

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 |