

FORTSCHRITT-
BERICHTE

VDI

Dipl.-Ing. Karlheinz Brudi, Karlsruhe

**Bestimmung von
Verteilungskoeffizienten
in ternären Mischsystemen
mit Wasser, überkritischem
Kohlendioxid und
organischen Komponenten**

Reihe **3**: Verfahrenstechnik

Nr. **505**

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
1.1 Einleitung	1
1.2 Aufgabenstellung.....	1
2 Grundlagen.....	3
2.1 Bedeutung der überkritischen Medien.....	3
2.2 Eigenschaften überkritischer Medien.....	4
2.2.1 Transporteigenschaften	5
2.2.2 Lösungseigenschaften	7
2.3 Bedeutung der Phasengleichgewichte für die Extraktion.....	8
2.4 Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten	10
2.5 Eigenschaften des Systems Wasser - Kohlendioxid	10
2.5.1 Dichten von Kohlendioxid und Wasser.....	10
2.5.2 Phasengleichgewicht zwischen Wasser und Kohlendioxid.....	11
2.6 Löslichkeiten der organischen Substanzen in Wasser	12
2.7 Löslichkeiten der organischen Substanzen in überkritischem Kohlendioxid	13
2.8 Gleichgewicht ternärer Systeme	14
3 Experimenteller Teil	15
3.1 Meßkonzept.....	15
3.2 Beschreibung der verwendeten Apparatur	15
3.3 Messungen der Dichte.....	18
3.4 Messungen im Zweistoffsystem Wasser - organischer Stoff	18
3.5 Messungen im Zweistoffsystem Kohlendioxid - organischer Stoff.....	19
3.6 Versuchsdurchführung	19
3.7 Versuchsprogramm	20

3.8 Analytik	24
3.8.1 UV-Spektroskopie	24
3.8.2 Mikrofestphasenextraktion und Gaschromatographie	24
3.8.3 Gaschromatographie mit selektivem Massendetektor	26
3.9 Bestimmung der Verteilungskoeffizienten	27
3.10 Fehlerabschätzung	28
4 Ergebnisse	30
4.1 Dichtemessungen	30
4.2 Versuche zur Gleichgewichtseinstellung	31
4.3 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der Messungen	33
4.4 Binäre Systeme	35
4.4.1 Löslichkeit von Phenol in Wasser	35
4.4.1.1 Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Phenol in Wasser	35
4.4.1.2 Druckabhängigkeit der Löslichkeit von Phenol in Wasser	36
4.4.2 Untersuchung des Systems Kohlendioxid - Benzaldehyd	38
4.5 Meßergebnisse für Phenol	39
4.5.1 Einfluß des Drucks auf den Verteilungskoeffizienten	39
4.5.2 Einfluß der Temperatur auf den Verteilungskoeffizienten	40
4.5.3 Einfluß der Ausgangskonzentration des organischen Stoffes im Wasser	43
4.5.4 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten	45
4.5.4.1 Vergleich der verwendeten Apparaturen und Meßmethoden	45
4.5.4.2 Vergleich der Absolutwerte	47
4.5.4.3 Vergleich der Druckabhängigkeit	48
4.5.4.4 Vergleich der Temperaturabhängigkeit	48
4.6 Messungen mit Benzaldehyd	49
4.7 Messungen mit Koffein	52
4.8 Messungen mit weiteren Substanzen	53
4.8.1 2-Hexanon	53
4.8.2 Cyclohexanol	54
4.8.3 Vanillin	55
4.8.4 Sonstige Substanzen	56

4.9 Zusammenhang mit der Molekülstruktur	58
4.9.1 Grundstruktur	58
4.10 Messungen mit Mischungen	60
4.10.1 Mischung einer organischen Substanz mit Salzen.....	60
4.10.2 Untersuchung des Einflusses der Salzkonzentration.....	61
4.10.3 Mischungen mehrerer organischer Substanzen.....	65
5 Theoretischer Teil	68
5.1 Theoretische Grundlagen.....	68
5.1.1 Phasengleichgewichte.....	68
5.1.2 Fugazität und Fugazitätskoeffizient	69
5.1.3 Zustandsgleichungen	70
5.1.4 Mischungsregeln	72
5.2 Vorgehensweise bei der Modellierung.....	74
5.2.1 Ziele der Modellierung	74
5.2.2 Ablauf der Berechnung.....	75
5.2.3 Computerprogramm.....	77
5.3 Ergebnisse der Modellierung	78
5.3.1 Berechnung des Verteilungskoeffizienten aus den Löslichkeiten	78
5.3.2 Berechnung der binären Wechselwirkungskoeffizienten und der Verteilungskoeffizienten.....	82
5.3.2.1 System Wasser - Kohlendioxid	82
5.3.2.2 System Wasser - Kohlendioxid - Benzaldehyd.....	84
5.3.2.3 System Wasser - Kohlendioxid - Phenol.....	86
5.3.2.4 System Wasser - Kohlendioxid - Benzylalkohol	89
5.3.2.5 System Wasser - Kohlendioxid - Benzoesäure.....	90
5.3.3 Fazit	92
6 Zusammenfassung	93
7. Anhang	98
7.1 Konstruktionszeichnung der Hochdruck-Sichtzelle	99
7.2 Lieferantenverzeichnis	100
7.3 Fehlerabschätzung für Benzylalkohol	102

7.4 Berechnung der Dichte von Kohlendioxid nach IUPAC	104
7.5 Chromatogramme.....	105
7.6 Meßergebnisse.....	107
7.7 Flußdiagramm zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten	115
7.8 Programmlisting	117
7.9 Eingabedatei mit kritischen Daten	134
7.10 Eingabedatei mit anzupassenden Daten	134
8. Literaturverzeichnis.....	135