 ± 0.014	0.377 ± 0.008	0.413 ± 0.021	1002 ± 2
343.13	10.120	V	0.961 ± 0.005	0.007 ± 0.001	0.032 ± 0.004	282 ± 2
		L	0.349 ± 0.022	0.191 ± 0.006	0.460 ± 0.026	683 ± 2
343.15	10.143	V	0.974 ± 0.003	0.002 ± 0.001	0.023 ± 0.002	286 ± 2
		L	0.455 ± 0.032	0.091 ± 0.007	0.454 ± 0.028	658 ± 2
343.13	15.091	V	0.977 ± 0.003	0.005 ± 0.001	0.018 ± 0.002	553 ± 2
		L	0.048 ± 0.004	0.825 ± 0.011	0.127 ± 0.007	1014 ± 2
343.13	15.094	V	0.959 ± 0.005	0.007 ± 0.002	0.034 ± 0.004	598 ± 2
		L	0.102 ± 0.007	0.656 ± 0.022	0.242 ± 0.014	1024 ± 2
343.10	15.146	V	0.949 ± 0.008	0.008 ± 0.002	0.044 ± 0.005	604 ± 2
		L	0.118 ± 0.008	0.621 ± 0.024	0.261 ± 0.017	1024 ± 2
343.12	15.150	V	0.972 ± 0.004	0.004 ± 0.001	0.024 ± 0.003	575 ± 2
		L	0.094 ± 0.006	0.696 ± 0.019	0.210 ± 0.013	1023 ± 2
343.14	15.079	V	0.917 ± 0.011	0.013 ± 0.004	0.070 ± 0.007	667 ± 2
		L	0.190 ± 0.014	0.473 ± 0.036	0.337 ± 0.023	1019 ± 2
343.16	15.167	V	0.871 ± 0.016	0.011 ± 0.002	0.118 ± 0.014	748 ± 2
		L	0.282 ± 0.018	0.341 ± 0.012	0.377 ± 0.026	902 ± 2
343.15	15.058	V	0.801 ± 0.022	0.021 ± 0.004	0.179 ± 0.018	815 ± 2
		L	0.360 ± 0.024	0.268 ± 0.009	0.372 ± 0.028	908 ± 2
343.10	20.119	V	0.976 ± 0.003	0.005 ± 0.001	0.019 ± 0.002	696 ± 2
		L	0.095 ± 0.008	0.780 ± 0.013	0.125 ± 0.008	1019 ± 2
343.16	20.092	V	0.958 ± 0.006	0.006 ± 0.002	0.036 ± 0.004	726 ± 2
		L	0.108 ± 0.008	0.696 ± 0.019	0.197 ± 0.012	1026 ± 2

Tabelle D 3: (Fortsetzung)

T	p	Pha.	x_{CO_2}	x_{H_2O}	x_{HAc}	ρ
K	MPa		mol / mol			kg/dm^3
343.15	20.095	V	0.924 ± 0.011	0.010 ± 0.004	0.066 ± 0.007	760 ± 2
		L	0.166 ± 0.020	0.550 ± 0.029	0.283 ± 0.017	1023 ± 2
343.14	19.301	V	0.884 ± 0.014	0.014 ± 0.003	0.103 ± 0.012	806 ± 2
		L	0.240 ± 0.017	0.422 ± 0.035	0.339 ± 0.019	1016 ± 2
343.12	19.797	V	0.825 ± 0.025	0.018 ± 0.004	0.157 ± 0.022	862 ± 2
		L	0.333 ± 0.022	0.298 ± 0.012	0.370 ± 0.028	944 ± 2
343.16	25.085	V	0.968 ± 0.004	0.007 ± 0.002	0.025 ± 0.002	767 ± 2
		L	0.125 ± 0.012	0.737 ± 0.016	0.138 ± 0.011	1023 ± 2
343.14	25.086	V	0.940 ± 0.007	0.010 ± 0.002	0.051 ± 0.005	795 ± 2
		L	0.145 ± 0.018	0.639 ± 0.023	0.217 ± 0.017	1029 ± 2
343.12	25.078	V	0.909 ± 0.010	0.013 ± 0.002	0.079 ± 0.008	825 ± 2
		L	0.266 ± 0.022	0.451 ± 0.033	0.283 ± 0.020	1023 ± 2
343.15	25.072	V	0.854 ± 0.016	0.016 ± 0.003	0.130 ± 0.013	881 ± 2
		L	0.362 ± 0.027	0.314 ± 0.015	0.324 ± 0.018	1005 ± 2
343.11	29.122	V	0.978 ± 0.003	0.005 ± 0.001	0.017 ± 0.002	802 ± 2
		L	0.107 ± 0.012	0.781 ± 0.018	0.112 ± 0.007	1024 ± 2
343.13	29.097	V	0.958 ± 0.005	0.006 ± 0.002	0.036 ± 0.003	821 ± 2
		L	0.125 ± 0.010	0.681 ± 0.019	0.194 ± 0.011	1031 ± 2
343.09	29.108	V	0.921 ± 0.011	0.009 ± 0.002	0.070 ± 0.008	856 ± 2
		L	0.222 ± 0.015	0.491 ± 0.031	0.287 ± 0.017	1026 ± 2
343.09	29.051	V	0.885 ± 0.015	0.014 ± 0.003	0.101 ± 0.013	889 ± 2
		L	0.314 ± 0.022	0.370 ± 0.038	0.316 ± 0.018	1006 ± 2

D.2 Phasengleichgewichtsmessungen ermittelt mit der dynamischen Apparatur

Tabelle D 4: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure					
T / K	$p \pm \Delta p$ / MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ / mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ / mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ / mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ / mol/mol
313.2	6.10 ± 0.04	0.0706 ± 0.0016	0.6995 ± 0.0029	0.0019 ± 0.0001	0.0017 ± 0.0001
333.2	14.11 ± 0.20	0.1890 ± 0.0038	0.4868 ± 0.0051	0.0301 ± 0.0021	0.1109 ± 0.0018
333.1	14.11 ± 0.20	0.1876 ± 0.0036	0.4989 ± 0.0048	0.0267 ± 0.0020	0.1086 ± 0.0018
333.1	16.21 ± 0.20	0.1766 ± 0.0035	0.5186 ± 0.0047	0.0294 ± 0.0021	0.1127 ± 0.0018
333.2	16.16 ± 0.20	0.1577 ± 0.0032	0.5514 ± 0.0044	0.0252 ± 0.0019	0.1025 ± 0.0017
352.4	16.11 ± 0.20	0.1884 ± 0.0036	0.5096 ± 0.0047	0.0196 ± 0.0014	0.0697 ± 0.0012
352.4	16.11 ± 0.20	0.1956 ± 0.0038	0.4846 ± 0.0050	0.0219 ± 0.0014	0.0713 ± 0.0012

Tabelle D 5: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumchlorid (0.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.1	6.15 ± 0.03	0.0634 ± 0.0021	0.6958 ± 0.0041	0.2273 ± 0.0029	0.0020 ± 0.0001	0.0023 ± 0.0001
313.1	9.12 ± 0.09	0.0634 ± 0.0019	0.7292 ± 0.0036	0.1934 ± 0.0023	0.0111 ± 0.0019	0.0733 ± 0.0019
313.2	9.11 ± 0.08	0.0604 ± 0.0018	0.7352 ± 0.0035	0.1902 ± 0.0023	0.0114 ± 0.0019	0.0724 ± 0.0018
313.1	10.19 ± 0.25	0.0626 ± 0.0019	0.7311 ± 0.0035	0.1924 ± 0.0023	0.0140 ± 0.0020	0.0779 ± 0.0020
313.1	10.12 ± 0.20	0.0613 ± 0.0018	0.7341 ± 0.0035	0.1905 ± 0.0023	0.0129 ± 0.0021	0.0812 ± 0.0020
333.1	6.12 ± 0.06	0.0490 ± 0.0018	0.7042 ± 0.0039	0.2332 ± 0.0029	0.0042 ± 0.0002	0.0035 ± 0.0001
333.1	8.14 ± 0.06	0.0635 ± 0.0020	0.6950 ± 0.0041	0.2280 ± 0.0029	0.0039 ± 0.0002	0.0055 ± 0.0002
333.1	8.13 ± 0.05	0.0618 ± 0.0020	0.6986 ± 0.0040	0.2261 ± 0.0028	0.0039 ± 0.0002	0.0052 ± 0.0002
333.1	10.09 ± 0.10	0.0704 ± 0.0021	0.6926 ± 0.0041	0.2235 ± 0.0028	0.0043 ± 0.0004	0.0120 ± 0.0004
333.1	10.09 ± 0.10	0.0704 ± 0.0021	0.6935 ± 0.0041	0.2227 ± 0.0028	0.0048 ± 0.0004	0.0122 ± 0.0004
333.2	12.12 ± 0.12	0.0748 ± 0.0022	0.6977 ± 0.0040	0.2132 ± 0.0027	0.0088 ± 0.0011	0.0404 ± 0.0011
333.2	12.17 ± 0.12	0.0704 ± 0.0020	0.7100 ± 0.0038	0.2060 ± 0.0025	0.0095 ± 0.0011	0.0410 ± 0.0010
333.1	14.13 ± 0.15	0.0694 ± 0.0020	0.7169 ± 0.0037	0.1999 ± 0.0024	0.0156 ± 0.0017	0.0609 ± 0.0016
333.1	14.43 ± 0.20	0.0679 ± 0.0020	0.7215 ± 0.0037	0.1969 ± 0.0024	0.0143 ± 0.0016	0.0600 ± 0.0015
333.2	16.34 ± 0.35	0.0661 ± 0.0019	0.7336 ± 0.0035	0.1865 ± 0.0022	0.0180 ± 0.0020	0.0704 ± 0.0019

Tabelle D 5: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumchlorid (0.5 mol/kg)						
T	$p \pm \Delta p$	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$
K	MPa	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
353.1	6.14 ± 0.05	0.0410 ± 0.0016	0.7126 ± 0.0038	0.2326 ± 0.0029	0.0097 ± 0.0003	0.0042 ± 0.0001
353.1	6.13 ± 0.04	0.0413 ± 0.0017	0.7105 ± 0.0039	0.2344 ± 0.0029	0.0091 ± 0.0003	0.0047 ± 0.0001
353.1	8.14 ± 0.05	0.0526 ± 0.0018	0.7020 ± 0.0040	0.2318 ± 0.0029	0.0071 ± 0.0003	0.0055 ± 0.0002
353.1	8.14 ± 0.05	0.0529 ± 0.0018	0.7030 ± 0.0040	0.2305 ± 0.0029	0.0069 ± 0.0003	0.0055 ± 0.0002
353.1	10.14 ± 0.06	0.0625 ± 0.0020	0.6977 ± 0.0040	0.2264 ± 0.0029	0.0074 ± 0.0004	0.0079 ± 0.0003
353.1	10.17 ± 0.08	0.0621 ± 0.0020	0.6993 ± 0.0040	0.2252 ± 0.0028	0.0074 ± 0.0004	0.0083 ± 0.0003
353.1	12.14 ± 0.07	0.0698 ± 0.0021	0.6943 ± 0.0041	0.2225 ± 0.0028	0.0087 ± 0.0005	0.0138 ± 0.0004
353.1	12.14 ± 0.07	0.0701 ± 0.0021	0.6947 ± 0.0041	0.2218 ± 0.0028	0.0078 ± 0.0005	0.0131 ± 0.0004
353.1	14.17 ± 0.15	0.0739 ± 0.0022	0.6976 ± 0.0040	0.2151 ± 0.0027	0.0101 ± 0.0008	0.0228 ± 0.0007
353.1	14.14 ± 0.06	0.0724 ± 0.0021	0.7078 ± 0.0039	0.2064 ± 0.0026	0.0112 ± 0.0008	0.0247 ± 0.0007
353.1	16.09 ± 0.12	0.0732 ± 0.0022	0.7035 ± 0.0040	0.2096 ± 0.0026	0.0139 ± 0.0011	0.0327 ± 0.0010
353.1	16.11 ± 0.10	0.0743 ± 0.0022	0.7078 ± 0.0039	0.2043 ± 0.0025	0.0133 ± 0.0011	0.0346 ± 0.0010

Tabelle D 6: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (50 mol-%) + Natriumchlorid (0.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.2	6.12 ± 0.03	0.1889 ± 0.0046	0.3978 ± 0.0084	0.3974 ± 0.0071	0.0014 ± 0.0001	0.0039 ± 0.0002
313.2	6.09 ± 0.02	0.1926 ± 0.0047	0.4094 ± 0.0082	0.3824 ± 0.0067	0.0015 ± 0.0001	0.0043 ± 0.0002
313.2	9.24 ± 0.15	0.0677 ± 0.0024	0.6533 ± 0.0049	0.2529 ± 0.0034	0.0287 ± 0.0035	0.1345 ± 0.0032
313.2	9.34 ± 0.15	0.1039 ± 0.0030	0.5921 ± 0.0056	0.2764 ± 0.0040	0.0295 ± 0.0044	0.1737 ± 0.0040
313.2	10.29 ± 0.30	0.1045 ± 0.0030	0.5963 ± 0.0055	0.2792 ± 0.0040	0.0333 ± 0.0049	0.1930 ± 0.0046
313.2	10.19 ± 0.30	0.1104 ± 0.0031	0.5861 ± 0.0057	0.2842 ± 0.0041	0.0376 ± 0.0049	0.1938 ± 0.0048
333.2	6.11 ± 0.03	0.1225 ± 0.0035	0.4563 ± 0.0079	0.4046 ± 0.0068	0.0036 ± 0.0002	0.0067 ± 0.0002
333.2	6.09 ± 0.03	0.1226 ± 0.0036	0.4503 ± 0.0080	0.4102 ± 0.0069	0.0036 ± 0.0002	0.0065 ± 0.0002
333.2	8.11 ± 0.05	0.1668 ± 0.0042	0.4378 ± 0.0079	0.3793 ± 0.0065	0.0037 ± 0.0003	0.0105 ± 0.0003
333.2	8.15 ± 0.07	0.1740 ± 0.0044	0.4032 ± 0.0084	0.4062 ± 0.0072	0.0033 ± 0.0003	0.0107 ± 0.0003
333.2	12.24 ± 0.10	0.1268 ± 0.0035	0.5367 ± 0.0064	0.3140 ± 0.0048	0.0183 ± 0.0027	0.1070 ± 0.0025
333.1	14.19 ± 0.20	0.1280 ± 0.0034	0.5478 ± 0.0062	0.3012 ± 0.0046	0.0339 ± 0.0045	0.1761 ± 0.0041
333.1	14.19 ± 0.30	0.1277 ± 0.0035	0.5446 ± 0.0063	0.3033 ± 0.0046	0.0366 ± 0.0047	0.1868 ± 0.0043
333.1	16.19 ± 0.30	0.1131 ± 0.0032	0.5760 ± 0.0059	0.2858 ± 0.0042	0.0374 ± 0.0045	0.1775 ± 0.0041
333.1	15.99 ± 0.30	0.1249 ± 0.0035	0.5455 ± 0.0063	0.3012 ± 0.0046	0.0394 ± 0.0048	0.1874 ± 0.0043

Tabelle D 6: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (50 mol-%) + Natriumchlorid (0.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
353.2	6.12 ± 0.04	0.0948 ± 0.0032	0.4473 ± 0.0083	0.4398 ± 0.0075	0.0060 ± 0.0004	0.0112 ± 0.0003
353.2	8.12 ± 0.06	0.1304 ± 0.0038	0.4173 ± 0.0086	0.4338 ± 0.0076	0.0051 ± 0.0004	0.0137 ± 0.0004
353.2	8.12 ± 0.08	0.1248 ± 0.0037	0.4265 ± 0.0085	0.4310 ± 0.0074	0.0045 ± 0.0004	0.0130 ± 0.0004
353.2	10.12 ± 0.06	0.1599 ± 0.0043	0.4062 ± 0.0085	0.4167 ± 0.0073	0.0044 ± 0.0005	0.0181 ± 0.0005
353.2	10.14 ± 0.07	0.1570 ± 0.0042	0.4062 ± 0.0086	0.4194 ± 0.0074	0.0043 ± 0.0005	0.0176 ± 0.0005
353.1	12.15 ± 0.06	0.1801 ± 0.0045	0.4123 ± 0.0082	0.3904 ± 0.0068	0.0050 ± 0.0008	0.0306 ± 0.0008
353.1	12.14 ± 0.06	0.1800 ± 0.0045	0.4110 ± 0.0083	0.3918 ± 0.0069	0.0054 ± 0.0008	0.0315 ± 0.0008
353.1	14.11 ± 0.08	0.1729 ± 0.0044	0.4516 ± 0.0076	0.3568 ± 0.0060	0.0109 ± 0.0019	0.0746 ± 0.0019
353.1	14.11 ± 0.08	0.1648 ± 0.0042	0.4532 ± 0.0076	0.3627 ± 0.0061	0.0099 ± 0.0019	0.0751 ± 0.0019
353.1	16.12 ± 0.06	0.1577 ± 0.0040	0.4961 ± 0.0069	0.3248 ± 0.0052	0.0287 ± 0.0033	0.1278 ± 0.0030
353.1	16.09 ± 0.20	0.1547 ± 0.0040	0.4937 ± 0.0070	0.3314 ± 0.0054	0.0329 ± 0.0036	0.1359 ± 0.0033

Tabelle D 7: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (50 mol-%) + Natriumchlorid (0.28 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.2	6.44 ± 0.02	0.2281 ± 0.0052	0.3749 ± 0.0085	0.3879 ± 0.0071	0.0012 ± 0.0001	0.0044 ± 0.0002
313.2	9.19 ± 0.15	0.1414 ± 0.0037	0.5544 ± 0.0061	0.2905 ± 0.0044	0.0286 ± 0.0037	0.1427 ± 0.0035
313.2	10.09 ± 0.20	0.1237 ± 0.0034	0.5790 ± 0.0059	0.2827 ± 0.0042	0.0235 ± 0.0036	0.1437 ± 0.0034
313.2	10.19 ± 0.20	0.1234 ± 0.0035	0.5878 ± 0.0058	0.2724 ± 0.0040	0.0243 ± 0.0035	0.1389 ± 0.0033
333.2	6.13 ± 0.04	0.1339 ± 0.0038	0.4370 ± 0.0083	0.4193 ± 0.0072	0.0031 ± 0.0002	0.0060 ± 0.0002
333.1	8.14 ± 0.05	0.1855 ± 0.0046	0.4140 ± 0.0082	0.3912 ± 0.0069	0.0033 ± 0.0003	0.0097 ± 0.0003
333.1	8.13 ± 0.04	0.1886 ± 0.0046	0.4084 ± 0.0083	0.3936 ± 0.0070	0.0029 ± 0.0003	0.0095 ± 0.0003
333.1	10.10 ± 0.04	0.2180 ± 0.0050	0.4263 ± 0.0077	0.3460 ± 0.0060	0.0050 ± 0.0007	0.0273 ± 0.0007
333.2	10.12 ± 0.05	0.2193 ± 0.0050	0.4178 ± 0.0079	0.3531 ± 0.0062	0.0060 ± 0.0008	0.0282 ± 0.0008
333.2	12.19 ± 0.10	0.1401 ± 0.0037	0.5416 ± 0.0064	0.3053 ± 0.0047	0.0182 ± 0.0025	0.0946 ± 0.0023
333.2	12.14 ± 0.10	0.1408 ± 0.0037	0.5427 ± 0.0064	0.3030 ± 0.0047	0.0209 ± 0.0026	0.0988 ± 0.0023
333.2	14.09 ± 0.20	0.1253 ± 0.0034	0.5779 ± 0.0059	0.2831 ± 0.0042	0.0214 ± 0.0029	0.1124 ± 0.0027
333.2	14.09 ± 0.20	0.1294 ± 0.0036	0.5738 ± 0.0060	0.2821 ± 0.0042	0.0236 ± 0.0030	0.1132 ± 0.0027
333.1	16.09 ± 0.20	0.1130 ± 0.0033	0.6093 ± 0.0056	0.2635 ± 0.0038	0.0191 ± 0.0028	0.1077 ± 0.0027

Tabelle D 7: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (50 mol-%) + Natriumchlorid (0.28 mol/kg)						
T	$p \pm \Delta p$	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$
K	MPa	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
353.1	6.13 ± 0.03	0.1070 ± 0.0034	0.4362 ± 0.0086	0.4460 ± 0.0077	0.0075 ± 0.0004	0.0104 ± 0.0003
353.2	6.13 ± 0.03	0.1057 ± 0.0034	0.4417 ± 0.0085	0.4420 ± 0.0076	0.0074 ± 0.0004	0.0097 ± 0.0003
353.1	8.14 ± 0.06	0.1410 ± 0.0040	0.4275 ± 0.0084	0.4213 ± 0.0073	0.0065 ± 0.0004	0.0129 ± 0.0004
353.1	8.14 ± 0.06	0.1403 ± 0.0040	0.4271 ± 0.0084	0.4223 ± 0.0074	0.0067 ± 0.0004	0.0125 ± 0.0004
353.2	10.14 ± 0.07	0.1720 ± 0.0044	0.4243 ± 0.0082	0.3937 ± 0.0069	0.0072 ± 0.0006	0.0181 ± 0.0005
353.1	10.14 ± 0.06	0.1770 ± 0.0045	0.4215 ± 0.0082	0.3915 ± 0.0069	0.0076 ± 0.0006	0.0185 ± 0.0005
353.3	12.14 ± 0.07	0.1982 ± 0.0048	0.4306 ± 0.0079	0.3611 ± 0.0063	0.0089 ± 0.0009	0.0300 ± 0.0008
353.3	12.12 ± 0.08	0.1927 ± 0.0047	0.4324 ± 0.0079	0.3648 ± 0.0063	0.0087 ± 0.0009	0.0300 ± 0.0008
353.2	14.14 ± 0.06	0.1800 ± 0.0046	0.4673 ± 0.0075	0.3415 ± 0.0058	0.0158 ± 0.0015	0.0536 ± 0.0015
353.3	16.14 ± 0.06	0.1567 ± 0.0043	0.5211 ± 0.0068	0.3078 ± 0.0050	0.0253 ± 0.0023	0.0837 ± 0.0021

Tabelle D 8: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumchlorid (1 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.1	6.16 ± 0.05	0.0593 ± 0.0019	0.6888 ± 0.0040	0.2257 ± 0.0028	0.0021 ± 0.0001	0.0024 ± 0.0001
313.1	6.12 ± 0.04	0.0583 ± 0.0019	0.6898 ± 0.0040	0.2257 ± 0.0028	0.0022 ± 0.0001	0.0023 ± 0.0001
313.2	9.14 ± 0.08	0.0524 ± 0.0017	0.7392 ± 0.0033	0.1800 ± 0.0021	0.0137 ± 0.0022	0.0840 ± 0.0021
313.2	9.14 ± 0.08	0.0529 ± 0.0017	0.7382 ± 0.0033	0.1804 ± 0.0021	0.0141 ± 0.0022	0.0859 ± 0.0021
313.2	10.17 ± 0.15	0.0519 ± 0.0016	0.7450 ± 0.0032	0.1751 ± 0.0020	0.0146 ± 0.0022	0.0869 ± 0.0021
313.2	10.19 ± 0.12	0.0525 ± 0.0017	0.7402 ± 0.0033	0.1774 ± 0.0021	0.0148 ± 0.0023	0.0884 ± 0.0022
333.1	6.14 ± 0.04	0.0445 ± 0.0017	0.7012 ± 0.0038	0.2275 ± 0.0028	0.0038 ± 0.0002	0.0031 ± 0.0001
333.1	6.14 ± 0.04	0.0440 ± 0.0017	0.7009 ± 0.0039	0.2282 ± 0.0028	0.0038 ± 0.0002	0.0033 ± 0.0001
333.2	8.14 ± 0.07	0.0563 ± 0.0018	0.6977 ± 0.0039	0.2195 ± 0.0027	0.0038 ± 0.0002	0.0051 ± 0.0002
333.1	8.13 ± 0.04	0.0539 ± 0.0018	0.7085 ± 0.0037	0.2115 ± 0.0026	0.0041 ± 0.0002	0.0050 ± 0.0002
333.1	10.14 ± 0.05	0.0607 ± 0.0018	0.7102 ± 0.0037	0.2030 ± 0.0025	0.0063 ± 0.0004	0.0134 ± 0.0004
333.1	10.14 ± 0.05	0.0609 ± 0.0019	0.7095 ± 0.0037	0.2035 ± 0.0025	0.0061 ± 0.0004	0.0133 ± 0.0004
333.2	12.14 ± 0.07	0.0625 ± 0.0019	0.7208 ± 0.0036	0.1889 ± 0.0023	0.0102 ± 0.0012	0.0444 ± 0.0012
333.2	14.18 ± 0.12	0.0555 ± 0.0017	0.7373 ± 0.0033	0.1792 ± 0.0021	0.0141 ± 0.0017	0.0608 ± 0.0016
333.1	14.16 ± 0.10	0.0569 ± 0.0018	0.7302 ± 0.0034	0.1846 ± 0.0022	0.0151 ± 0.0018	0.0673 ± 0.0017
333.2	16.14 ± 0.13	0.0556 ± 0.0017	0.7377 ± 0.0033	0.1783 ± 0.0021	0.0173 ± 0.0020	0.0724 ± 0.0018
333.2	16.14 ± 0.12	0.0550 ± 0.0017	0.7374 ± 0.0033	0.1791 ± 0.0021	0.0175 ± 0.0021	0.0761 ± 0.0019

Tabelle D 8: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumchlorid (1 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
353.2	6.13 ± 0.06	0.0365 ± 0.0015	0.7044 ± 0.0038	0.2318 ± 0.0029	0.0072 ± 0.0003	0.0041 ± 0.0001
353.2	6.13 ± 0.06	0.0373 ± 0.0016	0.7047 ± 0.0038	0.2309 ± 0.0028	0.0077 ± 0.0003	0.0041 ± 0.0001
353.2	8.13 ± 0.07	0.0470 ± 0.0017	0.6979 ± 0.0039	0.2282 ± 0.0028	0.0069 ± 0.0003	0.0067 ± 0.0002
353.2	10.14 ± 0.06	0.0556 ± 0.0018	0.6939 ± 0.0039	0.2238 ± 0.0028	0.0062 ± 0.0004	0.0096 ± 0.0003
353.2	10.14 ± 0.08	0.0554 ± 0.0018	0.6953 ± 0.0039	0.2226 ± 0.0028	0.0063 ± 0.0004	0.0091 ± 0.0003
353.1	12.14 ± 0.07	0.0607 ± 0.0019	0.6990 ± 0.0039	0.2139 ± 0.0026	0.0075 ± 0.0005	0.0142 ± 0.0004
353.1	14.14 ± 0.08	0.0606 ± 0.0019	0.7092 ± 0.0037	0.2032 ± 0.0025	0.0102 ± 0.0008	0.0263 ± 0.0007
353.2	14.14 ± 0.08	0.0616 ± 0.0019	0.7088 ± 0.0038	0.2025 ± 0.0025	0.0098 ± 0.0008	0.0239 ± 0.0007
353.1	16.13 ± 0.10	0.0588 ± 0.0019	0.7203 ± 0.0036	0.1924 ± 0.0023	0.0143 ± 0.0012	0.0396 ± 0.0011
353.1	16.14 ± 0.10	0.0560 ± 0.0018	0.7389 ± 0.0034	0.1767 ± 0.0021	0.0159 ± 0.0012	0.0401 ± 0.0011

Tabelle D 9: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumchlorid

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumchlorid (1.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.1	6.13 ± 0.04	0.0520 ± 0.0018	0.6867 ± 0.0039	0.2222 ± 0.0027	0.0013 ± 0.0001	0.0026 ± 0.0001
313.1	6.13 ± 0.03	0.0496 ± 0.0017	0.6872 ± 0.0039	0.2239 ± 0.0028	0.0013 ± 0.0001	0.0024 ± 0.0001
313.2	9.29 ± 0.20	0.0412 ± 0.0015	0.7420 ± 0.0031	0.1718 ± 0.0019	0.0160 ± 0.0026	0.1021 ± 0.0024
313.2	9.13 ± 0.23	0.0428 ± 0.0015	0.7465 ± 0.0031	0.1707 ± 0.0019	0.0183 ± 0.0029	0.1124 ± 0.0030
313.2	10.59 ± 0.28	0.0438 ± 0.0015	0.7439 ± 0.0031	0.1696 ± 0.0019	0.0190 ± 0.0029	0.1126 ± 0.0027
313.1	10.29 ± 0.20	0.0316 ± 0.0012	0.7896 ± 0.0025	0.1339 ± 0.0014	0.0131 ± 0.0021	0.0828 ± 0.0020
333.2	6.13 ± 0.05	0.0389 ± 0.0016	0.6936 ± 0.0038	0.2275 ± 0.0028	0.0029 ± 0.0002	0.0034 ± 0.0001
333.2	6.13 ± 0.05	0.0392 ± 0.0016	0.6905 ± 0.0039	0.2301 ± 0.0028	0.0032 ± 0.0002	0.0036 ± 0.0001
333.1	8.13 ± 0.06	0.0487 ± 0.0017	0.6861 ± 0.0039	0.2250 ± 0.0028	0.0029 ± 0.0002	0.0065 ± 0.0002
333.1	10.13 ± 0.06	0.0545 ± 0.0018	0.6889 ± 0.0039	0.2168 ± 0.0027	0.0031 ± 0.0004	0.0164 ± 0.0005
333.2	10.13 ± 0.05	0.0552 ± 0.0018	0.6848 ± 0.0039	0.2200 ± 0.0027	0.0033 ± 0.0005	0.0168 ± 0.0005
333.2	12.14 ± 0.07	0.0492 ± 0.0017	0.7139 ± 0.0035	0.1936 ± 0.0023	0.0060 ± 0.0014	0.0559 ± 0.0014
333.1	12.14 ± 0.07	0.0460 ± 0.0016	0.7227 ± 0.0034	0.1879 ± 0.0022	0.0050 ± 0.0014	0.0585 ± 0.0015
333.1	13.99 ± 0.25	0.0383 ± 0.0014	0.7589 ± 0.0029	0.1617 ± 0.0018	0.0156 ± 0.0020	0.0770 ± 0.0019
333.2	14.19 ± 0.20	0.0413 ± 0.0014	0.7528 ± 0.0030	0.1595 ± 0.0018	0.0141 ± 0.0020	0.0748 ± 0.0018
333.1	16.14 ± 0.25	0.0346 ± 0.0013	0.7787 ± 0.0026	0.1406 ± 0.0015	0.0133 ± 0.0020	0.0784 ± 0.0019
333.1	16.14 ± 0.30	0.0337 ± 0.0012	0.7864 ± 0.0025	0.1353 ± 0.0014	0.0120 ± 0.0020	0.0775 ± 0.0019

Tabelle D 9: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumchlorid (1.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
353.1	6.18 ± 0.08	0.0339 ± 0.0015	0.6982 ± 0.0038	0.2273 ± 0.0028	0.0079 ± 0.0003	0.0057 ± 0.0002
353.1	8.13 ± 0.07	0.0442 ± 0.0016	0.6934 ± 0.0038	0.2224 ± 0.0027	0.0072 ± 0.0003	0.0061 ± 0.0002
353.2	8.13 ± 0.09	0.0439 ± 0.0016	0.6928 ± 0.0038	0.2232 ± 0.0027	0.0064 ± 0.0003	0.0060 ± 0.0002
353.2	10.13 ± 0.07	0.0484 ± 0.0017	0.7015 ± 0.0037	0.2106 ± 0.0025	0.0065 ± 0.0004	0.0106 ± 0.0003
353.1	10.13 ± 0.07	0.0480 ± 0.0017	0.6944 ± 0.0038	0.2183 ± 0.0027	0.0065 ± 0.0004	0.0102 ± 0.0003
353.2	12.13 ± 0.08	0.0546 ± 0.0018	0.6938 ± 0.0038	0.2121 ± 0.0026	0.0079 ± 0.0006	0.0185 ± 0.0005
353.2	12.14 ± 0.07	0.0534 ± 0.0018	0.6935 ± 0.0038	0.2134 ± 0.0026	0.0076 ± 0.0006	0.0176 ± 0.0005
353.1	14.13 ± 0.08	0.0528 ± 0.0017	0.7063 ± 0.0036	0.2004 ± 0.0024	0.0101 ± 0.0009	0.0323 ± 0.0009
353.1	14.11 ± 0.09	0.0537 ± 0.0018	0.7079 ± 0.0036	0.1976 ± 0.0024	0.0102 ± 0.0009	0.0320 ± 0.0009
353.1	16.14 ± 0.10	0.0483 ± 0.0017	0.7238 ± 0.0034	0.1853 ± 0.0022	0.0139 ± 0.0014	0.0486 ± 0.0013
353.1	16.14 ± 0.12	0.0507 ± 0.0017	0.7252 ± 0.0034	0.1812 ± 0.0021	0.0155 ± 0.0015	0.0527 ± 0.0014

Tabelle D 10: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumacetat (0.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.1	6.45 ± 0.02	0.0712 ± 0.0022	0.6842 ± 0.0042	0.2312 ± 0.0030	0.0027 ± 0.0002	0.0024 ± 0.0001
313.2	6.38 ± 0.02	0.0650 ± 0.0020	0.6991 ± 0.0040	0.2226 ± 0.0028	0.0030 ± 0.0002	0.0022 ± 0.0001
313.2	6.09 ± 0.02	0.0648 ± 0.0020	0.6824 ± 0.0042	0.2392 ± 0.0031	0.0028 ± 0.0001	0.0019 ± 0.0001
313.1	9.16 ± 0.15	0.0654 ± 0.0019	0.7308 ± 0.0036	0.1898 ± 0.0023	0.0046 ± 0.0011	0.0433 ± 0.0011
313.1	9.11 ± 0.15	0.0684 ± 0.0020	0.7248 ± 0.0036	0.1928 ± 0.0023	0.0041 ± 0.0011	0.0450 ± 0.0012
313.2	10.21 ± 0.25	0.0646 ± 0.0019	0.7293 ± 0.0036	0.1919 ± 0.0023	0.0078 ± 0.0014	0.0531 ± 0.0014
313.2	10.11 ± 0.20	0.0616 ± 0.0019	0.7327 ± 0.0035	0.1918 ± 0.0023	0.0081 ± 0.0014	0.0525 ± 0.0014
333.2	6.16 ± 0.01	0.0532 ± 0.0018	0.7029 ± 0.0040	0.2303 ± 0.0029	0.0036 ± 0.0002	0.0026 ± 0.0001
333.2	6.16 ± 0.00	0.0510 ± 0.0017	0.7027 ± 0.0040	0.2327 ± 0.0029	0.0039 ± 0.0002	0.0025 ± 0.0001
333.2	8.11 ± 0.05	0.0653 ± 0.0020	0.6934 ± 0.0041	0.2279 ± 0.0029	0.0038 ± 0.0002	0.0042 ± 0.0002
333.2	8.11 ± 0.06	0.0651 ± 0.0020	0.6940 ± 0.0041	0.2274 ± 0.0029	0.0040 ± 0.0002	0.0042 ± 0.0002
333.2	10.13 ± 0.05	0.0776 ± 0.0022	0.6895 ± 0.0041	0.2195 ± 0.0028	0.0049 ± 0.0004	0.0095 ± 0.0003
333.2	10.11 ± 0.05	0.0739 ± 0.0022	0.6880 ± 0.0042	0.2246 ± 0.0029	0.0039 ± 0.0003	0.0087 ± 0.0003
333.2	12.15 ± 0.10	0.0732 ± 0.0021	0.7172 ± 0.0038	0.1955 ± 0.0024	0.0060 ± 0.0006	0.0219 ± 0.0006
333.2	14.21 ± 0.20	0.0684 ± 0.0020	0.7285 ± 0.0036	0.1887 ± 0.0023	0.0098 ± 0.0010	0.0367 ± 0.0010
333.2	14.16 ± 0.20	0.0706 ± 0.0020	0.7295 ± 0.0036	0.1859 ± 0.0022	0.0118 ± 0.0010	0.0336 ± 0.0009
333.2	16.16 ± 0.20	0.0689 ± 0.0020	0.7371 ± 0.0035	0.1793 ± 0.0021	0.0107 ± 0.0011	0.0402 ± 0.0011

Tabelle D 10: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumacetat (0.5 mol/kg)						
T	$p \pm \Delta p$	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$
K	MPa	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
353.2	6.09 ± 0.03	0.0435 ± 0.0017	0.7079 ± 0.0039	0.2347 ± 0.0029	0.0083 ± 0.0003	0.0034 ± 0.0001
353.2	8.09 ± 0.04	0.0547 ± 0.0019	0.6968 ± 0.0041	0.2348 ± 0.0030	0.0083 ± 0.0004	0.0041 ± 0.0002
353.1	8.19 ± 0.05	0.0560 ± 0.0019	0.6954 ± 0.0041	0.2348 ± 0.0030	0.0075 ± 0.0003	0.0045 ± 0.0002
353.2	10.09 ± 0.05	0.0653 ± 0.0021	0.6892 ± 0.0042	0.2317 ± 0.0030	0.0069 ± 0.0003	0.0065 ± 0.0002
353.1	10.10 ± 0.05	0.0650 ± 0.0021	0.6919 ± 0.0042	0.2294 ± 0.0029	0.0068 ± 0.0004	0.0063 ± 0.0002
353.2	12.11 ± 0.08	0.0743 ± 0.0022	0.6925 ± 0.0041	0.2194 ± 0.0028	0.0072 ± 0.0004	0.0105 ± 0.0003
353.2	12.11 ± 0.08	0.0708 ± 0.0021	0.6944 ± 0.0041	0.2211 ± 0.0028	0.0075 ± 0.0004	0.0105 ± 0.0003
353.2	14.06 ± 0.15	0.0798 ± 0.0024	0.6895 ± 0.0042	0.2167 ± 0.0028	0.0106 ± 0.0007	0.0185 ± 0.0006
353.2	14.11 ± 0.15	0.0773 ± 0.0023	0.6930 ± 0.0041	0.2158 ± 0.0028	0.0090 ± 0.0006	0.0182 ± 0.0006
353.2	16.13 ± 0.20	0.0770 ± 0.0022	0.7158 ± 0.0039	0.1926 ± 0.0024	0.0107 ± 0.0008	0.0246 ± 0.0007
353.3	16.11 ± 0.10	0.0712 ± 0.0021	0.7117 ± 0.0039	0.2030 ± 0.0025	0.0111 ± 0.0008	0.0235 ± 0.0007

Tabelle D 11: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (50 mol-%) + Natriumacetat (0.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
333.2	8.09 ± 0.05	0.1690 ± 0.0044	0.4153 ± 0.0083	0.3989 ± 0.0070	0.0030 ± 0.0003	0.0086 ± 0.0003
333.2	10.10 ± 0.05	0.1989 ± 0.0048	0.4128 ± 0.0081	0.3717 ± 0.0065	0.0040 ± 0.0006	0.0216 ± 0.0006
333.2	12.13 ± 0.10	0.1635 ± 0.0042	0.4814 ± 0.0072	0.3351 ± 0.0055	0.0136 ± 0.0022	0.0842 ± 0.0021
333.1	12.09 ± 0.10	0.1612 ± 0.0041	0.4917 ± 0.0070	0.3270 ± 0.0053	0.0135 ± 0.0021	0.0821 ± 0.0020
333.2	14.11 ± 0.20	0.1430 ± 0.0037	0.5235 ± 0.0066	0.3129 ± 0.0049	0.0209 ± 0.0027	0.1027 ± 0.0025
333.2	14.11 ± 0.15	0.1542 ± 0.0040	0.5050 ± 0.0069	0.3166 ± 0.0051	0.0202 ± 0.0026	0.0994 ± 0.0024
333.2	16.11 ± 0.20	0.1417 ± 0.0037	0.5292 ± 0.0065	0.3070 ± 0.0048	0.0232 ± 0.0026	0.0986 ± 0.0024
333.2	16.11 ± 0.15	0.1363 ± 0.0036	0.5405 ± 0.0064	0.3003 ± 0.0046	0.0218 ± 0.0027	0.1022 ± 0.0024
353.2	12.07 ± 0.04	0.1885 ± 0.0047	0.4113 ± 0.0082	0.3830 ± 0.0068	0.0077 ± 0.0008	0.0267 ± 0.0008
353.2	14.09 ± 0.08	0.1794 ± 0.0045	0.4513 ± 0.0076	0.3510 ± 0.0060	0.0114 ± 0.0013	0.0448 ± 0.0012
353.2	14.11 ± 0.10	0.1875 ± 0.0047	0.4456 ± 0.0077	0.3477 ± 0.0060	0.0111 ± 0.0013	0.0460 ± 0.0012
353.2	16.11 ± 0.20	0.1596 ± 0.0042	0.4942 ± 0.0071	0.3245 ± 0.0053	0.0172 ± 0.0018	0.0656 ± 0.0016
353.2	16.11 ± 0.15	0.1568 ± 0.0042	0.4929 ± 0.0072	0.3281 ± 0.0054	0.0175 ± 0.0018	0.0662 ± 0.0016

Tabelle D 12: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (75 mol-%) + Natriumacetat (0.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.2	6.23 ± 0.02	0.4246 ± 0.0078	0.1326 ± 0.0103	0.4283 ± 0.0096	0.0009 ± 0.0001	0.0050 ± 0.0002
313.1	6.11 ± 0.02	0.4356 ± 0.0079	0.1282 ± 0.0102	0.4219 ± 0.0095	0.0009 ± 0.0001	0.0047 ± 0.0002
333.2	6.11 ± 0.06	0.2593 ± 0.0065	0.1734 ± 0.0123	0.5486 ± 0.0119	0.0021 ± 0.0003	0.0092 ± 0.0003
333.2	6.11 ± 0.05	0.2410 ± 0.0062	0.1913 ± 0.0122	0.5487 ± 0.0117	0.0019 ± 0.0002	0.0085 ± 0.0003
333.2	8.11 ± 0.05	0.3841 ± 0.0077	0.1356 ± 0.0110	0.4639 ± 0.0104	0.0018 ± 0.0003	0.0130 ± 0.0004
333.2	8.11 ± 0.05	0.3634 ± 0.0075	0.1561 ± 0.0109	0.4640 ± 0.0102	0.0019 ± 0.0003	0.0122 ± 0.0004
333.2	10.06 ± 0.06	0.6398 ± 0.0077	0.0681 ± 0.0073	0.2804 ± 0.0069	0.0029 ± 0.0007	0.0285 ± 0.0008
333.2	10.09 ± 0.05	0.6109 ± 0.0077	0.0878 ± 0.0076	0.2897 ± 0.0070	0.0031 ± 0.0007	0.0275 ± 0.0008
353.2	6.08 ± 0.01	0.1904 ± 0.0056	0.1781 ± 0.0134	0.6097 ± 0.0132	0.0052 ± 0.0005	0.0156 ± 0.0004
353.2	6.08 ± 0.02	0.1834 ± 0.0055	0.1735 ± 0.0137	0.6213 ± 0.0135	0.0026 ± 0.0004	0.0142 ± 0.0004
353.1	8.11 ± 0.07	0.2631 ± 0.0068	0.1518 ± 0.0128	0.5646 ± 0.0125	0.0030 ± 0.0005	0.0187 ± 0.0005
353.2	8.11 ± 0.07	0.2607 ± 0.0067	0.1541 ± 0.0128	0.5647 ± 0.0125	0.0027 ± 0.0005	0.0178 ± 0.0005
353.2	10.11 ± 0.05	0.3582 ± 0.0078	0.1439 ± 0.0114	0.4799 ± 0.0109	0.0044 ± 0.0007	0.0245 ± 0.0007
353.2	10.11 ± 0.07	0.3350 ± 0.0075	0.1622 ± 0.0114	0.4845 ± 0.0108	0.0040 ± 0.0006	0.0246 ± 0.0007
353.2	10.11 ± 0.07	0.3254 ± 0.0072	0.1816 ± 0.0111	0.4745 ± 0.0103	0.0043 ± 0.0006	0.0234 ± 0.0006

Tabelle D 13: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumacetat (1.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.2	6.16 ± 0.02	0.0554 ± 0.0019	0.6778 ± 0.0041	0.2276 ± 0.0029	0.0024 ± 0.0001	0.0017 ± 0.0001
313.2	9.11 ± 0.15	0.0567 ± 0.0018	0.7079 ± 0.0037	0.1950 ± 0.0024	0.0053 ± 0.0009	0.0338 ± 0.0009
313.2	9.11 ± 0.15	0.0601 ± 0.0019	0.7059 ± 0.0037	0.1926 ± 0.0023	0.0056 ± 0.0009	0.0355 ± 0.0010
313.2	10.11 ± 0.20	0.0586 ± 0.0018	0.7122 ± 0.0036	0.1880 ± 0.0023	0.0067 ± 0.0010	0.0389 ± 0.0010
313.2	10.11 ± 0.20	0.0554 ± 0.0018	0.7169 ± 0.0035	0.1869 ± 0.0022	0.0065 ± 0.0010	0.0375 ± 0.0010
333.1	6.23 ± 0.01	0.0463 ± 0.0017	0.6884 ± 0.0039	0.2258 ± 0.0028	0.0038 ± 0.0002	0.0018 ± 0.0001
333.2	8.11 ± 0.04	0.0559 ± 0.0019	0.6806 ± 0.0040	0.2241 ± 0.0028	0.0043 ± 0.0002	0.0038 ± 0.0002
333.2	8.11 ± 0.04	0.0559 ± 0.0019	0.6825 ± 0.0040	0.2224 ± 0.0028	0.0039 ± 0.0002	0.0035 ± 0.0002
333.2	10.09 ± 0.05	0.0614 ± 0.0019	0.6800 ± 0.0040	0.2194 ± 0.0028	0.0048 ± 0.0003	0.0078 ± 0.0003
333.2	10.11 ± 0.07	0.0636 ± 0.0020	0.6766 ± 0.0041	0.2205 ± 0.0028	0.0043 ± 0.0003	0.0079 ± 0.0003
333.2	12.11 ± 0.10	0.0637 ± 0.0020	0.6813 ± 0.0041	0.2136 ± 0.0027	0.0049 ± 0.0006	0.0217 ± 0.0006
333.2	12.11 ± 0.15	0.0656 ± 0.0020	0.6863 ± 0.0040	0.2063 ± 0.0026	0.0046 ± 0.0006	0.0201 ± 0.0006
333.2	14.11 ± 0.20	0.0609 ± 0.0019	0.6940 ± 0.0039	0.2043 ± 0.0025	0.0058 ± 0.0009	0.0321 ± 0.0009
333.2	14.11 ± 0.20	0.0670 ± 0.0020	0.6817 ± 0.0040	0.2104 ± 0.0026	0.0051 ± 0.0009	0.0341 ± 0.0010
333.2	16.11 ± 0.25	0.0669 ± 0.0020	0.6848 ± 0.0040	0.2061 ± 0.0026	0.0054 ± 0.0010	0.0386 ± 0.0011
333.2	16.11 ± 0.30	0.0628 ± 0.0020	0.6945 ± 0.0039	0.2006 ± 0.0025	0.0044 ± 0.0009	0.0372 ± 0.0010

Tabelle D 13: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumacetat (1.5 mol/kg)						
T	$p \pm \Delta p$	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$
K	MPa	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
353.1	6.20 ± 0.01	0.0379 ± 0.0016	0.6899 ± 0.0039	0.2317 ± 0.0029	0.0077 ± 0.0003	0.0026 ± 0.0001
353.2	8.11 ± 0.05	0.0457 ± 0.0017	0.6884 ± 0.0040	0.2258 ± 0.0028	0.0064 ± 0.0003	0.0035 ± 0.0001
353.2	8.11 ± 0.05	0.0472 ± 0.0017	0.6865 ± 0.0040	0.2263 ± 0.0028	0.0068 ± 0.0003	0.0032 ± 0.0001
353.1	10.11 ± 0.07	0.0561 ± 0.0019	0.6813 ± 0.0041	0.2225 ± 0.0028	0.0066 ± 0.0003	0.0055 ± 0.0002
353.1	10.11 ± 0.07	0.0561 ± 0.0019	0.6832 ± 0.0040	0.2210 ± 0.0028	0.0067 ± 0.0003	0.0047 ± 0.0002
353.1	12.11 ± 0.06	0.0604 ± 0.0019	0.6858 ± 0.0040	0.2139 ± 0.0027	0.0072 ± 0.0004	0.0082 ± 0.0003
353.1	12.11 ± 0.07	0.0601 ± 0.0019	0.6873 ± 0.0039	0.2130 ± 0.0027	0.0068 ± 0.0004	0.0079 ± 0.0003
353.1	14.11 ± 0.08	0.0609 ± 0.0019	0.6884 ± 0.0040	0.2101 ± 0.0026	0.0089 ± 0.0005	0.0146 ± 0.0004
353.2	14.11 ± 0.08	0.0644 ± 0.0020	0.6905 ± 0.0039	0.2053 ± 0.0026	0.0083 ± 0.0005	0.0136 ± 0.0004
353.1	16.11 ± 0.15	0.0606 ± 0.0019	0.6939 ± 0.0039	0.2038 ± 0.0025	0.0105 ± 0.0007	0.0210 ± 0.0006
353.1	16.11 ± 0.15	0.0628 ± 0.0019	0.7045 ± 0.0038	0.1922 ± 0.0024	0.0095 ± 0.0006	0.0188 ± 0.0005

Tabelle D 14: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (50 mol-%) + Natriumacetat (1.5 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.2	6.13 ± 0.03	0.1600 ± 0.0042	0.3991 ± 0.0083	0.3935 ± 0.0068	0.0013 ± 0.0001	0.0032 ± 0.0001
313.2	6.13 ± 0.03	0.1543 ± 0.0041	0.4048 ± 0.0083	0.3933 ± 0.0068	0.0011 ± 0.0001	0.0029 ± 0.0001
313.2	9.11 ± 0.20	0.1429 ± 0.0038	0.4692 ± 0.0072	0.3292 ± 0.0053	0.0142 ± 0.0022	0.0844 ± 0.0020
313.2	9.11 ± 0.20	0.1352 ± 0.0037	0.4830 ± 0.0070	0.3247 ± 0.0052	0.0113 ± 0.0022	0.0866 ± 0.0021
313.2	10.11 ± 0.20	0.1403 ± 0.0038	0.4755 ± 0.0071	0.3235 ± 0.0052	0.0131 ± 0.0023	0.0906 ± 0.0022
313.2	10.11 ± 0.20	0.1352 ± 0.0037	0.4861 ± 0.0070	0.3201 ± 0.0051	0.0115 ± 0.0022	0.0883 ± 0.0021
333.2	6.11 ± 0.03	0.1113 ± 0.0035	0.4227 ± 0.0083	0.4153 ± 0.0071	0.0030 ± 0.0002	0.0048 ± 0.0002
333.2	8.11 ± 0.05	0.1448 ± 0.0040	0.4096 ± 0.0083	0.3960 ± 0.0068	0.0027 ± 0.0002	0.0074 ± 0.0002
333.1	10.11 ± 0.06	0.1612 ± 0.0042	0.4094 ± 0.0081	0.3801 ± 0.0066	0.0036 ± 0.0005	0.0184 ± 0.0005
333.1	10.11 ± 0.07	0.1697 ± 0.0043	0.4124 ± 0.0080	0.3693 ± 0.0064	0.0032 ± 0.0005	0.0185 ± 0.0005
333.2	12.11 ± 0.12	0.1356 ± 0.0037	0.4662 ± 0.0073	0.3429 ± 0.0056	0.0087 ± 0.0014	0.0546 ± 0.0014
333.1	14.09 ± 0.15	0.1541 ± 0.0041	0.4479 ± 0.0076	0.3355 ± 0.0055	0.0126 ± 0.0019	0.0720 ± 0.0018
333.2	14.19 ± 0.15	0.1462 ± 0.0039	0.4750 ± 0.0072	0.3217 ± 0.0052	0.0117 ± 0.0017	0.0671 ± 0.0017
333.2	16.19 ± 0.20	0.1219 ± 0.0034	0.5010 ± 0.0068	0.3211 ± 0.0050	0.0186 ± 0.0022	0.0822 ± 0.0020
333.2	16.19 ± 0.20	0.1435 ± 0.0038	0.4752 ± 0.0071	0.3208 ± 0.0051	0.0156 ± 0.0021	0.0811 ± 0.0020

Tabelle D 14: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (50 mol-%) + Natriumacetat (1.5 mol/kg)						
T	$p \pm \Delta p$	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$
K	MPa	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
353.1	6.19 ± 0.01	0.0868 ± 0.0031	0.4300 ± 0.0084	0.4303 ± 0.0073	0.0062 ± 0.0003	0.0075 ± 0.0002
353.1	8.09 ± 0.05	0.0987 ± 0.0033	0.4256 ± 0.0084	0.4229 ± 0.0072	0.0058 ± 0.0004	0.0105 ± 0.0003
353.2	8.11 ± 0.06	0.1052 ± 0.0033	0.4382 ± 0.0080	0.4054 ± 0.0068	0.0068 ± 0.0004	0.0105 ± 0.0003
353.2	10.11 ± 0.05	0.1344 ± 0.0039	0.4027 ± 0.0086	0.4110 ± 0.0072	0.0050 ± 0.0004	0.0143 ± 0.0004
353.2	10.11 ± 0.05	0.1370 ± 0.0040	0.4037 ± 0.0085	0.4077 ± 0.0071	0.0049 ± 0.0004	0.0137 ± 0.0004
353.2	12.11 ± 0.05	0.1531 ± 0.0042	0.4042 ± 0.0084	0.3906 ± 0.0068	0.0060 ± 0.0007	0.0234 ± 0.0006
353.1	12.11 ± 0.07	0.1527 ± 0.0042	0.4062 ± 0.0083	0.3887 ± 0.0067	0.0061 ± 0.0007	0.0232 ± 0.0006
353.1	14.11 ± 0.07	0.1640 ± 0.0044	0.3986 ± 0.0084	0.3824 ± 0.0067	0.0060 ± 0.0010	0.0400 ± 0.0011
353.1	14.11 ± 0.07	0.1552 ± 0.0043	0.4162 ± 0.0082	0.3741 ± 0.0065	0.0057 ± 0.0010	0.0365 ± 0.0010
353.1	16.06 ± 0.15	0.1478 ± 0.0041	0.4321 ± 0.0080	0.3615 ± 0.0061	0.0074 ± 0.0013	0.0519 ± 0.0013
353.1	16.11 ± 0.15	0.1421 ± 0.0040	0.4369 ± 0.0080	0.3601 ± 0.0061	0.0067 ± 0.0013	0.0516 ± 0.0013

Tabelle D 15: Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumacetat (3 mol/kg)						
T K	$p \pm \Delta p$ MPa	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$ mol/mol	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$ mol/mol	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$ mol/mol	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$ mol/mol	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$ mol/mol
313.2	6.09 ± 0.01	0.0490 ± 0.0017	0.6590 ± 0.0039	0.2166 ± 0.0027	0.0021 ± 0.0001	0.0010 ± 0.0000
313.2	6.11 ± 0.04	0.0487 ± 0.0017	0.6578 ± 0.0040	0.2178 ± 0.0027	0.0017 ± 0.0001	0.0011 ± 0.0001
313.1	9.09 ± 0.10	0.0562 ± 0.0018	0.6678 ± 0.0039	0.1985 ± 0.0025	0.0038 ± 0.0006	0.0207 ± 0.0006
313.2	9.11 ± 0.12	0.0555 ± 0.0018	0.6732 ± 0.0038	0.1940 ± 0.0024	0.0037 ± 0.0006	0.0207 ± 0.0006
313.2	10.11 ± 0.15	0.0514 ± 0.0017	0.6783 ± 0.0038	0.1918 ± 0.0023	0.0042 ± 0.0007	0.0242 ± 0.0007
313.2	10.11 ± 0.15	0.0531 ± 0.0018	0.6780 ± 0.0038	0.1896 ± 0.0023	0.0047 ± 0.0007	0.0247 ± 0.0007
333.2	6.16 ± 0.01	0.0393 ± 0.0015	0.6648 ± 0.0039	0.2195 ± 0.0027	0.0031 ± 0.0001	0.0012 ± 0.0000
333.1	8.16 ± 0.05	0.0483 ± 0.0017	0.6530 ± 0.0041	0.2219 ± 0.0028	0.0036 ± 0.0002	0.0028 ± 0.0001
333.2	8.09 ± 0.05	0.0506 ± 0.0017	0.6469 ± 0.0041	0.2251 ± 0.0028	0.0042 ± 0.0002	0.0033 ± 0.0001
333.1	10.13 ± 0.05	0.0557 ± 0.0018	0.6563 ± 0.0040	0.2121 ± 0.0027	0.0033 ± 0.0002	0.0054 ± 0.0002
333.1	10.11 ± 0.05	0.0553 ± 0.0018	0.6574 ± 0.0040	0.2116 ± 0.0026	0.0030 ± 0.0002	0.0048 ± 0.0002
333.1	12.13 ± 0.07	0.0541 ± 0.0018	0.6679 ± 0.0039	0.2008 ± 0.0025	0.0052 ± 0.0004	0.0136 ± 0.0004
333.2	12.13 ± 0.08	0.0557 ± 0.0018	0.6682 ± 0.0039	0.1996 ± 0.0025	0.0049 ± 0.0004	0.0127 ± 0.0004
333.1	14.11 ± 0.12	0.0566 ± 0.0018	0.6720 ± 0.0039	0.1935 ± 0.0024	0.0060 ± 0.0006	0.0195 ± 0.0006
333.1	14.11 ± 0.15	0.0580 ± 0.0019	0.6717 ± 0.0039	0.1923 ± 0.0024	0.0062 ± 0.0006	0.0196 ± 0.0006
333.1	16.11 ± 0.15	0.0599 ± 0.0019	0.6679 ± 0.0040	0.1929 ± 0.0024	0.0068 ± 0.0007	0.0243 ± 0.0007
333.2	16.11 ± 0.15	0.0569 ± 0.0018	0.6770 ± 0.0038	0.1885 ± 0.0023	0.0066 ± 0.0007	0.0233 ± 0.0007

Tabelle D 15: (Fortsetzung)

Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure (25 mol-%) + Natriumacetat (3 mol/kg)						
T	$p \pm \Delta p$	$x_{CO_2} \pm \Delta x_{CO_2}$	$x_{H_2O} \pm \Delta x_{H_2O}$	$x_{HAc} \pm \Delta x_{HAc}$	$y_{H_2O} \pm \Delta y_{H_2O}$	$y_{HAc} \pm \Delta y_{HAc}$
K	MPa	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol
353.1	6.25 ± 0.01	0.0324 ± 0.0014	0.6703 ± 0.0038	0.2194 ± 0.0027	0.0071 ± 0.0002	0.0023 ± 0.0001
353.1	6.25 ± 0.01	0.0328 ± 0.0014	0.6692 ± 0.0038	0.2201 ± 0.0027	0.0073 ± 0.0002	0.0023 ± 0.0001
353.1	8.11 ± 0.05	0.0395 ± 0.0016	0.6642 ± 0.0039	0.2190 ± 0.0027	0.0068 ± 0.0003	0.0029 ± 0.0001
353.1	8.11 ± 0.05	0.0409 ± 0.0016	0.6633 ± 0.0039	0.2187 ± 0.0027	0.0065 ± 0.0002	0.0027 ± 0.0001
353.1	10.11 ± 0.07	0.0494 ± 0.0017	0.6579 ± 0.0040	0.2158 ± 0.0027	0.0055 ± 0.0002	0.0042 ± 0.0001
353.2	10.11 ± 0.08	0.0485 ± 0.0017	0.6602 ± 0.0040	0.2144 ± 0.0027	0.0059 ± 0.0003	0.0041 ± 0.0001
353.1	12.11 ± 0.15	0.0530 ± 0.0018	0.6601 ± 0.0040	0.2101 ± 0.0026	0.0069 ± 0.0003	0.0067 ± 0.0002
353.1	12.11 ± 0.10	0.0536 ± 0.0018	0.6603 ± 0.0040	0.2097 ± 0.0026	0.0065 ± 0.0003	0.0062 ± 0.0002
353.1	14.11 ± 0.10	0.0572 ± 0.0018	0.6601 ± 0.0040	0.2062 ± 0.0026	0.0076 ± 0.0004	0.0107 ± 0.0003
353.1	14.11 ± 0.12	0.0574 ± 0.0018	0.6622 ± 0.0040	0.2041 ± 0.0025	0.0074 ± 0.0004	0.0102 ± 0.0003
353.2	16.11 ± 0.12	0.0590 ± 0.0019	0.6617 ± 0.0040	0.2014 ± 0.0025	0.0089 ± 0.0006	0.0162 ± 0.0005
353.2	16.11 ± 0.12	0.0585 ± 0.0019	0.6640 ± 0.0039	0.1995 ± 0.0025	0.0090 ± 0.0006	0.0159 ± 0.0005

E Liste der Studien- und Diplomarbeiten

Studienarbeiten

Anke Schmalzbauer	Experimentelle Untersuchungen von Hochdruck-phasengleichgewichten im System Kohlendioxid - Wasser - Essigsäure	1998
Tobias Vogel	Experimentelle Untersuchungen von Hochdruck-phasengleichgewichten im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + (Salz)	1999

Diplomarbeiten

Arash Kiyanvash	Experimentelle Untersuchungen von Hochdruck-phasengleichgewichten im System Kohlendioxid + Wasser + Essigsäure + Natriumacetat	2001

Lebenslauf

Geburtsdatum:	20.05.1970
Geburtsort:	Bad Dürkheim
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulbildung

1976 - 1980	Grundschule Grethen in Bad Dürkheim
1980 - 1989	Werner-Heisenberg-Gymnasium Bad Dürkheim Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

1989 - 1990	Grundwehrdienst in Koblenz

Studium

1990 - 1996	Studium an der Universität Kaiserslautern Studiengang: Maschinenbau und Verfahrenstechnik Vertiefungsrichtung: Allgemeine Verfahrenstechnik Abschluss: Dipl.-Ing. (März 1996)
1993 - 1995	Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Kaiserslautern

Berufliche Tätigkeit

Juni 1996 - Februar 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik Prof. Dr.-Ing. G. Maurer Universität Kaiserslautern
seit März 2002	Mitarbeiter bei der BASF Aktiengesellschaft Ludwigshafen/Rhein