

# **Untersuchungen zu Phasengleichgewichten in ternären Systemen mit nahekritischem Kohlendioxid und einer ionischen Flüssigkeit**

Dem Fachbereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik

der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Krasimir Chobanov**

aus Sandanski, Bulgarien

Kaiserslautern 2011

D 386



# **Untersuchungen zu Phasengleichgewichten in ternären Systemen mit nahekritischem Kohlendioxid und einer ionischen Flüssigkeit**

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

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Krasimir Chobanov**  
aus Sandanski, Bulgarien

Eingereicht am: 30.01.2011

Mündliche Prüfung am: 01.07.2011

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. habil. Hans Hasse

Referenten: Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Maurer

Prof. Dipl.-Ing. Dr. techn. Hans-Jörg Bart

Dekan: Prof. Dr.-Ing. Bernd Sauer





## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von 2006 bis 2010 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiterin von Herrn Prof. Maurer am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Technischen Universität Kaiserslautern.

Herr Professor Maurer hat meine Arbeit stets sehr engagiert betreut und unterstützt. Dafür und für das mir, durch die Überlassung des Themas, entgegengebrachte Vertrauen sei ihm an dieser Stelle besonders gedankt.

Herrn Professor Bart danke ich für die Übernahme des Koreferats und für das meine Arbeit entgegengebrachte Interesse. Herrn Professor Hasse danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Bei allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls möchte ich mich für die immer kooperative und freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. Mein besonderer Dank gilt Frau Reim und Herrn Mrawek für ihre Unterstützung im Lehrstuhllalltag.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG-SPP 1191 „Ionic liquids“ danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Kaiserslautern, im Juli 2011

Krasimir Chobanov



## Abstract

Ionic liquids (IL) are molten salts, which are liquid at around room temperature and characterized by melting points below 100 °C. Due to their unique properties for example, very low vapor pressure, good electrical conductivity, solvation properties, etc., this new class of materials has attracted rapidly increasing scientific interest over recent years and ionic liquids have been applied in electrochemical, analytical, synthetic and engineering applications.

Homogeneous binary liquid mixtures can be forced to undergo a liquid-liquid phase split by pressurization with a gas near its critical temperature. This high-pressure equilibrium phenomenon is commonly called “salting-out by a nearcritical gas” and it was investigated at the University of Kaiserslautern in previous works during four doctoral dissertations. This phenomenon is expected to enable higher conversion rates in chemical processes and/or economical extraction of reaction products.

The first part of the present work deals with homogeneous liquid mixtures of an IL and a lower alcohol (for a hydrophobic IL) or water (for a hydrophilic IL). Such systems can be forced to undergo a liquid-liquid phase split resulting in a three phase liquid-liquid-vapor ( $L_1L_2V$ ) equilibrium.

The equipment used for this experimental work was first established by Wendland (1994), modified and extended by Adrian (1997) as well as by Freitag (2003) and Ulanova (2007) and additionally adapted and extended in the present work. It operates according to the static-analytical method. The central part of the equipment is a temperature-controlled, cylindrical, high-pressure view cell with an internal volume of about 30 cm<sup>3</sup>. Two external sample loops enable taking samples of the coexisting liquid phases. The compositions of the coexisting liquid phases are determined by gas chromatography and high-performance liquid chromatography. An integrated vibrating tube densimeter allows the determination of the densities of the phases.

Initially the phase equilibrium of two ternary systems (carbon dioxide + methanol + 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) and (carbon dioxide + 1-butanol + 1-n-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) was measured at temperatures between 293 and 333 K. In these systems a liquid-liquid phase split exists only at pressures between a lower (where both liquid phases become critical and coexist with the vapor phase) and an upper critical endpoint (where one of the liquid phases becomes critical with the vapor phase). The composition of the three coexisting phases  $L_1$ ,  $L_2$  and  $V$  differ considerably. A high-density ionic liquid rich phase  $L_1$  coexists with an alkanol rich liquid phase  $L_2$  with a lower density and a vapor phase  $V$ . In both systems it was observed that, at constant temperature, increasing pressure shifts the  $L_1$  to a higher content of ionic liquid and gas and a lower content of alkanol. At the same time in the  $L_2$  phase the mole fractions of ionic liquid and alkanol decrease. At higher temperatures the difference between the pressure values of the critical endpoints decreases.

Four other systems with a hydrophilic ionic liquid and water were investigated. All exhibit nearly the same phase behavior. Three-phase equilibrium is observed only at temperatures below the critical temperature of the gas and the pressure range of the three-phase region is extremely narrow ( $\approx 0.05$  MPa).

The behavior of the system (carbon dioxide + water + ethylene carbonate) was also investigated. This system has a more complicated phase behavior. At temperatures lower than the critical temperature of carbon dioxide a four-phase equilibrium  $L_1L_2L_3V$  as well as three-phase equilibria can be observed. The compositions of the coexisting liquid phases  $L_1$  and  $L_2$  at 313 and 333 K were determined. It was observed that at high temperatures the liquid phases contain less carbon dioxide.

In the second part of the present work the solubility of carbon dioxide in three different mixtures of methanol and [bmim][PF<sub>6</sub>] (1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) was determined at temperatures between 313 and 373 K and pressures up to 10 MPa. The solubility of carbon dioxide increases with increasing concentration of methanol in the liquid mixture and decreases with increasing temperature. This experimental work was performed using an apparatus based on the synthetic gas

solubility method, where the pressure required to dissolve a precisely known amount of a gas in an exactly known amount of solvent at constant temperature is determined. The amount of gas is determined gravimetrically (or volumetrically) and the amount of the solvent is calculated from the density data and the volume displacement in a calibrated hand pump at constant temperature.

The theoretical section of the research presented here deals with the correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in binary mixtures of (methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]). With the aid of a molecular-thermodynamic model it is often possible to estimate of the solubility of a gas in a solvent mixture from the known solubility of the gas in each of the pure solvents which comprise the mixture. In this work several models, were applied and the results were compared to the experimental data.

The experimental results of this work are to be used for the development and testing of models to predict the high-pressure gas solubility and multiphase equilibria in similar systems with a near-critical gas and mixtures with an ionic liquid.



## Kurzfassung

Ionische Flüssigkeiten werden als alternative zu klassischen Lösungsmitteln für chemische Umsetzungen diskutiert u. a. auch für Reaktionen an denen gelöste Gase beteiligt sind. Deshalb ist die Kenntnis der Gaslöslichkeit sowie der eventuell auftretenden Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewicht in Systemen mit ionischen Flüssigkeiten sowohl von wissenschaftlichem als auch von technischem Interesse.

Das Aufpressen von Kohlendioxid bei einer Temperatur nahe dessen kritischer Temperatur auf eine homogene, einphasige, binäre flüssige Mischung aus einem organischen Lösungsmittel und einer hydrophoben ionischen Flüssigkeit bzw. aus Wasser und einer hydrophilen ionischen Flüssigkeit, kann zur Entmischung der zuvor homogenen Flüssigkeit in zwei koexistierende Flüssigphasen  $L_1$  und  $L_2$  (die mit einer Dampfphase  $V$  im Gleichgewicht stehen) führen.

Das zweiphasige flüssige System kann z. B. bei chemischen Umsetzungen, aber auch bei der Aufarbeitung von Reaktionslösungen von Vorteil sein, wenn z. B. die Extraktion eines Produkts in die zweite flüssige Phase zu einer Erhöhung des Umsatzes einer chemischen Reaktion führt.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewicht ternärer Systeme bestehend aus (Kohlendioxid + Alkohol/Wasser + ionische Flüssigkeit bzw. Ethylencarbonat) experimentell untersucht.

Zunächst wurden die Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichte von zwei organischen ternären Systemen (Kohlendioxid + Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) und (Kohlendioxid + 1-Butanol + [hmim][Tf<sub>2</sub>N]) bei Temperaturen zwischen 293 und 333 K und Drücken bis zu 12 MPa experimentell bestimmt. Die Untersuchungen bestanden aus dem Vermessen der Druck-Temperatur-Koordinaten der kritischen Endpunktlinien, sowie der Zusammensetzungen der im Dreiphasengleichgewicht koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$ .

Danach wurden an vier Systemen aus (Kohlendioxid + Wasser + ionische Flüssigkeit) ähnliche experimentelle Untersuchungen durchgeführt. Diese beschränkten sich jedoch im wesentlichen auf die Bestimmung des Druckbereiches in dem solche Mehrphasen-Gleichgewichte auftreten.

Bei dem wässrigen System (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat), das untersucht wurde, wurde ein deutlich komplizierteres Phasenverhalten beobachtet, in dem auch ein Vierphasengleichgewicht  $L_1L_2L_3V$  sowie zwei Typen von Dreiphasengleichgewichten auftreten. Für dieses System wurden sowohl die Druck-Temperatur-Koordinaten des unteren kritischen Endpunkts des Dreiphasen-Gleichgewichts als auch die des Vierphasengleichgewichts bestimmt. Außerdem wurde die Zusammensetzung der im Gleichgewicht koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei 313 und 333 K im Druckbereich von 6,05 bis 20,3 MPa bestimmt.

Darüber hinaus wurde die Löslichkeit von Kohlendioxid in drei homogenen, einphasigen Lösungsmittelgemischen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit unterschiedlicher Zusammensetzung experimentell bestimmt. Diese Untersuchungen erfolgten mit einer nach der synthetischen Methode arbeitenden Versuchsanordnung.

Abschließend wurde die Löslichkeit von Kohlendioxid in den untersuchten binären Lösungsmittelgemischen (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit Hilfe von Modellen der molekularen Thermodynamik abgeschätzt.



## Inhaltsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Abstract   | v  |
| Kurzfassung  | ix |
| Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes.....  | xv |
| 1. Einleitung.....   | 1  |
| 2. Theoretische Grundlagen.....  | 3  |
| 2.1 Nahe- und überkritische Fluide - Begriffsbestimmung und Eigenschaften.....               | 3  |
| 2.2 Ionische Flüssigkeiten.....  | 6  |
| 2.3 Hochdruckphasengleichgewichte binärer und ternärer fluider Gemische.....                 | 9  |
| 2.3.1 Binäres Phasenverhalten mit fluiden Phasen.....  | 9  |
| 2.3.2 Phasenverhalten ternärer Gemische mit einer ionischen Flüssigkeit....                  | 12 |
| 2.3.3 Phasenverhalten ternärer Gemische mit Vierphasengleichgewicht.....                     | 18 |
| 2.4 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte.....   | 21 |
| 2.4.1 Thermodynamische Grundlagen.....   | 21 |
| 2.4.2 $G^E$ -Ansatz.....   | 26 |
| 2.4.3 Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase.....   | 27 |
| 2.4.4 Partielle molare Volumina.....   | 28 |
| 2.4.5 Henrysche Konstante.....   | 28 |
| 3. Experimentelle Untersuchungen von Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichten...                 | 29 |
| 3.1 Überblick über die experimentellen Untersuchungen.....                                   | 29 |
| 3.2 Aufbau der Versuchsanlage für die Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichtsuntersuchungen..... | 30 |
| 3.2.1 Anlagenschema.....   | 31 |
| 3.3 Auswertung der Messergebnisse der Hochdruckversuche.....                                 | 35 |
| 3.3.1 Temperaturmessung.....   | 36 |
| 3.3.2 Druckmessung.....  | 36 |

|         |  |    |
|---------|--|----|
| 3.3.3   | Dichtemessung.....   | 37 |
| 3.3.4   | Gaschromatographische Analyse.....   | 38 |
| 3.3.5   | Flüssigkeitschromatographische Analyse.....  | 41 |
| 3.4     | Versuchsdurchführung.....  | 44 |
| 3.4.1   | Bestimmung kritischer Punkte.....  | 44 |
| 3.4.1.1 | Binäre kritische Punkte vom Typ $(L = V)$ im System<br>(Kohlendioxid + Methanol).....  | 45 |
| 3.4.1.2 | Ternäre kritische Punkte bei Dreiphasengleichgewichten vom<br>Typ $(L = L)V$ und $L(L = V)$ .....                              | 45 |
| 3.4.1.3 | Ternärer kritischer Endpunkt $L_1L_2(L_3 = V)$ der Vierphasenlinie im<br>System (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat)..... | 46 |
| 3.4.2   | Analyse ternärer Dreiphasengleichgewichte.....   | 46 |
| 3.5     | Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen.....  | 47 |
| 3.5.1   | Binäres System (Kohlendioxid + Methanol).....  | 48 |
| 3.5.2   | Ternäres System (Kohlendioxid + Methanol + [bmim][PF <sub>6</sub> ]).....  | 49 |
| 3.5.3   | Ternäres System (Kohlendioxid + 1-Butanol + [hmim][Tf <sub>2</sub> N]).....  | 58 |
| 3.5.4   | Ternäres System (Kohlendioxid + Wasser + hydrophile ionische<br>Flüssigkeit).....  | 62 |
| 3.5.5   | Ternäres System (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat).....   | 64 |
| 4.      | Untersuchung zur Löslichkeit von Kohlendioxid in binären Mischungen aus<br>(Methanol + [bmim][PF <sub>6</sub> ]).....          | 69 |
| 4.1     | Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung und Messprinzip.....  | 69 |
| 4.2     | Versuchsapparatur.....   | 70 |
| 4.2.1   | Übersicht.....   | 70 |
| 4.2.2   | Hochdrucksichtzelle.....   | 72 |
| 4.3     | Versuchsvorbereitung.....  | 73 |
| 4.3.1   | Reinigung und Herstellung der Lösungsmittelgemische.....   | 73 |
| 4.3.2   | Befüllen der Versuchsanlage mit dem Lösungsmittel.....   | 73 |
| 4.4     | Versuchsdurchführung.....  | 74 |
| 4.4.1   | Befüllung der Zelle mit Gas und Lösungsmittel.....   | 74 |

|  |     |
|--|-----|
| 4.4.2 Bestimmung des Löslichkeitsdruckes.....  | 75  |
| 4.5 Ebulliometrische Untersuchungen.....   | 76  |
| 4.5.1 Versuchsdurchführung.....  | 79  |
| 4.6 Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Kohlendioxid in binären<br>Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF <sub>6</sub> ])..... | 81  |
| 4.6.1 Einleitung.....  | 81  |
| 4.6.2 Ergebnisse.....  | 81  |
| 4.6.3 Auswertung.....  | 84  |
| 5. Modellierung.....   | 97  |
| 6. Zusammenfassung.....  | 105 |
| 7. Literaturverzeichnis.....   | 109 |
| Anhang.....  | 117 |



## Formelzeichen, Abkürzungen und Indizes

### Lateinische Formelzeichen

|                |   |
|----------------|---|
| $a$            | Aktivität   |
| $A$            | Peakfläche  |
| $A_{ij}$       | Wechselwirkungsparameter  |
| $a, b, c, d$   | Koeffizienten in Gleichung (4.11)   |
| $B$            | zweiter Virialkoeffizient   |
| $C$            | Konstante   |
| $f$            | Fugazität   |
| $F$            | Freiheitsgrad   |
| $G$            | Gibbssche Energie   |
| $i, j$         | Komponenten $i, j$  |
| $k$            | Boltzmann-Konstante   |
| $K, k$         | Konstante   |
| $K_A, K_B$     | Konstanten im Gleichung (3.1)   |
| $k_{GC}$       | Kalibrierkonstante der GC-Kalibrierung                                      |
| $k_{1,2,3}$    | Kalibrierkonstanten der HPLC-Kalibrierung                                   |
| $k_{H_{i,LM}}$ | Henrysche Konstante für die Löslichkeit des Gases $i$ im Lösungsmittel $LM$ |
| $M$            | Molmasse  |
| $M^*$          | relative Molmasse   |
| $m_{CO_2}$     | Molalität von Kohlendioxid  |
| $\tilde{m}$    | Masse   |
| $n$            | Molzahl   |
| $N$            | Anzahl der Messungen  |

|            |  |
|------------|--|
| $N_A$      | Avogadro-Konstante                                 |
| $N_C$      | Anzahl der Komponenten                             |
| $N_P$      | Anzahl der Phasen                                  |
| $p_i$      | Partialdruck                                       |
| $p$        | Druck  |
| $Q$        | im Experiment zu bestimmende Größe                 |
| $R$        | allgemeine Gaskonstante                            |
| $R_D$      | mittlerer Trägheitsradius                          |
| $s$        | Solvent  |
| $s$        | Streuung   |
| $t$        | Retentionszeit                                     |
| $t$        | Temperatur in °C                                   |
| $T$        | absolute Temperatur in K                           |
| $v$        | molares Volumen                                    |
| $x$        | Molanteil in der flüssigen Phase                   |
| $\bar{x}$  | arithmetisches Mittel                              |
| $X_A, X_E$ | Verdrängerstellungen zu Beginn / Ende der Versuche |
| $x, y, z$  | unmittelbar gemessene Größen                       |
| $y$        | Molanteil in der Gasphase                          |
| $z$        | Ladungszahl  |
| $Z$        | Realgasfaktor                                      |

### *Griechische Formelzeichen*

|              |  |
|--------------|--|
| $\alpha$     | Konstante im Pitzer Ansatz für $G^E$             |
| $\alpha_L$   | Ausdehnungskoeffizient                           |
| $\beta_{ij}$ | binäre Wechselwirkungsparameter im Pitzer Ansatz |
| $\gamma$     | Aktivitätskoeffizient                            |

|                |                                   |
|----------------|-----------------------------------|
| $\delta_i$     | Löslichkeitsparameter             |
| $\Delta$       | Fehler                            |
| $\eta_{i,j}$   | Assoziationsparameter             |
| $\lambda$      | Wellenlänge                       |
| $\lambda_{ij}$ | osmotischer Koeffizient           |
| $\mu$          | Dipolmoment                       |
| $\mu_i$        | chemisches Potential              |
| $\mu_{i,j,k}$  | ternärer Wechselwirkungsparameter |
| $\nu$          | stöchiometrischer Koeffizient     |
| $\pi$          | Kreiszahl                         |
| $\rho$         | Dichte                            |
| $\tau$         | Schwingungsdauer                  |
| $\varphi$      | Fugazitätskoeffizient             |
| $\Phi$         | Volumenanteil                     |
| $\omega$       | Massenanteil                      |

### Abkürzungen

|   |   |
|---|---|
| [bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]                | 1-Butyl-3-Methylimidazolium Methylsulfat                      |
| [bmim][PF <sub>6</sub> ]                                | 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphat                |
| [ehmpy][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] | 1-Ethyl-3-Hydroxymethylpyridinium Ethylsulfat                 |
| [hmim][Tf <sub>2</sub> N]                               | 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid |
| [iBu <sub>3</sub> MeP][TOS]                             | Iso-Butyl-Methylphosphonium Tosylat                           |
| [mim][Cl]   | Methylimidazolium Chlorid                                     |
| [mim][HSO <sub>3</sub> ]                                | Methylimidazolium Hydrogensulfat                              |
| 1-BuOH  | 1-Butanol   |
| A   | Komponente A  |

|                   |   |
|-------------------|---|
| B                 | Komponente B  |
| BASIL             | Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids            |
| CO <sub>2</sub>   | Kohlendioxid  |
| DDK               | Dampfdruckkurve   |
| DKEP              | oberer kritischer Endpunkt der Vierphasenlinie              |
| EtCO <sub>3</sub> | Ethylencarbonat   |
| FID               | Flammenionisationsdetektor                                  |
| GC                | Gaschromatographie  |
| HPLC              | high-performance liquid chromatography                      |
| IL                | ionische Flüssigkeit  |
| KP                | kritischer Punkt  |
| L                 | Flüssigphase  |
| LM                | Lösungsmittel   |
| MeOH              | Methanol  |
| $n_{d/20}$        | Brechungsindex  |
| OKEP              | oberer kritischer Endpunkt eines Dreiphasengleichgewichtes  |
| PrOH              | Propanol  |
| R                 | Alkylrest   |
| RID               | refractive index detector                                   |
| RTIL              | room temperature ionic liquids                              |
| TKP               | trikritischer Punkt   |
| UKEP              | unterer kritischer Endpunkt eines Dreiphasengleichgewichtes |
| V                 | Gasphase  |
| WW                | Wechselwirkung  |

### *Tiefgestellte Indizes*

|   |                  |
|---|------------------|
| 1 | flüssige Phase 1 |
| 2 | flüssige Phase 2 |
| A | Alkohol          |



|            |                            |
|------------|----------------------------|
| A, B       | Komponente A, B            |
| c          | kritische Größe            |
| GC         | Gaschromatograph           |
| i          | Komponente i               |
| id. Gas    | ideales Gas                |
| IL         | Ionische Flüssigkeit       |
| j          | Komponente j               |
| LM         | Lösungsmittel              |
| <i>mix</i> | zu einer Mischung gehörend |
| P          | Phase                      |
| r          | reduziert                  |
| R          | Reaktion                   |
| RI-Det.    | Brechungsindex Detektor    |
| S          | Solvent                    |
| U          | Umgebung                   |
| UV-Det.    | UV-Detektor                |
| Z          | Zelle                      |

### *Hochgestellte Indizes*

|          |                 |
|----------|-----------------|
| (m)      | Molalität       |
| (x)      | Molanteil       |
| '        | Flüssigphase    |
| "        | Gasphase        |
| °        | Referenzzustand |
| ∞        | unendlich       |
| <i>E</i> | Exzess          |
| s        | im Siedezustand |



## 1. Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (IL) sind Salze, die einen Schmelzpunkt von weniger als 373 K, vorzugsweise unterhalb der Raumtemperatur aufweisen, einen sehr geringen Dampfdruck besitzen und nicht (bzw. kaum) flüchtig sind. Zahlreiche ionische Flüssigkeiten sind bis zu Temperaturen von über 473 K thermisch stabil und sind über einen weiteren Temperaturbereich von bis zu 300 K flüssig. Sie stellen gute Lösungsmittel für eine große Anzahl von organischen, anorganischen und polymeren Substanzen dar. Typischerweise bestehen ionische Flüssigkeiten aus organischen Kationen und anorganischen Anionen. Durch eine Variation des Ionenpaars sowie der Struktur der Ionen können viele ihrer physikalischen Eigenschaften für einen bestimmten Verwendungszweck optimiert werden. Gleichzeitig besteht eine nahezu unbegrenzte Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten. Daher rührt die für ionische Flüssigkeiten häufig verwendete Bezeichnung „maßgeschneiderte Lösungsmittel“. Diesen für eine technische Anwendung interessanten Eigenschaften steht die Tatsache gegenüber, dass viele Stoffeigenschaften ionischer Flüssigkeiten noch unzureichend bekannt sind.

In der vorliegenden Arbeit wurde das durch die Löslichkeit von Gasen unter erhöhtem Druck bewirkte Phänomen des „Aussalzens durch ein nahekritisches Gas“ in verschiedenen binären Mischungen (mit einer ionischen Flüssigkeit) experimentell untersucht. Darunter versteht man das durch Aufpressen eines Gases verursachte Aufspalten einer homogenen flüssigen Phase in zwei flüssige Phasen mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Das Phänomen wird insbesondere bei Temperaturen um die kritische Temperatur des Gases beobachtet. Das so entstandene Dampf-Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht ( $L_1L_2V$ ) kann z. B. bei chemischen Umsetzungen oder auch bei der Aufarbeitung von Gemischen mit ionischen Flüssigkeiten vorteilhaft sein. Besagtes Phänomen wurde in der vorliegenden Arbeit an einigen Mischungen bei Temperaturen zwischen 288 K und 333 K und Drücken bis zu 20 MPa untersucht.

In sämtlichen Untersuchungen war Kohlendioxid das nahekritische Gas. Die Zusammensetzung der koexistierenden Flüssigphasen einschließlich der entsprechenden sogenannten kritischen Endpunkte wurde experimentell für zwei Mischungen (Alkohol + hydrophobe ionische Flüssigkeit) sowie für das System

(Wasser + Ethylencarbonat) bei konstanter Temperatur (293, 313 und 333 K) über den gesamten Druckbereich bestimmt. Für vier weitere Mischungen (Wasser + hydrophile ionische Flüssigkeit) konnte die Existenz eines Dreiphasengebiets nachgewiesen werden. Aufgrund des zu geringen Druckbereichs, in dem bei diesen Systemen das Phänomen beobachtet werden konnte, beschränkten sich diese Untersuchungen jedoch auf die Bestimmung des sogenannten unteren kritischen Endpunkts.

Darüber hinaus wurde die Löslichkeit von Kohlendioxid im homogenen, einphasigen Bereich in drei Lösungsmittelgemischen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit unterschiedlicher Zusammensetzung im Temperaturbereich zwischen 313 und 373 K und Drücken zwischen 0,1 und 10 MPa experimentell bestimmt. Weiterhin wurde durch ebulliometrische Untersuchungen der Dampfdruck dieser binären Mischung bestimmt. Abschließend wurden Methoden zur Korrelation bzw. Vorhersage der Löslichkeit von Kohlendioxid in homogenen, flüssigen Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) diskutiert.

## 2. Theoretische Grundlagen<sup>1</sup>

### 2.1 Nahekritische und überkritische Fluide - Begriffsbestimmung und Eigenschaften

Ein reiner Stoff liegt in einem überkritischen Zustand vor, wenn die Temperatur höher als seine kritische Temperatur  $T_C$  und der Druck höher als sein kritischer Druck  $p_C$  sind. Von „nahekritischen“ Zuständen spricht man, wenn der Zustandspunkt in der Nähe des kritischen Punktes liegt. In der Technik sind in diesem Zusammenhang insbesondere Gase mit einer kritischen Temperatur nahe der Umgebungstemperatur von Bedeutung. Solche Gase werden im Folgenden als „nahekritische“ Gase bezeichnet. Dabei hat Kohlendioxid ( $T_C = 304,1 \text{ K}$ ,  $p_C = 7,38 \text{ MPa}$ ; Wagner und Overhoff, 2006) bisher die breiteste Anwendung gefunden, weil es in Bezug auf die Handhabbarkeit eine Reihe von Vorteilen aufweist: Kohlendioxid ist toxikologisch unbedenklich, weitestgehend chemisch inert, nicht brennbar, vergleichsweise umweltfreundlich und in großen Mengen kostengünstig verfügbar. Die Abb. 2.1 zeigt das  $p, T$ -Diagramm eines reinen Stoffes, z. B. Kohlendioxid.

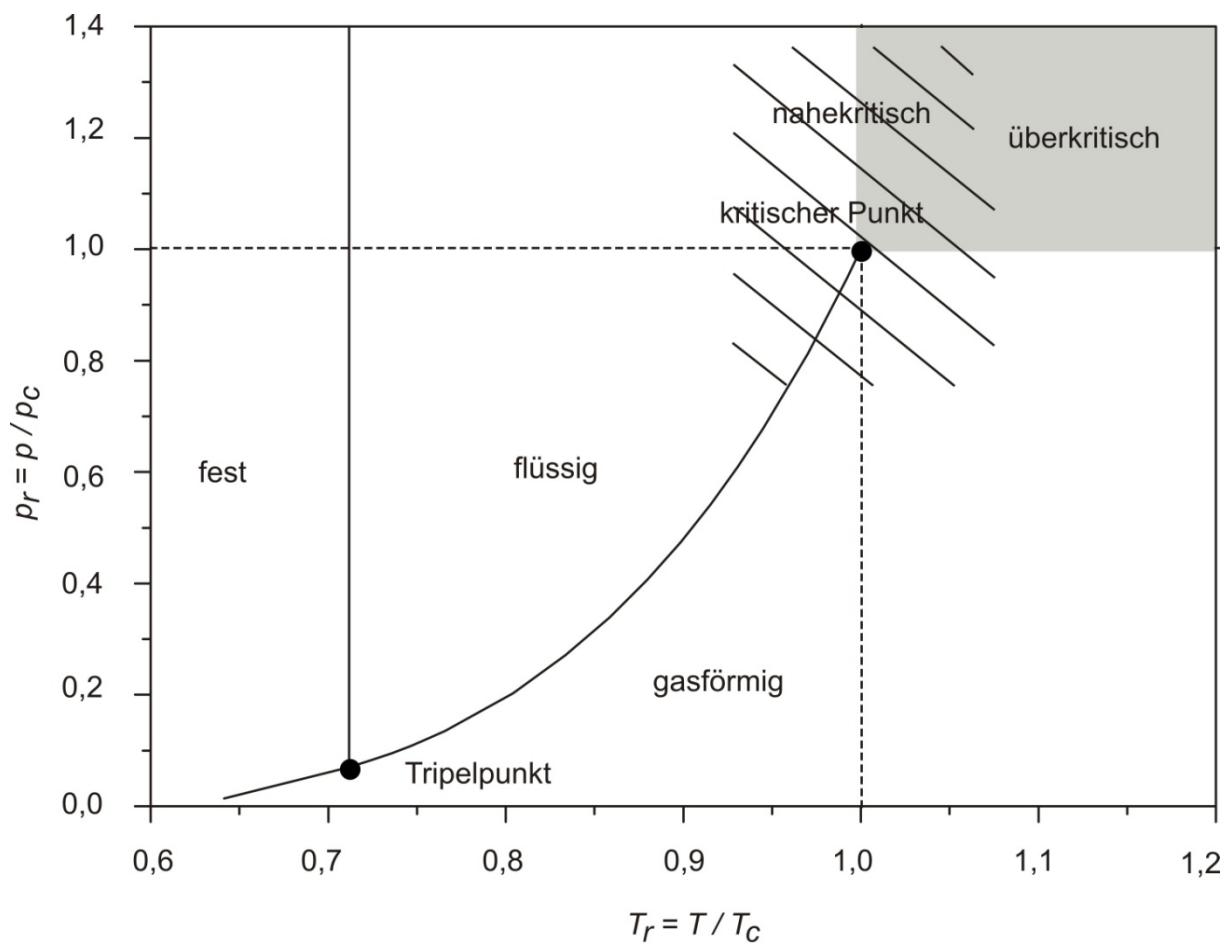
Im Temperaturbereich zwischen dem Tripelpunkt und dem kritischen Punkt lässt sich ein reines Gas durch Druckerhöhung verflüssigen. Der Phasenübergang findet beim Überschreiten der Dampfdruckkurve statt. Oberhalb der kritischen Temperatur kann bei der isothermen Kompression ein Dampf-Flüssigkeits-Phasenübergang nicht mehr beobachtet werden. Dann existiert statt eines Phasenübergangs ein kontinuierlicher Übergang der Stoffeigenschaften, wie z. B. der Dichte. Diese ändert sich ausgehend von den typischen Werten für ein Gas bei niedrigen Drücken bis hin zu flüssigkeitsähnlichen Werten bei hohen Drücken. Dieses charakteristische Verhalten eines reinen Stoffes ist am Beispiel der Dichte in der Abb. 2.2 veranschaulicht.

Die „Lösungsmittleigenschaften“ eines komprimierten Gases hängen stark von seiner Dichte ab, die in der Nähe des kritischen Punktes durch kleine Druck- und Temperaturänderungen in weiten Grenzen einstellbar ist. Die Abb. 2.2 zeigt diesen Zustandsbereich für Kohlendioxid. Für reduzierte Temperaturen ( $T_r = T / T_C$ )

---

<sup>1</sup> teilweise von Freitag (2003) und Ulanova (2007) übernommen.

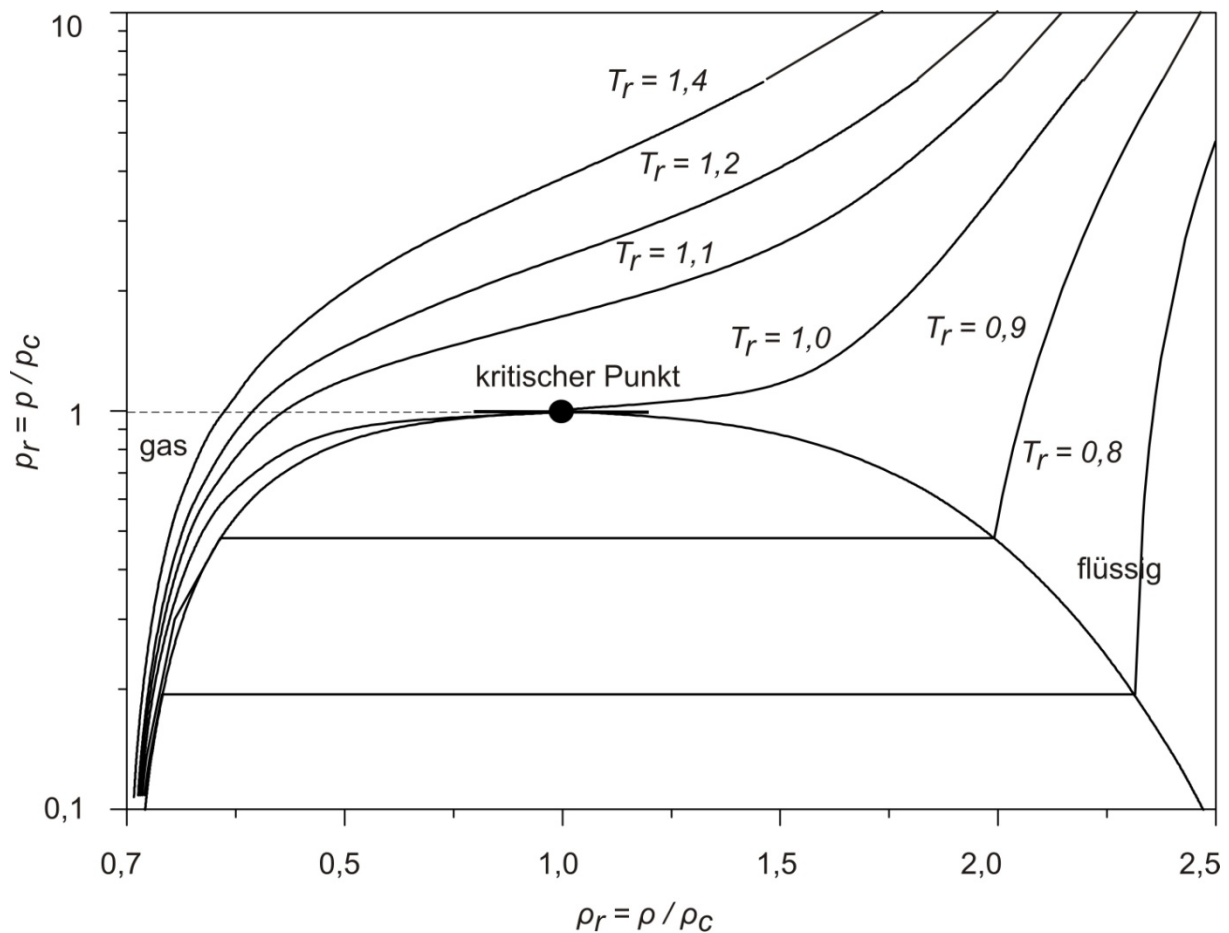
zwischen 0,9 und 1,2 steigt die reduzierte Dichte ( $\rho_r = \rho / \rho_C$ ) in einem vergleichsweise kleinen Druckintervall von gasähnlichen ( $\approx 0,1$ ) auf flüssigkeitsähnliche Werte ( $\approx 2,0$ ), wenn der reduzierte Druck z. B. von  $p / p_C = 0,5$  auf 2,0 ansteigt. Für höhere Temperaturen, z. B.  $T_r = 1,5$  sind für vergleichbare Dichteänderungen bereits Änderungen im reduzierten Druck ( $p_r = p / p_C$ ) um einen Faktor größer als 10 erforderlich. In der Nähe des kritischen Punkts zeigen auch andere Stoffeigenschaften, wie z. B. die Viskosität und der Diffusionskoeffizient, eine starke Druck- und Temperaturabhängigkeit.



**Abb. 2.1:**  $p, T$ -Diagramm eines reinen Stoffes.

Nahekritische und überkritische Fluide nehmen somit bezüglich ihrer Stoffeigenschaften eine Mittelstellung zwischen Gasen und Flüssigkeiten ein. Trotz der relativ hohen Dichte führt die gasähnliche Viskosität und der vergleichsweise

hohe Diffusionskoeffizient zu einem verbesserten Stofftransport in überkritischen Phasen.



**Abb. 2.2:** Phasenverhalten eines reinen Stoffes (hier für Kohlendioxid): Reduzierte Dichte  $\rho_r$  in Abhängigkeit von den reduzierten Größen Druck und Temperatur.

Die für eine technische Anwendung wichtigen Eigenschaften von nahekritischen Fluiden sind – durch die hohe Dichte und die damit verbundene Zunahme der zwischenmolekularen Wechselwirkungen – ein (verglichen mit Gasen) hohes Lösungsvermögen, welches sich durch die Änderung von Druck und (oder) Temperatur stark variieren lässt, die im Vergleich zu einer Flüssigkeit deutlich besseren Transporteigenschaften und die teilweise sehr hohe Selektivität für hydrophobe Komponenten wie z. B. Aromastoffe, Fette oder Öle. Auf Grund dieser

Eigenschaften ermöglichen überkritische Fluide schonende Trennverfahren in der Nähe der Umgebungstemperatur.

## 2.2 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl.: ionic liquids, IL, oder RTIL - room temperature ionic liquids) sind Salze, d. h. Verbindungen, die aus Ionen bestehen. Zur Abgrenzung von klassischen Salzen werden nur solche Salze als ionische Flüssigkeiten bezeichnet, die bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ( $< 100\text{ °C}$ ) flüssig sind.

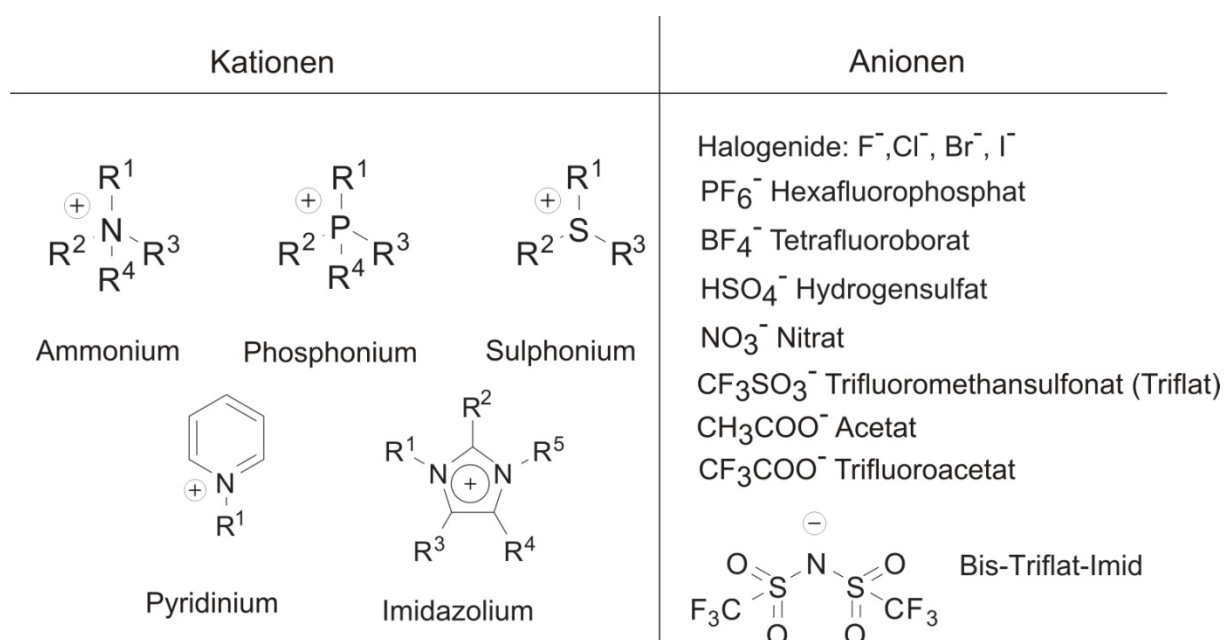
Erste Veröffentlichungen zu niedrig schmelzenden Salzen datieren bereits aus dem Anfang des letzten Jahrhunderts (Walden, 1914). Eine ionische Flüssigkeit mit Chloraluminat-Ionen wurde 1948 als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium entwickelt (Hurley et al., 1951). Die Forschung zum Einsatz dieser Substanzklasse bezog sich später insbesondere auf elektrochemische Anwendungen (Wilkes et al., 1982).

Seit den achtziger Jahren werden ionische Flüssigkeiten sehr intensiv erforscht. Da sie aus Ionen bestehen, lassen sich ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Variationen sowohl des Kations als auch des Anions beeinflussen. So lassen sich dadurch beispielsweise die thermophysikalischen und thermochemischen Eigenschaften gezielt einstellen. Die Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten wie Schmelz- und Zersetzungstemperatur, Polarität und Lösungseigenschaften, Acidität, Viskosität und elektrochemische Stabilität sind innerhalb weiter Grenzen durch Wahl geeigneter Kation / Anion-Kombinationen einstellbar. Die Abb. 2.3 zeigt einige für ionische Flüssigkeiten typische Kationen und Anionen.

Zu den zurzeit wichtigsten Kationen zählen Ammonium-, Phosphonium-, Pyridinium- und vor allem Imidazolium-Verbindungen. In den am häufigsten verwendeten ionischen Flüssigkeiten findet man zumeist anorganische Anionen, wie z. B. Halogenide (Chlorid, Fluorid, Bromid und Iodid), aber auch organische Anionen, z. B. Acetat oder Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid.



Die Tatsache, dass ionische Flüssigkeiten unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur nur einen sehr geringen („praktisch keinen“) Dampfdruck besitzen, macht sie für viele Anwendungen interessant. Für ionische Flüssigkeiten wird eine Vielzahl von Anwendungen vorgeschlagen, z. B. der Einsatz als Hilfsmittel bei thermischen Trennverfahren, als Lösungsmittel für chemische Reaktionen und für Hochleistungsbatterien (Wasserscheid und Welton, 2008; Enders et al., 2008).



**Abb. 2.3:** Typische Kationen und Anionen ionischer Flüssigkeiten.

Aufgrund ihrer variierbaren Eigenschaften und wegen der Nicht-Flüchtigkeit bieten sich ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel für thermische Trennverfahren an. Ein viel versprechendes Anwendungsgebiet ist der Einsatz in der Azeotropdestillation (Jork et al., 2004), sowie in der Extraktivdestillation (Beste et al., 2004; Gmehling et al., 2004).

Ionische Flüssigkeiten sind auch ein interessantes Lösungsmittel für die Flüssig-Flüssig Extraktion. Bei der Verwendung klassischer Lösungsmittel führen Verdampfungsverluste des Lösungsmittels zu erheblichen Emissionen. Anwendungsbeispiele reichen von der selektiven Extraktion von Dienen aus petrochemischen Stoffströmen (Boudreau et al., 2003), Extraktion polarer

organischer Verbindungen aus wässrigen Lösungen (Hudleston et al., 1998) bis hin zur Auftrennung von Schwermetallen aus Abwässern (Visser et al., 2001 und Visser et al., 2002).

Die erste industrielle Anwendung ionischer Flüssigkeiten bei der Stofftrennung ist der sogenannte BASIL-Prozess der BASF (Maase, 2004). Hier wird die bei der Synthese von Alkoxyphenylphosphinen entstehende Salzsäure mit 1-Methylimidazol unter Bildung der ionischen Flüssigkeit Methylimidazoliumchlorid abgefangen. Diese ionische Flüssigkeit ist unter Prozessbedingungen flüssig und fällt als zweite flüssige Phase an, die leicht abgetrennt und in einem Regenerationsschritt wieder zu Methylimidazol aufgearbeitet werden kann.

Beim Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für chemische Reaktionen wird z. B. der Katalysator in der ionischen Flüssigkeit immobilisiert. Edukte und Produkte bilden eine zweite Phase. Der Hauptvorteil dieses Konzepts gegenüber dem einphasigen Verfahren liegt in der vereinfachten Katalysatorabtrennung. Im Einzelfall können durch Lösen in einer ionischen Flüssigkeit die Stabilität und die Selektivität des Katalysators erhöht werden. Ist die ionische Flüssigkeit so gewählt, dass das Reaktionsprodukt nur schlecht in der IL-Phase löslich ist, so werden durch sofortige Extraktion in die Edukt-Produktphase eventuelle Folgereaktionen vermieden.

Auf diesem Konzept beruht das DIFASOL-Verfahren des IFP (Institut Français du Pétrole) zu Dimerisierung von Buten (Commereuc et al., 1998). Dieses Verfahren wurde auch für die Hydroformylierung erfolgreich eingesetzt (Bohnen et al., 2004).

Eine interessante Anwendung ist auch die Heterogenisierung ionischer Flüssigkeiten durch Auftragung auf anorganische Materialien, die sogenannte SILP, d. h. Supported Ionic Liquid Phase. Bei diesem Konzept wird die ionische Flüssigkeit mit einem gelösten Katalysator auf ein Trägermaterial (z. B. Silicagel) aufgebracht. Der entstehende Feststoff kann anschließend wie ein klassischer heterogener Katalysator in Festbettreaktoren eingesetzt werden. Das SILP-Konzept wurde u. a. bei der Hydroformylierung (Riisager et al., 2003) und der Hydrierung (Anderson et al., 2003) erfolgreich eingesetzt.

Ionische Flüssigkeiten besitzen ein vergleichsweise großes elektrochemisches Fenster und eine hohe Leitfähigkeit. Dies macht sie auch zu interessanten Materialien für Hochleistungsbatterien (Olivier-Bourbigou et al., 2002).

## 2.3 Hochdruck-Phasengleichgewichte binärer und ternärer fluider Gemische

### 2.3.1 Binäres Phasenverhalten mit fluiden Phasen

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung des Phasenverhaltens fluider ternärer Mischungen mit einer ionischen Flüssigkeit bei erhöhtem Druck. Zum besseren Verständnis des Phasenverhaltens wird zunächst das Phasenverhalten eines ternären Systems ( $\text{CO}_2$  + Wasser + flüchtiges organisches Lösungsmittel) diskutiert und dabei zuerst auf die binären Randsysteme ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel) und ( $\text{CO}_2$  + Wasser) eingegangen.

Nach der Gibbsschen Phasenregel

$$F = 2 + N_C - N_P \quad (2.1)$$

können in einem binären Gemisch (Anzahl der Komponente  $N_C = 2$ ) bis zu vier Phasen ( $N_P = 4$ ) miteinander im Gleichgewicht stehen. Ein solches Vierphasengleichgewicht hat keinen Freiheitsgrad mehr ( $F = 0$ ), d. h. keine der intensiven Zustandsgrößen Druck, Temperatur und Zusammensetzung der Phasen kann im Vierphasengleichgewicht verändert werden. In einem Druck-Temperatur-Diagramm ( $p, T$ -Diagramm) wird ein solches binäres Vierphasengleichgewicht durch einen einzigen Punkt (Quadrupelpunkt) gekennzeichnet. In einem  $p, T$ -Diagramm liegen binäre Dreiphasengleichgewichte auf einer Linie und binäre Zweiphasengleichgewichte erscheinen als Fläche.

Die vollständige graphische Beschreibung des Phasenverhaltens eines binären Systems kann nur in dreidimensionaler Form als  $p, T, x$ - Diagramm erfolgen. Übliche zweidimensionale Darstellung dieses Verhaltens sind Schnitte, wie das isotherme  $p, (x, y)$ - das isobare  $T, (x, y)$ - und das bei konstanter Zusammensetzung  $(x, y)$  herausgeschnittene  $p, T$ -Diagramm sowie Projektionen, z. B. von Druck und Temperatur. Das  $p, T$ -Diagramm wird am häufigsten benutzt. Allerdings ist es

mitunter schwierig zu verstehen, so dass zur Erläuterung Schnittdarstellungen des  $p, T, x$ -Zustandsraums üblich sind.

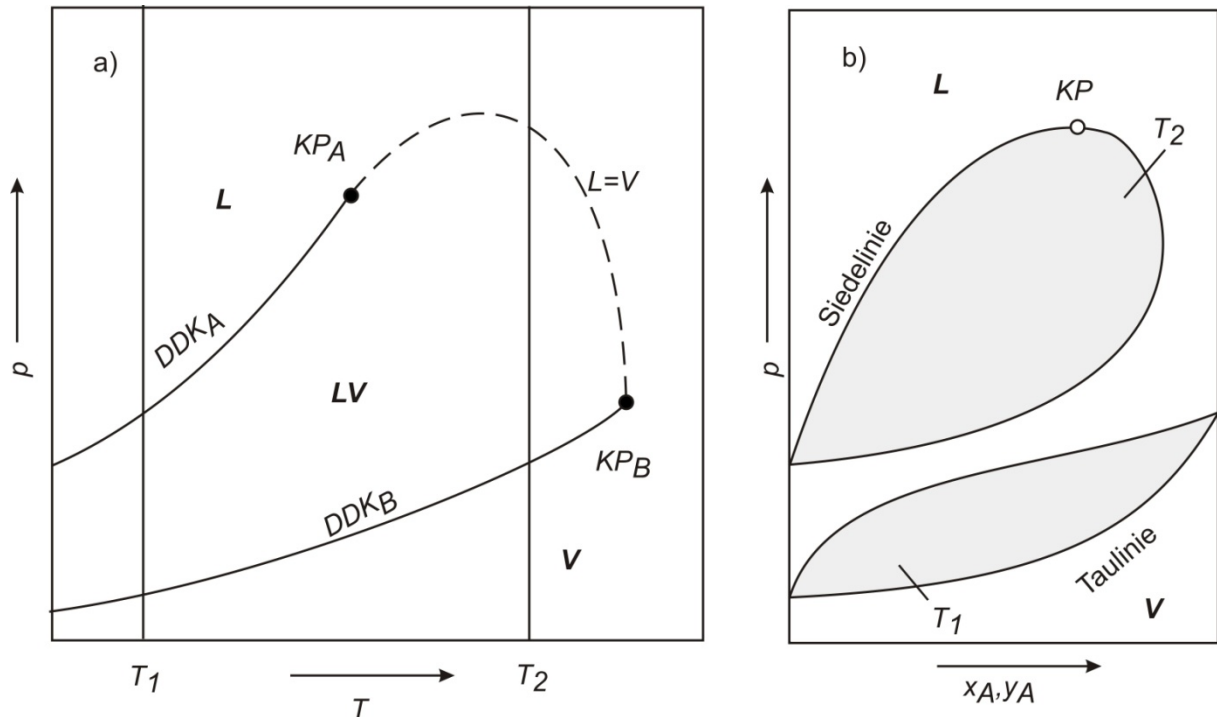
Den einfachsten Fall des Phasenverhaltens eines binären Systems, z. B. aus einem nahekritischen Gas ( $A$ ) und einem organischen Lösungsmittel ( $B$ ) bestehend, zeigt die Abb. 2.4. Im  $p, T$ -Diagramm (links) sind für die beiden reinen Stoffe die Dampfdruckkurven ( $DDK$ ) gezeichnet. Die kritischen Punkte ( $KP$ ) der Reinstoffe sind durch die sogenannte kritische Linie miteinander verbunden, auf der die kritischen Punkte ( $L = V$ ) der Mischungen liegen.

Im Zustandsbereich zwischen den Dampfdruckkurven und unterhalb der kritischen Linie tritt in einem bestimmten Zusammensetzungsbereich der Mischung ein Zerfall in eine flüssige und eine gasförmige Phase auf ( $LV$ ). Bei Drücken unterhalb bzw. oberhalb dieses zweiphasigen Gebietes liegt das Gemisch bei jeder Zusammensetzung einphasig als Gas ( $V$ ) bzw. Flüssigkeit ( $L$ ) vor. Im rechten Teil der Abb. 2.4 ist das Phasenverhalten für zwei Temperaturen in einem  $p, (x, y)$ -Diagramm dargestellt. Die Temperatur  $T_1$  ist kleiner als die kritische Temperatur der leichter siedenden Komponente  $A$ , d. h. die Siede- und Taulinie enden bei den Dampfdrücken der reinen Stoffe. Bei der Temperatur  $T_2$  gehen die Siede- und die Taulinie vom Dampfdruck der schwerer siedenden Komponente  $B$  aus und treffen sich in einem kritischen Punkt. Ein derartiges Phasenverhalten findet man für viele Gemische aus Kohlendioxid und einem organischen Lösungsmittel (z. B. Methanol oder 1-Butanol).

Das Phasenverhalten binärer fluider Systeme ist oftmals weitaus komplizierter, so können z. B. „unterbrochene“ kritische Linien, Dreiphasengleichgewichte und Azeotrope u. a. auftreten.

Das für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit sehr wichtige Phasenverhalten des binären Systems ( $\text{CO}_2 + \text{Wasser}$ ) ist in der Abb. 2.5 in Form eines qualitativen  $p, T$ -Diagramms gezeigt. Es liegt ein Phasenverhalten nach Typ III nach van Konynenburg und Scott (1980) vor, d. h. bei abnehmender gegenseitiger Mischbarkeit von Kohlendioxid und Wasser wird die kritische Linie ( $L_1 = L_2$ ) des Flüssig-Flüssig-Gleichgewichts zu höheren Temperaturen hin verschoben und geht kontinuierlich in die Kurve ( $L = V$ ) über. Diese verläuft dann nicht mehr kontinuierlich zwischen den kritischen Punkten der beiden reinen Stoffe Kohlendioxid und Wasser,

sondern ist in zwei Äste aufgetrennt. Der kürzere der beiden Äste ( $L = V$ ) beginnt am kritischen Punkt des Kohlendioxids und endet am oberen kritischen Endpunkt der  $L_1L_2V$ -Dreiphasenlinie. Der andere Ast ist mit dem kritischen Punkt der schwerflüchtigen Komponente (Wasser) verbunden und geht kontinuierlich in die Linie ( $L_1 = L_2$ ) über (Rowlinson und Swinton, 1982).



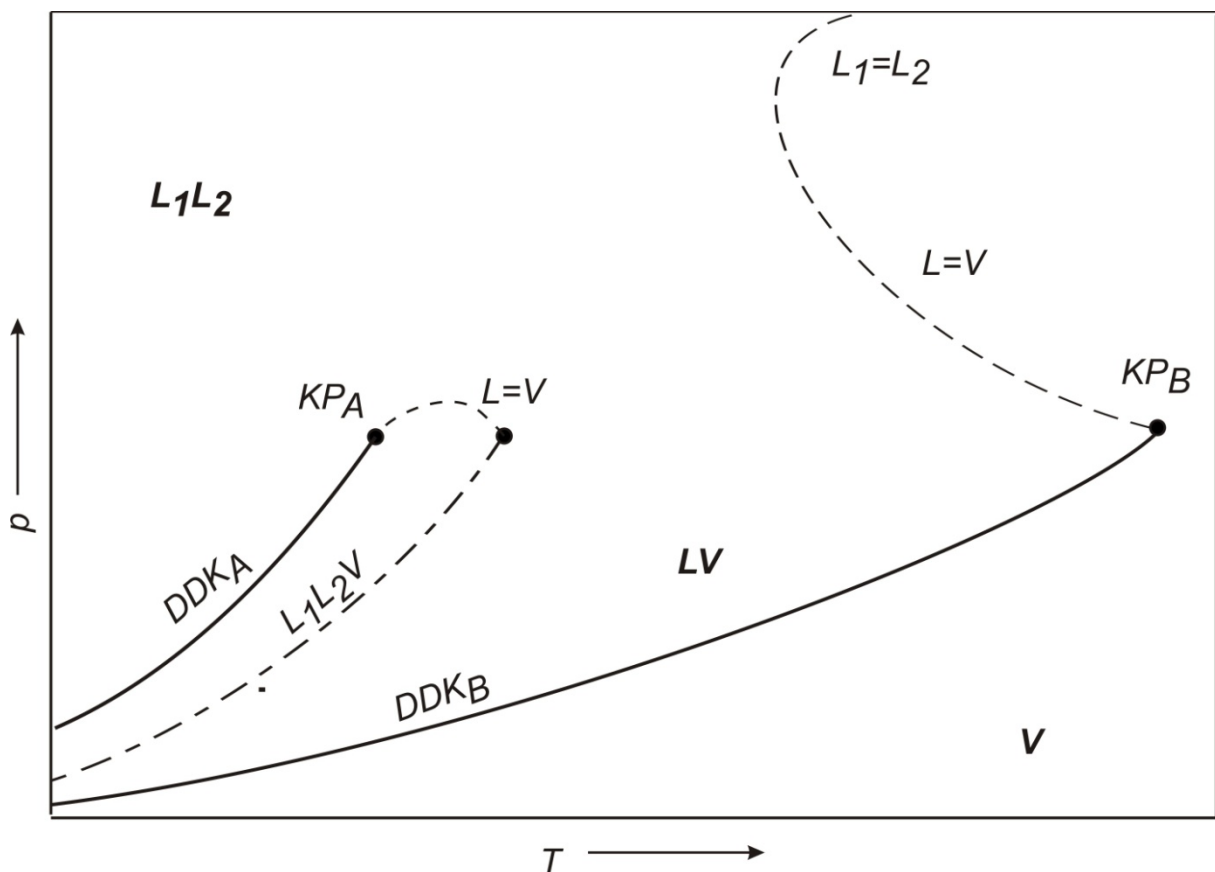
**Abb. 2.4:** Darstellung des Phasenverhaltens eines binären Gemisches aus einem nahekritischen Gas (1) und einem organischen Lösungsmittel (2) (Typ I nach van Konynenburg und Scott, 1980).

Das Phasenverhalten des Systems ( $\text{CO}_2$  + hydrophobe ionische Flüssigkeit) ist dem des Systems ( $\text{CO}_2$  + Wasser) ähnlich. Bei den beiden Systemen ( $\text{CO}_2$  + [bmim][PF<sub>6</sub>]) (Shariati et al., 2005) und ( $\text{CO}_2$  + [hmim][Tf<sub>2</sub>N]) (Shiflett und Yokozeki, 2007) beobachtet man auch eine  $L_1L_2V$ -Dreiphasenlinie.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Phasenverhalten von ternären Gemischen des Typs ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel + hydrophobe ionische Flüssigkeit) bzw. ( $\text{CO}_2$  + Wasser + hydrophile ionische Flüssigkeit) betrachtet, bei

denen das binäre Randsystem (organische Lösungsmittel (bzw. Wasser) + ionische Flüssigkeit) vollständige Mischbarkeit zeigen.

Die Bildung einer zweiten flüssigen Phase  $L_2$  wird bei einem binären Dreiphasendruck  $p_{LLV}$  durch die Verflüssigung des gasförmigen Kohlendioxids verursacht.



**Abb. 2.5:** Darstellung des Phasenverhaltens eines binären Gemisches aus ( $\text{CO}_2$  (A) + Wasser (B)). Typ III nach van Konynenburg und Scott (1980).

### 2.3.2 Phasenverhalten ternärer Gemische mit einer ionischen Flüssigkeit

Mit steigender Anzahl an Komponenten wird das Phasenverhalten im Vergleich zu den binären Systemen weitaus komplizierter. Bei hohem Druck tritt oft ein komplexes Phasenverhalten mit drei, manchmal vier koexistierenden Phasen auf. Elgin und Weinstock (1959) haben bereits gezeigt, dass das Phasenverhalten solcher ternärer

Gemische stark vom Druck abhängt. In sämtlichen von Elgin und Weinstock untersuchten Systemen fungierte Ethen als „aussalzendes“, d. h. einen Phasenerfall hervorrufendes Gas für eine wässrige Lösung mit unterschiedlichen organischen Lösungsmitteln, die sowohl vollständig als auch nur teilweise mit Wasser mischbar sind.

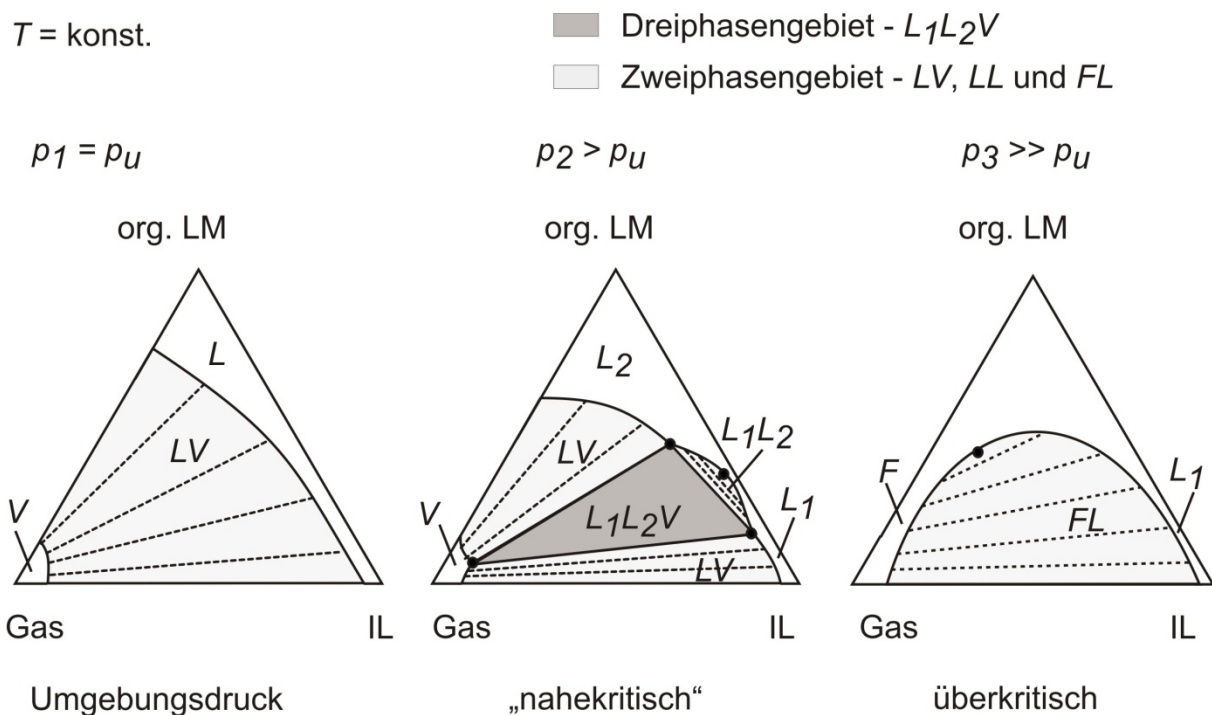
In der Abb. 2.6 ist das Phasenverhalten des vergleichbaren ternären Systems (nahekritisches Gas + organisches Lösungsmittel + (hydrophobe) ionische Flüssigkeit) bei drei unterschiedlichen Drücken als sogenanntes Gibbsches Dreiecksdiagramm dargestellt. Die Zusammensetzung der Mischung ( $x_i$ ) und das jeweilige Phasenverhalten bei  $(p, T) = \text{konst.}$  werden in der Fläche des Dreiecks abgebildet. Die Ecken des Dreiecks repräsentieren den reinen Stoff, die Seiten des Dreiecks die Zusammensetzung der drei binären Randsysteme.

In dem in der Abb. 2.6 gezeigten ternären System sind bei Umgebungsdruck die beiden Flüssigkeiten vollständig mischbar, es liegt nur eine homogene flüssige Phase vor. Ferner beobachtet man bei Umgebungsdruck (und niedrigen Drücken) ein Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht  $LV$  (linkes Diagramm). Bei einer Drucksteigerung (durch Aufpressen eines „nahekritischen“ Gases) auf eine solche Lösung wird bei Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur des Gases häufig ein Zerfall der zuvor homogenen flüssigen Phase in zwei koexistierende Flüssigkeiten ( $L_1$  und  $L_2$ ) beobachtet.

Beim Überschreiten des sogenannten unteren kritischen Endpunktes  $UKEP$  zerfällt die flüssige Phase  $L$  des gezeigten ternären Systems in zwei flüssige Phasen  $L_1$  und  $L_2$ , die mit einer Dampfphase  $V$  im Gleichgewicht stehen (mittleres Diagramm). Steigt der Druck weiter an, verändert sich insbesondere die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $L_2$ . Überschreitet man schließlich den sogenannten oberen kritischen Endpunkt  $OKEP$ , wird die Gasphase  $V$  mit der flüssigen Phase  $L_2$  kritisch, und das Dreiphasengleichgewicht verschwindet (rechtes Diagramm).

Bereits Elgin und Weinstock (1959) versuchten, die von ihnen untersuchten ternären Systeme zu klassifizieren und unterschieden drei Typen I, II und III, die sie aus den experimentellen Befunden ableiten konnten. Die in der Abb. 2.6 gezeigten Dreiecksdiagramme können zur Erläuterung dieses Modells beitragen: Eine ausführliche Darstellung mit zahlreichen Illustrationen und Beispielen findet man z. B.

bei McHugh und Krukonic (1994). Das charakteristische Merkmal des Typs I ist das Fehlen eines Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$ . Bei Umgebungsdruck  $p_U (= p_1$  in Abb. 2.6) ist das Gas sowohl in der ionischen Flüssigkeit, als auch im organischen Lösungsmittel gering löslich. Nach Erhöhung des Drucks auf  $p_2$  bleibt das Gas in der ionischen Flüssigkeit zwar weiterhin gering löslich, aber die Löslichkeit im organischen Lösungsmittel steigt signifikant. Bei weiterer Druckerhöhung auf einen Druck  $p_3$ , welcher höher als der kritische Druck  $p_c$  des binären Randsystems (Gas + organisches Lösungsmittel) ist, sind Gas und organisches Lösungsmittel schließlich vollständig mischbar, wohingegen das Gas weiterhin in der ionischen Flüssigkeit schlecht löslich ist.



**Abb. 2.6:** Phasenverhalten eines Systems („nahekritisches“ Gas + organisches Lösungsmittel (org. LM) + hydrophobe ionische Flüssigkeit (IL)).

Das Auftreten des Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$ , das von zwei Dampf-Flüssigkeits-Gebieten  $L_1V$  und  $L_2V$  sowie einem Flüssig-Flüssig-Gebiet  $L_1L_2$  umgeben ist, steht für den Typ II. Bei Normaldruck  $p_1$  sowie dem hohen Druck  $p_3$  entspricht das Phasenverhalten dem des Typs I, im letzteren Fall verschwindet das



Dreiphasengebiet in einem oberen kritischen Endpunkt und ein Zweiphasengebiet mit einer dichten Dampfphase (Fluidphase) bleibt bestehen.

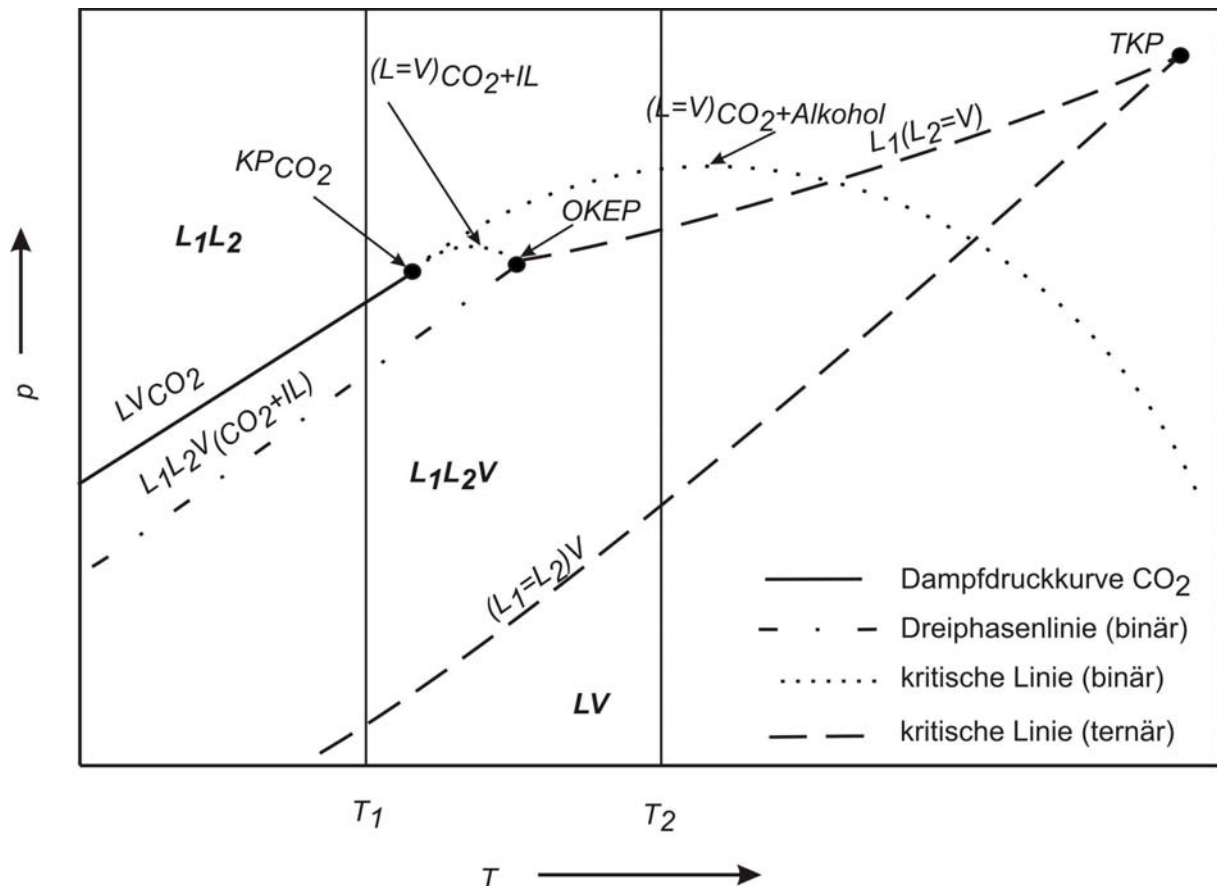
Beim Phasenverhalten vom Typ III nach Elgin und Weinstock (1959) zeigen die beiden flüssigen Komponenten bereits bei Normaldruck  $p_1$  eine Mischungslücke, so dass sich ein Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  mit den entsprechenden Zweiphasengebieten über einen großen Konzentrationsbereich erstreckt. Bei höheren Drücken dehnt sich das Flüssig-Flüssig-Gebiet  $L_1L_2$  auf Kosten des Dreiphasengebiets  $L_1L_2V$  aus, bis oberhalb des kritischen Drucks  $p_C$  des binären Randsystems (Gas + organisches Lösungsmittel) wiederum nur ein Flüssig-Flüssig bzw. Fluid-Flüssig-Gleichgewicht existiert.

Um zu einer zweidimensionalen Darstellung zu gelangen, benutzt man oft auch für ternäre Systeme  $p, T$ -Diagramme, in denen der Verlauf der kritischen Linien und die Lage von Zwei- und Dreiphasengebieten eingezeichnet sind.

Die Abb. 2.7 zeigt ein  $p, T$ -Diagramm des Systems ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel (Alkohol) + hydrophobe ionische Flüssigkeit). Die Abbildung zeigt eine Projektion des sich nach Ansicht von Shariati et al. (2005) wie ein Typ III nach van Konynenburg und Scott (1980) verhaltenden binären Randsystems ( $\text{CO}_2$  + hydrophobe ionische Flüssigkeit) sowie die kritische Linie ( $L = V$ ) des binären Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im Randsystem ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel). Ausgehend vom *OKEP* des binären Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V_{(\text{CO}_2 + \text{IL})}$  verläuft die das ternäre Dreiphasengebiet  $L_1L_2V$  zu hohen Drücken hin abgrenzende obere kritische Endpunktlinie *OKEP*  $L_1(L_2 = V)$ . Die entsprechende Grenze zu niedrigen Drücken ist die untere kritische Endpunktlinie *UKEP*  $(L_1 = L_2)V$ . Der Druckbereich, in dem Dreiphasengleichgewichte  $L_1L_2V$  auftreten, nimmt mit steigender Temperatur ab. Die beiden kritischen Endpunktlinien enden in einem sogenannten trikritischen Punkt *TKP*, in welchem alle drei koexistierenden Phasen gleichzeitig kritisch sind ( $L_1 = L_2 = V$ ). Bei Temperaturen über dem kritischen Punkt existiert demzufolge kein Dreiphasengleichgewicht mehr.

Das Phasenverhalten bei der in der Abb. 2.7 mit  $T_1$  bezeichneten Temperatur entspricht dem im linken Teil der Abb. 2.8 in Form eines Prismas gezeigten. In diesem Phasenprisma sind bei einer konstanten Temperatur mehrere isobare

Dreiecksdiagramme übereinander angeordnet. Die Seitenflächen zeigen das Phasenverhalten der drei binären Randsysteme. Auf der linken Seite des Prismas erkennt man das Phasenverhalten des binären Systems ( $\text{CO}_2$  + hydrophobe ionische Flüssigkeit), in dem bei einem Druck etwas unterhalb des Dampfdrucks von reinem Kohlendioxid ein Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  auftritt.



**Abb. 2.7:** Qualitatives  $p, T$ -Diagramm des Phasenverhaltens eines Systems ( $\text{CO}_2$  + Alkohol + hydrophobe ionische Flüssigkeit).

Bei niedrigen Drücken spannt sich zwischen den beiden gashaltigen binären Systemen ein breites Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht auf. Bei höheren Drücken findet man ein ternäres  $L_1L_2V$ -Dreiphasengleichgewicht, in dem zwei flüssige Phasen  $L_1$  und  $L_2$  mit einer Gasphase  $V$  koexistieren. Dieses Dreiphasengleichgewicht wird erstmals oberhalb des  $UKEPs$  ( $(L_1 = L_2)V$ ) beobachtet, an dem die beiden flüssigen Phasen kritisch sind und mit der Gasphase  $V$  koexistieren. Mit steigendem Druck

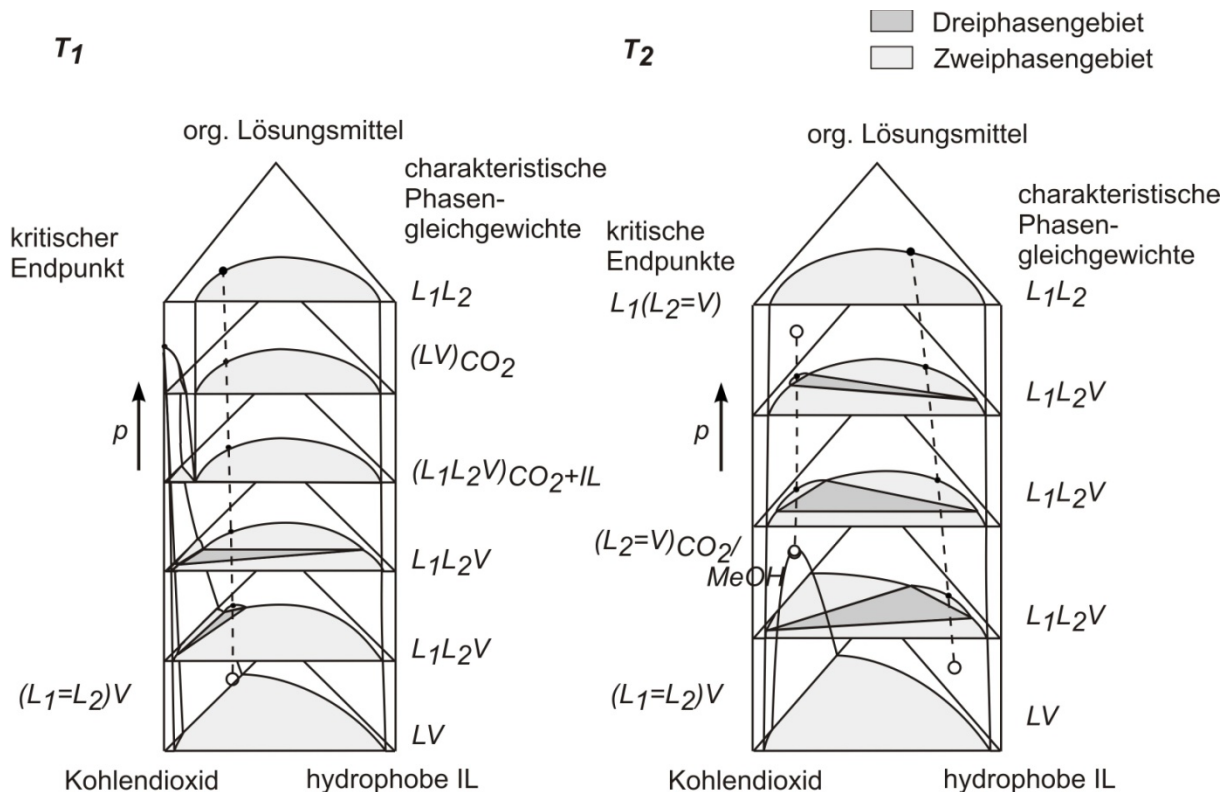
nimmt die Konzentration der ionischen Flüssigkeit in der Phase  $L_1$  zu und in der Phase  $L_2$  ab. Das ternäre Dreiphasengleichgewicht endet beim Erreichen des Dreiphasendruckes des binären Systems ( $\text{CO}_2$  + ionische Flüssigkeit). Bei Drücken zwischen diesem binären Dreiphasendruck und dem Dampfdruck des reinen Kohlendioxids werden zwei getrennte ternäre Zweiphasengebiete ( $L_1L_2$ ) und ( $L_1V$ ) beobachtet, wobei das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht ( $L_1V$ ) beim Dampfdruck des Kohlendioxids verschwindet. Bei höheren Drücken findet man nur noch ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht ( $L_1L_2$ ).

Das Diagramm im rechten Teil der Abb. 2.8 ( $T_2$ ) zeigt qualitativ die Druckabhängigkeit des Phasenverhaltens bei einer Temperatur oberhalb der Temperatur am *OKEP* des binären Systems ( $\text{CO}_2$  + hydrophobe ionische Flüssigkeit) (vgl.  $T_2$  in der Abb. 2.7).

Wie zuvor findet man auch hier bei niedrigen Drücken ein breites Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht  $LV$ , das sich zwischen den binären Systemen ( $\text{CO}_2$  + hydrophobe ionische Flüssigkeit) und ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel) aufspannt. Mit steigendem Druck beobachtet man oberhalb des *UKEP*s einen Flüssig-Flüssig-Phasenzfall, der zur Entstehung eines  $L_1L_2V$ -Dreiphasengleichgewichts führt. Dabei koexistieren zwei flüssige Phasen mit einem zunächst relativ kleinen Kohlendioxidgehalt mit einer kohlendioxidreichen Gasphase. Dieser Flüssig-Flüssig-Phasenzfall ist auf die „aussalzende“ Wirkung des Gases zurückzuführen. Mit weiter steigendem Druck nähert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $L_2$  der Zusammensetzung der Gasphase  $V$ , während die Zusammensetzung der Phase  $L_1$  nahezu unverändert bleibt. Wenn der kritische Druck des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts im binären System ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel) überschritten wird, löst sich das ternäre  $L_2V$ -Zweiphasengebiet von der linken Seitenfläche des Prismas ab.

Das Dampf-Flüssigkeits-Gebiet  $L_2V$  wird dann von einer geschlossenen Binodalkurve mit einem kritischen Punkt ( $L_2 = V$ ) umgeben. Von diesem binären kritischen Punkt im System ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel) geht eine kritische Linie ( $L_2 = V$ ) aus, die die ternären kritischen Punkte verbindet. Diese kritische Linie endet im oberen kritischen Punkt des Dreiphasengleichgewichts  $L_1(L_2 = V)$ . Hier koexistieren die beiden kritischen Phasen  $L_2$  und  $V$  mit der an ionischer Flüssigkeit reichen Phase  $L_1$ .

Der obere kritische Punkt des Dreiphasengebiets entspricht dem höchsten Druck, bei dem Dreiphasengleichgewichte auftreten. Für höhere Drücke findet man nur noch ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht  $L_1L_2$ , dessen kritische Punkte durch eine zweite kritische Linie ( $L_1 = L_2$ ) verbunden werden. Diese kritische Linie beginnt am unteren kritischen Punkt des Dreiphasengebiets ( $L_1 = L_2$ )V.

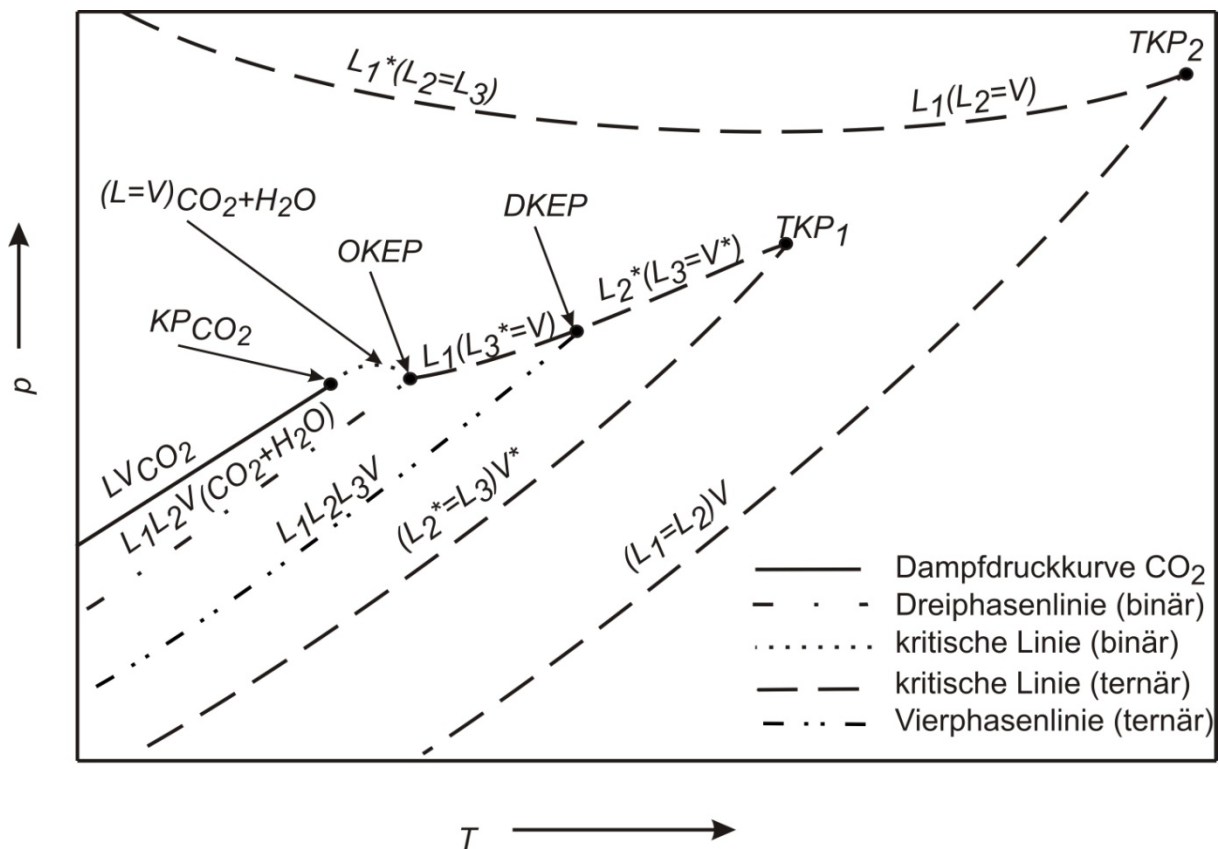


**Abb. 2.8:** Qualitative Darstellung des ternären Phasenverhaltens eines Systems ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel + hydrophobe ionische Flüssigkeit) als  $p, x$ -Prisma bei 303 K (links,  $T_1$ ) und 313 K (rechts,  $T_2$ ).

### 2.3.3 Phasenverhalten ternärer Gemische mit Vierphasengleichgewicht

Bei einigen ternären Systemen ( $\text{CO}_2$  + Wasser + wasserlösliches organisches Lösungsmittel) wurden zwei Dreiphasengleichgewichte von Typ  $L_1L_2V$  und ein ternäres Vierphasengleichgewicht  $L_1L_2L_3V$  beobachtet. In dem hier untersuchten System ( $\text{CO}_2$  + Wasser + Ethylencarbonat) treten diese Phänomene auf.

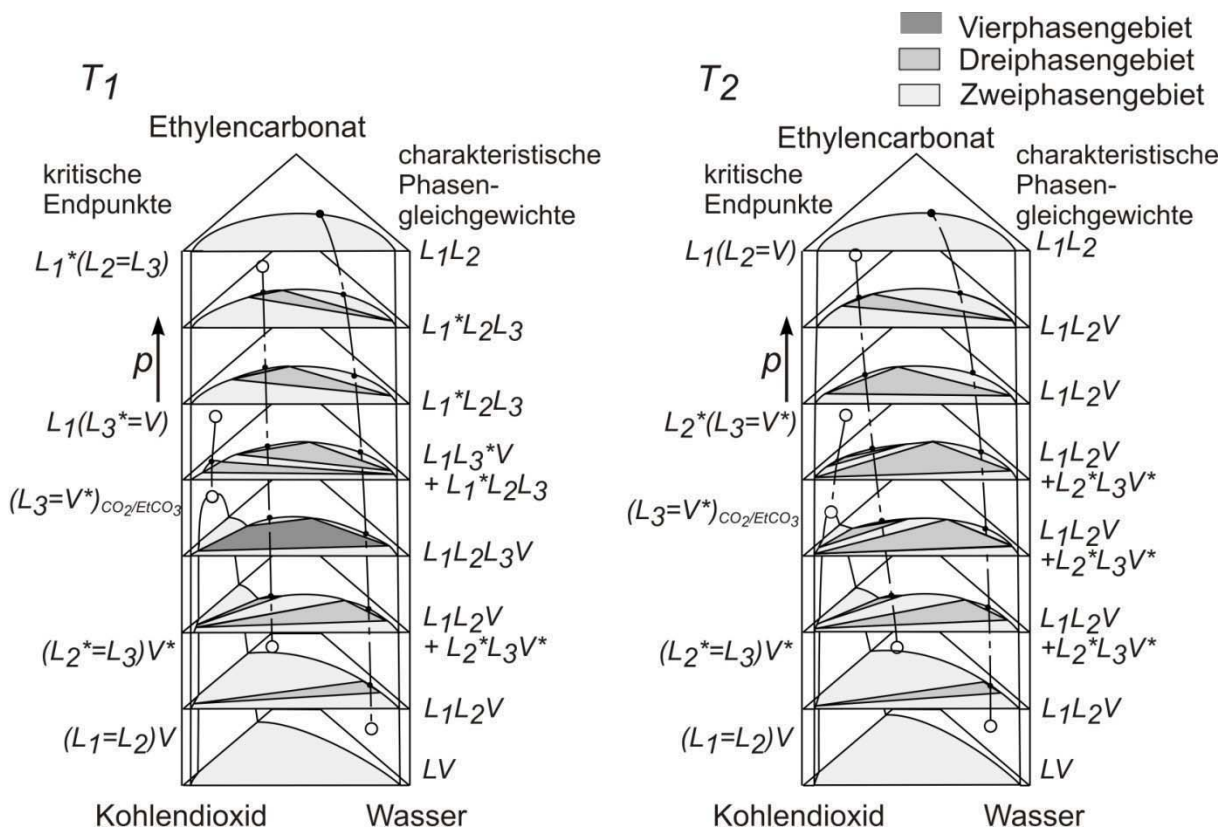
Die Abb. 2.9 zeigt das Phasenverhalten des Systems ( $\text{CO}_2$  + Wasser + Ethylencarbonat) in einem qualitativen  $p, T$ -Diagramm, das auf den experimentellen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit beruht (vgl. Kap 3.5.5). Vierphasengleichgewichte wurden experimentell bei 293 und 303 K nachgewiesen. Bei einer Druckabsenkung zerfällt das Vierphasengleichgewicht in zwei Dreiphasengleichgewichte der Typen  $L_1L_2V$  und  $L_1^*L_2V^*$ . Der Zustandsbereich, in dem diese beiden Dreiphasengebiete existieren wird zu tieferen Drücken hin durch zwei kritische Linien  $(L_1 = L_2)V$  bzw.  $(L_2^* = L_3)V^*$  begrenzt.



**Abb. 2.9:** Phasenverhalten des ternären Systems ( $\text{CO}_2$  + Wasser +  $\text{EtCO}_3$ ).

Bei einer Druckerhöhung zerfällt das Vierphasengleichgewicht in zwei Dreiphasengebiete  $L_1L_3^*V$  und  $L_1^*L_2L_3$ . Der Druckbereich des Dreiphasengleichgewichts  $L_1^*L_2L_3$  wird nach oben durch eine kritische Linie  $L_1^*(L_2 = L_3)$  begrenzt, wohingegen das Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_3^*V$  entweder zum binären Dreiphasengleichgewicht im System (Kohlendioxid + Wasser) degeneriert oder in

einem oberen kritischen Punkt  $L_1(L_3^* = V)$  verschwindet. Im Temperaturintervall zwischen dem oberen kritischen Endpunkt der Vierphasenlinie ( $DKEP$ ) und dem trikritischen Punkt ( $TKP_1$ ) existieren in einem kleinen Druckintervall zwei unabhängige Dreiphasengleichgewichte ( $L_1L_2V$  und  $L_2^*L_3V^*$ ), die nicht zu einem Vierphasengleichgewicht verschmelzen. Am ersten trikritischen Punkt ( $TKP_1$ ) werden alle drei Phasen des Dreiphasengleichgewichts  $L_2^*L_3V^*$  identisch. Abb. 2.10 rechts ( $T_2$ ) zeigt dieses Phasenverhalten in Form eines  $p,x$ -Prismas.



**Abb. 2.10:** Qualitative Darstellung des ternären Phasenverhaltens des Systems (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat) als zwei  $p,x$ -Prismen bei 303 K (links) und 313 K (rechts).

Bei Temperaturen oberhalb des trikritischen Punkts  $TKP_1$  werden nur noch Dreiphasengleichgewichte vom Typ  $L_1L_2V$  beobachtet. In diesem Fall findet man demnach nur noch ein Phasenverhalten, das zuvor schon für Systeme ohne Auftreten eines Vierphasengleichgewichts diskutiert wurde (vgl. Abb. 2.8). Die beiden

kritischen Linien  $(L_1 = L_2)V$  und  $L_1(L_2 = V)$ , die das Gebiet des Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$  eingrenzen, treffen sich in einem zweiten trikritischen Punkt ( $TKP_2$ ).

## 2.4 Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte

### 2.4.1 Thermodynamische Grundlagen

Koexistieren zwei Phasen (flüssig: ', gasförmig: ") im thermodynamischen Gleichgewicht, so sind folgende Bedingungen erfüllt:

Thermisches Gleichgewicht:

$$T' = T'' \quad (2.2)$$

Mechanisches Gleichgewicht:

$$p' = p'' \quad (2.3)$$

Stoffliches Gleichgewicht:

$$\mu_i' = \mu_i'' \quad (2.4)$$

Laufen darüber hinaus chemische Reaktionen in der flüssigen Phase ' ab, so gilt für jede Reaktion  $R$  als Bedingung für das chemische Gleichgewicht:

Chemisches Gleichgewicht:

$$\sum_{i=1}^N \nu_{j,R} \mu_i' = 0 \quad (2.5)$$

Dabei bedeuten:  $T$  Temperatur,  $p$  Druck,  $\mu_i$  das chemische Potential der Komponente  $i$ ,  $\nu_{j,R}$  der stöchiometrische Koeffizient der Komponente  $j$  in der Reaktion  $R$  und  $N$  die Anzahl der Komponenten in der flüssigen Phase.

Die Formulierung der physikalischen und chemischen Gleichgewichtsbedingungen setzt die Kenntnis der chemischen Potentiale  $\mu_i$  aller in den Phasen auftretenden Komponenten  $i$  voraus.

Die intensive Zustandsgröße chemisches Potential der Komponente  $i$ ,  $\mu_i$  ist die partielle molare Gibbsche Energie:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (2.6)$$

Es sind zahlreiche weitere Definitionen des chemischen Potentials bekannt. Dieser Definition kommt in der Thermodynamik der Phasengleichgewichte jedoch eine besondere Bedeutung zu, da die intensiven Zustandsgrößen  $p$  und  $T$  messtechnisch einfach zu bestimmen sind.

Für die Druckabhängigkeit des chemischen Potentials bei konstanter Temperatur  $T$  und konstanter Zusammensetzung  $n_j$  gilt:

$$[d\mu_i = v_i dp]_{T,n_{j \neq i}} \quad (2.7)$$

Für ein reines ideales Gas erhält man deshalb:

$$\left[ d\mu_i = \frac{RT}{p_i} dp = RT d \ln p_i \right]_{T,n_{j \neq i}} \quad (2.8)$$

$$\mu_i(T, p) = \mu_i(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad (2.9)$$

bzw. für das chemische Potential einer Komponente in einer Mischung aus idealen Gasen:

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i(T, p^\circ) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ} \quad (2.10)$$

Nach Lewis (Bradley et al., 1979) wird für ein reales Fluid der Partialdruck  $p_i$  durch die Fugazität  $f_i$  ersetzt, die im Sonderfall des idealen Gases gleich dem Partialdruck  $p_i$  ist. Man erhält also:



$$\mu_i''(T, p, y_i) - \mu_i(T, p^\circ)_{rein\ id.\ Gas} = RT \ln \frac{f_i''(T, p, y_i)}{p^\circ} \quad (2.11)$$

mit

$$f_i'' = y_i p \varphi_i'' \quad (2.12)$$

$\varphi_i''$  ist der Fugazitätskoeffizient der Komponente  $i$ .

Für die Formulierung des chemischen Potentials einer Komponente  $i$  in der flüssigen Phase  $\mu_i''$  ist die Verwendung verschiedener Referenzzustände üblich. Allgemein wird das chemische Potential dabei in einen Beitrag im Referenzzustand und einen Abweichungsterm, der den Unterschied des chemischen Potentials der Spezies in der realen Mischung zum gewählten Referenzzustand beschreibt, aufgeteilt:

$$\mu_i(T, p, x_j) = \mu_i^\circ(T, p^\circ, x^\circ) + RT \ln a_i(T, p, x_j) \quad (2.13)$$

Das chemische Potential der Lösungsmittel (Wasser bzw. organisches Lösungsmittel) wird üblicherweise nach Raoult normiert, d. h. als Referenzzustand wird die reine Flüssigkeit bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  der flüssigen Mischung gewählt:

$$\mu_{LM}(T, p, x_j) = \mu_{LM}(T, p)_{rein\ liq.} + RT \ln a_{LM}(T, p, x_j) \quad (2.14)$$

Das chemische Potential des reinen, flüssigen Lösungsmittels  $\mu_{LM}(T, p)_{rein\ liq.}$  lässt sich ausgehend vom chemischen Potential des Lösungsmittels als reines, ideales Gas bei der Temperatur  $T$  und dem Standarddruck  $p^\circ$  unter Berücksichtigung von zwei Abweichungstermen schreiben:

$$\begin{aligned} \mu_{LM}(T, p)_{rein\ liq.} = \\ \mu_i(T, p)_{rein\ id.\ Gas} + RT \ln \left( \frac{p_{LM}^s \varphi_{LM}^s}{p^\circ} \right) + \int_{p_{LM}^s}^p v_{LM}^{rein\ liq.} dp \end{aligned} \quad (2.15)$$

Mit dieser Normierung folgt aus der Phasengleichgewichtsbeziehung für das Lösungsmittel das erweiterte Raoult'sche Gesetz:

$$p_{LM}^S \varphi_{LM}^S \exp\left(\frac{\int_{p_{LM}^S}^p v_{LM}^{rein\ liq.}(T,p) dp}{RT}\right) a_{LM} = p y_{LM} \varphi_{LM}'' \quad (2.16)$$

Der Exponentialterm wird als Poynting-Korrektur bezeichnet. Da die Abhängigkeit des partiellen molaren Volumens  $v_{LM}^{rein\ liq.}(T,p)$  vom Druck i. d. R. sehr gering ist, wird sie häufig (und auch in der vorliegenden Arbeit) vernachlässigt. Damit folgt:

$$p_{LM}^S \varphi_{LM}^S \exp\left(\frac{v_{LM}^{rein\ liq.}(p-p_{LM}^S)}{RT}\right) a_{LM} = y_{LM} p \varphi_{LM}'' \quad (2.17)$$

Das chemische Potential eines gelösten Stoffes (z. B. eines Gases oder einer ionischen Spezies) wird üblicherweise nach Henry normiert, wobei ein sogenannter hypothetischer Referenzzustand bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$  der Mischung gewählt wird.

$$\mu_i(T, p, x_j) = \mu_i^{Ref}(T, p, x^{Ref}) + RT \ln a_i(T, p, x_i) \quad (2.18)$$

Häufig wird die Konzentration eines gelösten Stoffes mit Hilfe der Molalität ausgedrückt. In dem i. d. R. gewählten Referenzzustand erfährt die gelöste Komponente  $i$  bei einer Standardkonzentration von  $m_i^\circ = 1 \text{ mol} / (\text{kg Lösungsmittel})$  im Lösungsmittel die gleichen Wechselwirkungen wie bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel ( $m_i \rightarrow 0$ ):

$$\begin{aligned} \mu_i^{Ref}(T, p) = \\ \mu_i\left(T, p, m_i \xrightarrow{\text{Konz.}} m_i^\circ \text{ im LM}, m_i \xrightarrow{\text{WW}} 0 \text{ im LM}\right) = \mu_{i,LM}^{Ref}(T, p) \end{aligned} \quad (2.19)$$

Für einen gelösten Stoff wird dann der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i^{(m)}$  auf der Molalitätsskala verwendet:

$$a_i = \gamma_i^{(m)} \frac{m_i}{m^\circ} \quad (2.20)$$

Damit folgt aus der Gleichgewichtsbeziehung (2.19) zwischen den koexistierenden Phasen für ein in einem Lösungsmittel gelöstes Gas:

$$p^\circ \exp\left(\frac{\mu_{i,LM}^\infty(T, p_{LM}^s) - \mu_i(T, p^\circ)_{\text{rein id. Gas}}}{RT}\right) \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_{LM}}^p v_{i,LM}^\infty dp\right) \frac{m_i}{m^\circ} \gamma_i^{(m)}$$

$$= p y_i \varphi_i'' \quad (2.21)$$

bzw.

$$k_{H_{i,LM}}^{(m)}(T, p) \frac{m_i}{m^\circ} \gamma_i^{(m)} = p y_i \varphi_i'' \quad (2.22)$$

Die Größe  $v_{i,LM}^\infty$  ist das partielle molare Volumen des gelösten Gases  $i$  in unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel.

Die Gleichungen (2.20) und (2.21) werden als erweitertes Henrysches Gesetz bezeichnet.  $k_{H_{i,LM}}^{(m)}(T)$  ist die Henrysche Konstante für die Löslichkeit des Gases  $i$  im Lösungsmittel bezüglich der Molalitätskala.

Sie lässt sich in einen temperaturabhängigen Teil (d. h. die Henrysche Konstante beim Dampfdruck des Lösungsmittels):

$$k_{H_{i,LM}}^{(m)}(T, p) = p^\circ \exp\left(\frac{\mu_{i,LM}^\infty(T, p_{LM}^s) - \mu_i(T, p^\circ)_{\text{rein id. Gas}}}{RT}\right) \quad (2.23)$$

und in einen druckabhängigen Term aufteilen:  $\exp\left(\frac{1}{RT} \int_{p_{LM}}^p v_{i,LM}^\infty dp\right)$

Dieser Ausdruck wird als Krichevsky-Kasarnowsky-Korrektur bezeichnet. Die Druckabhängigkeit des partiellen molaren Volumens  $v_{i,LM}^\infty$  wird gewöhnlich (und auch in der vorliegenden Arbeit) vernachlässigt. Damit folgt:

$$k_{H_{i,LM}}^{(m)}(T, p) = k_{H_{i,LM}}^{(m)}(T) \exp\left(\frac{v_{i,LM}^\infty (p - p_{LM}^s)}{RT}\right) \quad (2.24)$$

In Analogie zum Raoult'schen Gesetz kann die Henrysche Konstante  $k_{H_{i,LM}}^{(m)}(T)$  als Dampfdruck der pseudoreinen Flüssigkeit interpretiert werden.

### 2.4.2 $G^E$ -Ansatz

Die Aktivitäten des Lösungsmittels und die Aktivitätskoeffizienten der gelösten Stoffe werden in der vorliegenden Arbeit mit einem von Pitzer (1973 und 1995) entwickelten und von Edwards et al. (1997) modifizierten Ansatz für die Gibbsche Exzessenergie berechnet. Dabei wird die ionische Flüssigkeit wie ein Nichtelektrolyt behandelt. Der Ansatz ist in Anlehnung an die Virialgleichung eine Reihenentwicklung (Virialentwicklung), die nach dem dritten Glied abgebrochen wird:

$$\frac{G^E}{n_s RT M_s^*} = \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \frac{m_i}{m^0} \frac{m_j}{m^0} \lambda_{ij} + \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \frac{m_i}{m^0} \frac{m_j}{m^0} \frac{m_k}{m^0} \mu_{ijk} \quad (2.25)$$

Darin ist  $M_s^*$  definiert als:

$$M_s^* = \frac{M_s m^0}{1000 (g \text{ kg}^{-1})} \quad (2.26)$$

Der zweite und der dritte osmotische Virialkoeffizient  $\lambda_{ij}$  und  $\mu_{ijk}$  werden als binäre bzw. ternäre temperaturabhängige Wechselwirkungsparameter zwischen gelösten Spezies behandelt und als symmetrisch angenommen:

$$\lambda_{ij} = \lambda_{ji} \quad (2.27)$$

$$\beta_{ij} = \beta_{ji} \quad (2.28)$$

$$\mu_{ijk} = \mu_{ikj} = \mu_{jki} = \mu_{jik} = \mu_{kij} = \mu_{kji} \quad (2.29)$$

Für den Exzessanteil des chemischen Potentials einer gelösten Spezies  $i$  gilt:

$$\mu_i^E = \mu_i - \mu_i^{IM} = RT \ln \gamma_i^{(m)} \quad (2.30)$$

Der Aktivitätskoeffizient  $\gamma_i^{(m)}$  einer gelösten Spezies  $i$  wird aus der Gibbschen Exzessenergie berechnet:

$$\ln \gamma_i^{(m)} = \frac{1}{RT} \mu_i^E = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (2.31)$$

Bei Verwendung von Gleichung (2.26) für die Gibbssche Exzessenergie folgt:

$$\ln \gamma_i^{(m)} = 2 \sum_{j \neq s} \frac{m_j}{m^0} \lambda_{ij} + 3 \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \frac{m_j}{m^0} \frac{m_k}{m^0} \mu_{ijk} \quad (2.32)$$

Aus der allgemeingültigen Beziehung für die Gibbssche Exzessenergie

$$G^E = n_s \mu_s^E + \sum_{i \neq s} n_i \mu_i^E \quad (2.33)$$

folgt für die Aktivität des Lösungsmittels

$$\ln a_s =$$

$$M_s^* \left( \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \frac{m_i}{m^0} \frac{m_j}{m^0} \beta_{ij} - 2 \sum_{i \neq s} \sum_{j \neq s} \sum_{k \neq s} \frac{m_i}{m^0} \frac{m_j}{m^0} \frac{m_k}{m^0} \mu_{ijk} - \sum_{i \neq s} \frac{m_i}{m^0} \right) \quad (2.34)$$

### 2.4.3 Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase

Die Fugazitätskoeffizienten der Komponenten in der Gasphase  $\varphi_{LM}^S$  und  $\varphi_i''$  wurden hier mit der nach dem zweiten Virialkoeffizienten abgebrochenen Virialgleichung berechnet:

$$Z_{mix} = 1 + B_{mix}(p/RT) \quad (2.35)$$

mit:

$$B_{mix} = \sum \sum y_i y_j B_{i,j} \quad (2.36)$$

Für den Fugazitätskoeffizienten der Komponente  $i$  in der Gasphase  $\varphi_i''$  ergibt sich daraus:

$$\ln \varphi_i'' = \left( 2 \sum_j y_j B_{ij} - B_{mix} \right) (p/RT) \quad (2.37)$$

Diese Beziehung wurde in der vorliegenden Arbeit für das jeweilige Lösungsmittel (Gemisch aus Methanol und [bmim][PF<sub>6</sub>]) und das gelöste Gas (Kohlendioxid) verwendet. Die zweiten Virialkoeffizienten  $B_{i,i}$  der reinen Komponenten Kohlendioxid

und Methanol wurden mit der von Rumpf (1992) angegebenen Korrelationsgleichung berechnet und der zweite gemischte Virialkoeffizient  $B_{ij}$  ( $i \neq j$ ) mit der Methode von Hayden und O'Connell (Hayden et al., 1975) abgeschätzt.

#### 2.4.4 Partielle molare Volumina $v_{i,LM}^{\infty}$

Die partiellen molaren Volumina  $v_{i,LM}^{\infty}$  der im Lösungsmittel in unendlicher Verdünnung gelösten Gase  $i$  werden nach der Methode von Brelvi und O'Connell (1972) berechnet, bzw. mit einer am Lehrstuhl entwickelten Methode aus den Ergebnissen der Gaslöslichkeitsmessungen bestimmt (Kumelan et al., 2009).

#### 2.4.5 Henrysche Konstante $k_{H_{i,LM}}^{(m)}(T)$

Alle Henryschen Konstanten  $k_{H_{i,LM}}^{(m)}(T)$  resultieren aus Gaslöslichkeitsmessungen. Für die Löslichkeit von Kohlendioxid in reinem Methanol und reinem [bmim][PF<sub>6</sub>] wurde die Henrysche Konstante aus der Arbeit von Pérez-Salado Kamps (2005) und Pérez-Salado Kamps et al. (2003) übernommen. Die Henryschen Konstanten für die Löslichkeit von Kohlendioxid in binären Mischungen aus Methanol und [bmim][PF<sub>6</sub>] wurden aus den Ergebnissen der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Gaslöslichkeitsmessungen ermittelt.

### 3. Experimentelle Untersuchungen von Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichten

#### 3.1 Überblick über die experimentellen Untersuchungen

In der vorliegenden Arbeit wurden Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichte untersucht, die beim Aufpressen von Kohlendioxid auf eine homogene binäre Lösung mit einer ionischen Flüssigkeit beobachtet werden. Diese Untersuchungen bestanden aus drei Teilen.

Zunächst wurden in zwei ternären Systemen ( $\text{CO}_2$  + organisches Lösungsmittel + hydrophobe ionische Flüssigkeit) die Phänomene des Flüssigphasensplits, welche beim Aufpressen eines nahekritischen Gases auf eine einphasige Mischung zu beobachten sind, quantitativ untersucht. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag auf der quantitativen Analyse der im ternären Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  sowie der Bestimmung der zugehörigen oberen (*OKEP*) und unteren (*UKEP*) kritischen Endpunkte im Temperaturbereich von 293 bis 333 K (20 bis 60 °C).

Darüber hinaus wurden weitere vier ternäre Systeme aus ( $\text{CO}_2$  + Wasser + hydrophile ionische Flüssigkeit) untersucht. Hierbei wurden nur die unteren kritischen Endpunkte bei 288 K (15 °C) sowie 303 K (30 °C) bestimmt. Bei den wässrigen Systemen ist der Druckbereich zwischen dem unteren kritischen Endpunkt und dem oberen kritischen Endpunkt sehr klein, weshalb nur die Temperatur-Druck-Koordinaten entlang dieser beiden Enddruckkurven experimentell bestimmt wurden.

Weiterhin wurde auch das System ( $\text{CO}_2$  + Wasser + Ethylencarbonat) untersucht. Dabei wurden die unteren kritischen Endpunkte bestimmt, und es konnte auch ein Vierphasengleichgewicht beobachtet werden.

Die Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die untersuchten Systeme. Angaben zur Reinheit, zu den Lieferanten und die Molmassen der für die Untersuchungen eingesetzten Chemikalien befinden sich im Anhang A.1. Weiterhin wurde der

Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten mittels Karl-Fischer Titration bestimmt und die Ergebnisse sind im Anhang A.3 angegeben.

**Tabelle 3.1:** Überblick über die untersuchten Systeme.

| Stoffsystem  | $T, p$ -Koordinaten |      | Zusammensetzung der koexist. flüssigen Phasen |       |       |
|--|---------------------|------|---|-------|-------|
|  | UKEP                | OKEP | 293 K   | 313 K | 333 K |
| (CO <sub>2</sub> + Methanol)   | ●                   |      |   |       |       |
| (CO <sub>2</sub> + Methanol + [bmim][PF <sub>6</sub> ])                              | ●                   | ●    | ●   | ●     | ●     |
| (CO <sub>2</sub> + 1-Butanol + [hmim][Tf <sub>2</sub> N])                            | ●                   | ●    | ●   | ●     | ●     |
| (CO <sub>2</sub> + Wasser + [bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ])                | ●                   |      |   |       |       |
| (CO <sub>2</sub> + Wasser + [mim][Cl])   | ●                   |      |   |       |       |
| (CO <sub>2</sub> + Wasser + [mim][HSO <sub>3</sub> ])                                | ●                   |      |   |       |       |
| (CO <sub>2</sub> + Wasser + [ehmpy][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ]) | ●                   |      |   |       |       |
| (CO <sub>2</sub> + Wasser + Ethylencarbonat)   | ●                   |      |   | ●     | ●     |

### 3.2 Aufbau der Versuchsanlage für die Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichtsuntersuchungen

Zur Durchführung der Hochdruck-Phasengleichgewichtsmessungen stand eine ursprünglich von Wendland (1994) entwickelte Apparatur zur Verfügung, die von Adrian (1997), Freitag (2003) und Ulanova (2007) modifiziert und erweitert wurde. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden weitere Modifikationen vorgenommen, wobei die wichtigste Änderung die Ausstattung der Apparatur mit einem Brechungsindexdetektor (RID Series 1200, Agilent Technologies GmbH, Waldbronn) war. Damit konnte die Konzentration nichtflüchtiger Komponenten (z. B. einer ionischen Flüssigkeit), die einer gaschromatographischen Analyse nicht zugänglich sind, bestimmt werden.



Die Abb. 3.1 zeigt das Schema der Hochdruck-Phasengleichgewichtsapparatur. Sie arbeitet nach der analytischen Methode und ist für Drücke bis zu maximal 30 MPa ausgelegt. Die Einstellung des Phasengleichgewichts erfolgt nach Befüllung der Zelle sowie nach Einstellung des gewünschten Drucks und der gewünschten Temperatur durch intensives Durchmischen des Zelleninhalts mit Hilfe eines Magnetrührers. Die Zelle ist mit zwei externen Pumpenkreisläufen ausgestattet, in denen die zu analysierenden Phasen mittels HPLC-Pumpen zirkuliert werden und aus denen Proben mittels Probenahmeventilen direkt in die Trägergasleitung eines Gaschromatographen (GC) bzw. die Eluentleitung eines Flüssigkeitschromatographen (HPLC) injiziert werden.

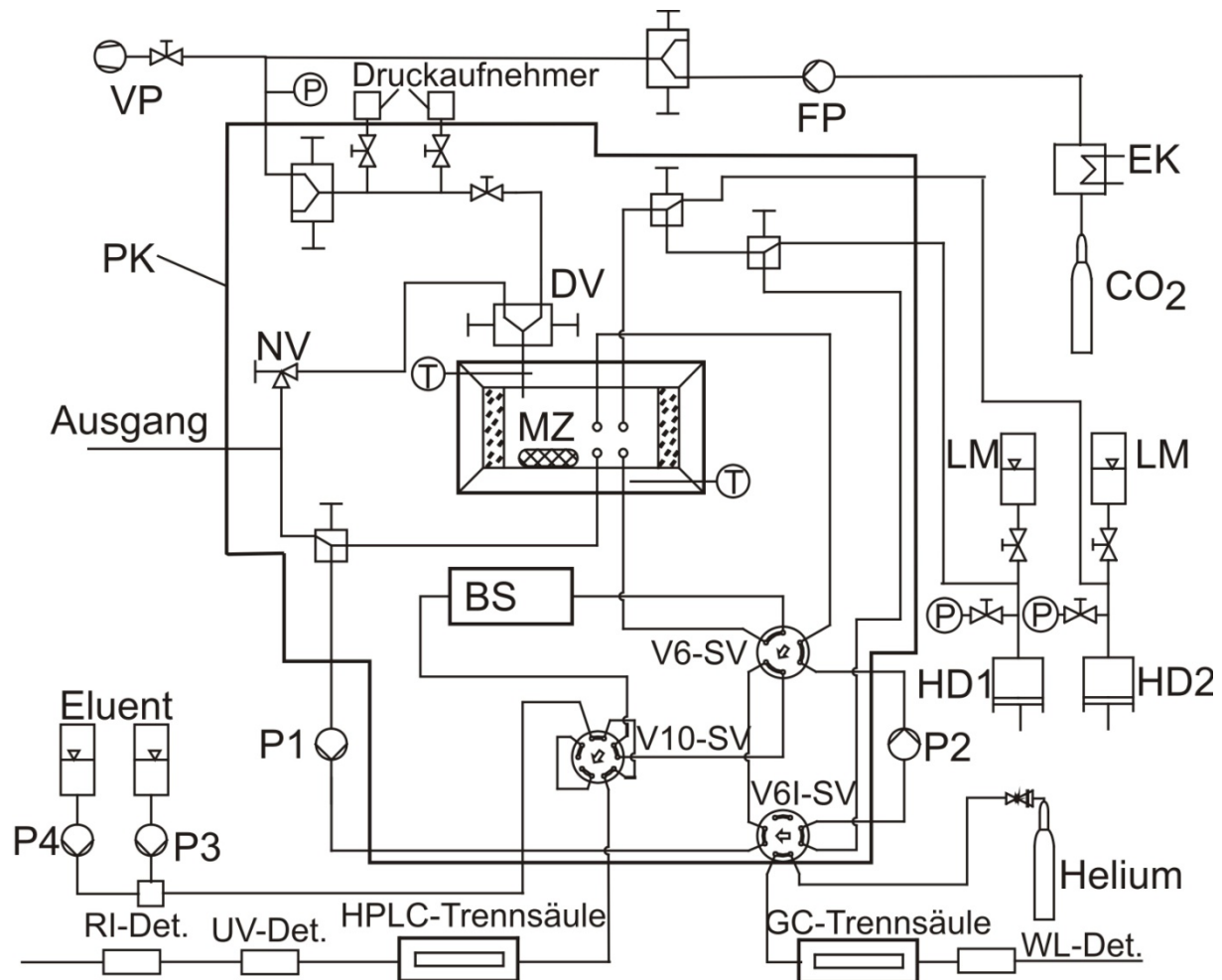
Die zirkulierenden Phasen werden nach Durchlaufen der Pumpenkreisläufe wieder in die gleiche Phase zurückgefördert, aus der sie entnommen wurden. Die Zirkulation der Phasen trägt jedoch kaum zur Durchmischung des Zellinhaltes bei. Im Folgenden wird zuerst auf den Aufbau der Messapparatur und danach ausführlich auf einzelne Anlagenteile eingegangen.

### **3.2.1 Anlagenschema**

Kernstück der Apparatur ist eine um ihre Längsachse drehbar gelagerte, zylindrische Hochdrucksichtzelle (MZ) mit einem Volumen von ca. 30 cm<sup>3</sup>. Die Zelle selbst besteht aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4571) und besitzt zwei Saphirfenster (F) sowie Bohrungen mit Anschlüssen zu zwei externen Kreisläufen.

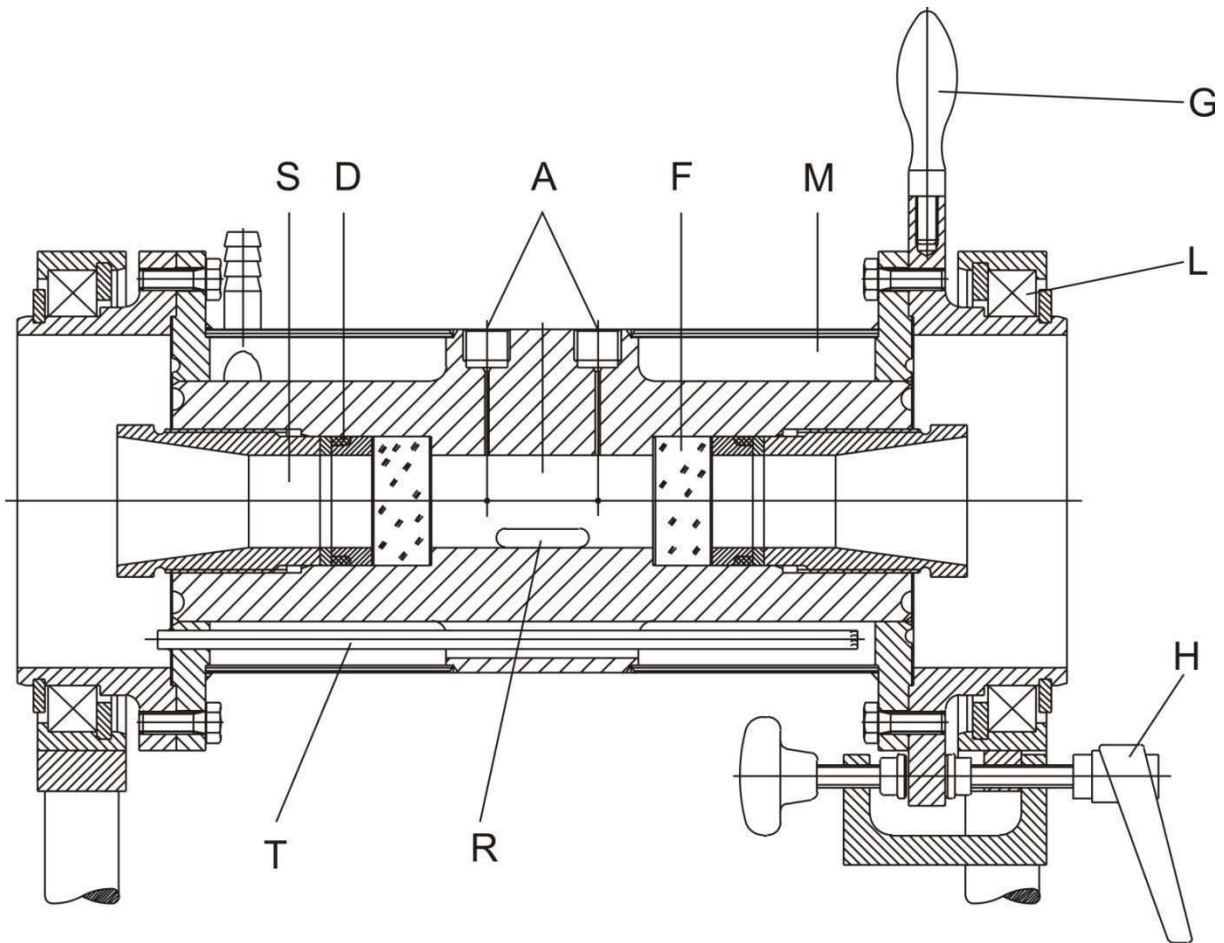
Die Abb. 3.2 zeigt eine detaillierte Darstellung der Hochdrucksichtzelle. Durch Drehung des Zellenkörpers können die Anschlüsse für die beiden externen Pumpenkreisläufe (A), die zueinander um 90° versetzt angeordnet sind, auf die zu analysierenden Phasen ausgerichtet werden. Der Anschluss für die Gasbefüllung ist um weitere 90° versetzt und befindet sich am Kopf der Zelle (in der Abb. 3.2 nicht dargestellt). Die Zelle ist von einem wasserdurchspülten Doppelmantel (M) (Edelstahl, 1.4571) umgeben, welcher an einen Kryostaten (Lauda RK 20, Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen) angeschlossen ist. In den Doppelmantel sind an zwei Stellen Röhrchen (T) eingeschweißt, in die kalibrierte

Platinwiderstandsthermometer (Pt100) eingesteckt sind (Details zur Temperaturmessung siehe Kap. 3.3.1).



**Abb. 3.1:** Schema der Versuchsanlage für die Hochdruckversuche:

|    |                       |        |  |
|----|-----------------------|--------|--|
| BS | – Biegeschwinger      | T      | – Temperaturmesszelle                    |
| DV | – Doppelventil        | VP     | – Vakuumpumpe                            |
| EK | – Einlaufkühler       | HD1, 2 | – Hochdruckverdränger                    |
| FP | – Flüssigkeitspumpe   | P1, P2 | – HPLC-Pumpen (externe Pumpenkreisläufe) |
| LM | – Lösungsmittel       | P3, P4 | – HPLC-Pumpen (Analyse)                  |
| MZ | – Hochdrucksichtzelle | V6-SV  | – Sechswegventil                         |
| NV | – Nadelventil         | V6I-SV | – Sechswegprobenahmeventil (GC)          |
| P  | – Druckmesszelle      | V10-SV | – Zehnwegprobenahmeventil (HPLC)         |
| PK | – Plexiglaskasten     |        |  |



**Abb. 3.2:** Schnitt durch die Hochdrucksichtzelle:

|   |                      |
|---|----------------------|
| A – Anschlüsse für die externen Probenahmekreisläufe                          | D – Dichtung         |
| H – Schnellspannhebel zur Arretierung der Zelle                               | G – Handgriff        |
| M – thermostatisierter Doppelmantel   | L – Rillenkugellager |
| S – Saphirfensterverschraubung  | R – Magnetrührfisch  |
| T – eingeschweißte Röhrchen zur Aufnahme von<br>Platinwiderstandsthermometern | F – Saphirfenster    |

Die flüssigen Komponenten (Wasser bzw. organisches Lösungsmittel) wurden über kalibrierte Hochdruckverdränger (HD1 und HD2) (vgl. Abb. 3.1) (Eigenbau, Edelstahl, 1.4571, Füllvolumen ca. 35 cm<sup>3</sup>) eingebracht. An den Verdrängern befindet sich eine Anzeige, an der der Vortrieb der Spindel angezeigt wird, was die genaue Bestimmung der Lösungsmittelmenge ermöglicht. Ionische Flüssigkeiten haben eine

vergleichsweise hohe Viskosität. Deshalb wurde zu Versuchsbeginn einer der Zellenanschlüsse (A) geöffnet und eine kleine Menge (ca. 5 cm<sup>3</sup>) reine ionische Flüssigkeit durch eine Kanüle direkt in die Zelle injiziert. Für die Versuche mit Ethylencarbonat wurde eine konzentrierte vorbereitete wässrige Lösung von Ethylencarbonat über den Hochdruckverdränger eingebracht (Ethylencarbonat liegt bei Temperaturen von bis zu 36 °C fest vor (Sicherheitsdatenblatt Acrôs Organics)).

Flüssiges Kohlendioxid wurde aus einer Druckgasflasche über ein Steigrohr entnommen. Der Flascheninnendruck entspricht dem Dampfdruck von Kohlendioxid (je nach Raumtemperatur ca. 6 bis 7 MPa). Zur Erzeugung höherer Drücke bis 12 MPa wurde eine kopfgekühlte Kolbenmembranpumpe (FP) (Typ FLMK 50/1 Fa. Lewa GmbH, Leonberg) verwendet. Um Kavitation im Pumpenkopf zu verhindern, durchströmt das flüssige Kohlendioxid unmittelbar nach der Entnahme aus der Gasflasche einen kryostatengekühlten Wärmetauscher (EK). Zwecks Dichtigkeits-tests der Anlage und zum Kalibrieren der elektronischen Druckaufnehmer wurde die Anlage mit Stickstoff gefüllt.

Zur Bestimmung des Drucks in der Zelle sind zwei Druckaufnehmer im Bereich der Gaszuleitung zur Zelle angebracht (Details zur Druckmessung siehe Kap. 3.3.2). Wie bereits erwähnt, wurde der Zelleninhalt zur Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts mit einem Magnetrührer (R) (IKA-RCT, IKA® Werke GmbH & Co. KG, Staufen im Breisgau) intensiv durchmischt. Die beiden HPLC-Pumpen (P1, P2) (Eldex Typ B-100-S-2 CE, Eldex Laboratories, Inc., Napa, CA, USA) dienen dazu, die sich in den beiden externen Probenahmekreisläufen befindende Phase umzuwälzen, wobei stets gewährleistet bleiben muss, dass sich die umgewälzte Phase mit der Phase in der Messzelle im Gleichgewicht befindet. Beide Pumpen besitzen eine Kopfkühlung, um einer Temperaturdifferenz zwischen Pumpenkopf und umgewälzter Phase entgegenwirken zu können. Zur Probenahme dienen drei in die externen Probenahmekreisläufe eingebaute Schaltventile (Valco Instruments Co. Inc., Houston, TX, USA; VICI AG International, Schenkon, Schweiz): ein elektrisch umschaltbares 6-Wege-Probenahmeventil (V6I-SV) (Typ CI6W.2HC aus Hastelloy), mit dem Proben von 0,2 µl in die beheizte Trägergasleitung des Gaschromatographen (Details zur GC-Analyse siehe Kap. 3.3.4) injiziert wurden, ein weiteres Sechswegenventil (V6-SV) (Typ C6W), mit dem einer der beiden Pumpenkreisläufe mit dem „Biegeschwingerkreislauf“ verbunden wurde, und ein 10-

Wege-Probenahmeventil (V10-SV) (Typ C10W), mit dem Proben von 10 µl zur HPLC-Analyse (Details zur HPLC-Analyse im Kap. 3.3.5) entnommen wurden. Zusätzlich zu den chromatographischen Analysen konnte mit Hilfe des in den Kreislauf eingebauten Biegeschwingers (BS) (Typ DMA 512 P mit Auswerteeinheit DMA 60, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) die Dichte der Phasen bestimmt werden (vgl. Kap. 3.3.3).

Die Leitungen der Anlage bestehen im Befüllungsteil aus 1/8-Zoll-Edelstahlkapillaren (Innendurchmesser 0,5 mm, Edelstahl, Werkstoff-Nr. 1.4571, GAT Gamma Analystechnik GmbH, Bremerhaven) und im Analysenteil der Anlage aus 1/16-Zoll-Edelstahlkapillaren (Innendurchmesser 0,02 Zoll, Edelstahl, Werkstoff-Nr. 1.4571, GAT Gamma Analystechnik GmbH, Bremerhaven). Als Absperrventile dienen Zwei- und Dreiwegeventile (Typ 30-11HF2, 30-15HF2 und 15-13AF1, High Pressure Equipment Company, Erie, PA, USA) aus Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4571).

Mit Ausnahme der beiden HPLC-Pumpen (P1, P2) befinden sich die externen Probenahmekreisläufe zusammen mit den Probenahmeventilen, der Hochdrucksichtzelle und dem Messteil des Biegeschwingers innerhalb eines geschlossenen Plexiglaskastens (PK). Dessen Thermostatisierung erfolgt mit Hilfe eines Wärmetauschers mit Gebläse (Luftkühler Normreihe O, Type 92004; Belüftungseinheit Type 92504, Haugg-Industriekühler GmbH, Sulz/Neckar) mit angeschlossenem Kryostaten (Lauda RK 20, Lauda Dr. R. Wobser GmbH & Co. KG, Lauda-Königshofen).

Durch dieses thermostatisierte Luftbad wurde ein Phasenzerrfall innerhalb der Probenahmekreisläufe (Kondensations- und Ausgasungserscheinungen aufgrund von Temperaturdifferenzen zwischen Versuchs- und Raumtemperatur) weitestgehend vermieden.

### **3.3 Auswertung der Messergebnisse der Hochdruckversuche**

Zur Untersuchung von Hochdruckgleichgewichten wurde zunächst die Anlage auf Versuchstemperatur gebracht. Durch Vorgabe der Zellenfüllung wurde das gewünschte Phasengleichgewicht erzeugt, d. h. bei der gewählten Temperatur sind der Druck und die Art des Phasengleichgewichts eindeutig festgelegt, und es gibt keine weiteren Freiheitsgrade mehr. Bestimmt wurden neben Temperatur und Druck die Zusammensetzungen und die Dichten der beiden koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$ . In den folgenden Abschnitten wird auf die einzelnen Analysen im Detail eingegangen.

#### **3.3.1 Temperaturmessung**

Die Temperatur in der Versuchsapparatur (vgl. Abb. 3.1) wurde an zwei Stellen im Doppelmantel der Hochdrucksichtzelle mit Hilfe von Platinwiderstandsthermometern, die an ein digitales Multiplexgerät (Typ 2700E Data Acquisition System Keithley Instruments GmbH, Germering) angeschlossen waren, bestimmt.

Die Kalibrierung der Widerstandsthermometer erfolgte gegen ein von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Braunschweig nach der IPTS 68 geeichtes Referenzthermometer Pt25 (Typ 162 CE, Rosemount Inc., Chanhassen, MN, USA). Die Standardabweichung der Kalibrierkurven betrug deutlich weniger als 0,01 K. Während der Phasengleichgewichtsmessungen differierten die an den beiden Stellen im Doppelmantel der Hochdrucksichtzelle gemessenen Temperaturen um maximal 0,01 K. Unter Berücksichtigung der Temperaturschwankungen, die sich während einer Messung ergaben, wird die maximale Unsicherheit der Temperaturmessung auf unter 0,1 K abgeschätzt.

#### **3.3.2 Druckmessung**

Der Versuchsdruck ist die Summe aus dem Überdruck in der Gleichgewichtszelle und dem Umgebungsdruck. Der Überdruck wurde mit zwei elektronischen Druckaufnehmern (Typ P - 10, 0 - 20 MPa und 0 - 40 MPa, WIKA Alexander

Wiegand SE & Co. KG, Klingenberg) gemessen. Diese sind an die Zelle angeschlossen und befinden sich mit der Gasphase in der Zelle in Kontakt. Der Umgebungsdruck wurde mit einem Präzisions-Quecksilberbarometer (Typ 604, Wilh. LAMBRECHT GmbH, Göttingen) ermittelt. Zu Kontrollzwecken war hinter dem Membrankompressor (MK) ein weiteres Manometer (Typ 1770, Kl. 1.0, 0 - 60 MPa, Kobold Messring GmbH, Hofheim am Taunus) eingebaut. Zwei weitere Manometer Typ 232.50, Kl. 1.0, 0 - 16 MPa, WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG, Klingenberg) erfassten – ebenfalls zur Kontrolle – den Flüssigkeitsdruck in den beiden Hochdruckverdrängern (HD1 und HD2).

Die elektronischen Druckaufnehmer zur Bestimmung des Versuchsdrucks wurden regelmäßig mit Hilfe einer Präzisionsdruckwaage (Typ 5200 S, Desgranges et Huot - Budenberg S. A., Aubervilliers, Frankreich) kalibriert. Die Messunsicherheit der eingesetzten Druckaufnehmer – aufgrund von Hysterese und Nichtlinearität – betrug im Druckbereich bis 10 MPa maximal 2,1 kPa. Zusammen mit der durch Änderungen der Raumtemperatur verursachten Temperaturdrift des Druckaufnehmers und den Druckschwankungen in der Messzelle (z. B. aufgrund von Temperaturschwankungen) wird im Bereich bis 10 MPa die maximale Unsicherheit der Druckmessung zu 5 kPa abgeschätzt. Bei Drucken oberhalb 10 MPa bestimmte die Ablesegenauigkeit von 10 kPa den Fehler der Druckmessungen. Der Fehler bei der Messung des Umgebungsdrucks ist demgegenüber bei der Bestimmung des Gesamtdrucks vernachlässigbar.

### **3.3.3 Dichtemessung**

Die Dichte der koexistierenden flüssigen Phasen wurde mit Hilfe eines Biegeschwingers (DMA 512 P, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) (BS) bestimmt. Das U-Rohr des Biegeschwingers wird vom Thermostaten der Hochdruckzelle thermostatisiert. Über ein 6-Wege-Schaltventil (V6-SV) wird der (Hochdruck-) Kreislauf mit dem Biegeschwinger verbunden und durch kontinuierliches Umpumpen wird das U-Rohr des Biegeschwingers mit der zu analysierenden Phase befüllt.

Bei der Dichtebestimmung war zu beachten, dass die leichtere der beiden zu untersuchenden Phasen  $L_2$  zuerst durch den Biegeschwinger gepumpt wurde. Im

umgekehrten Fall ist ein deutlich höherer Zeitaufwand erforderlich, um zu Beginn des zweiten Schrittes der Phasengleichgewichtsbestimmung die schwerere Phase  $L_1$  vollständig aus dem U-Rohr des Biegeschwingers zu entfernen. Die Dichte einer Gasphase  $V$  konnte wegen Kondensationserscheinungen bzw. der großen Kompressibilität nicht bestimmt werden.

Die Messmethode für die Dichte beruht auf der Bestimmung der Eigenfrequenz eines schwingungsfähigen Systems. Eine bestimmte Masse der zu untersuchenden Flüssigkeit ist Teil eines Resonators, wobei die Schwingfrequenz  $\tau$  durch die schwingende Masse festgelegt ist und eine Proportionalität zur Dichte  $\rho$  besteht:

$$\rho = (\tau^2 - K_B) / K_A \quad (3.1)$$

Die Konstanten  $K_A$  und  $K_B$  werden durch Kalibrierung (hier mit reinem Wasser und reinem Methanol) bestimmt. Kalibriert wurde bei denselben Bedingungen (d. h. Druck und Temperatur), bei denen auch die Phasengleichgewichtsmessungen durchgeführt wurden. Die Kalibrierung entsprach der von Wendland (1994) vorgeschlagenen Vorgehensweise.

Die Unsicherheit der Dichtebestimmung beträgt maximal  $2,0 \text{ g dm}^{-3}$ . Die Dichte der zur Kalibrierung verwendeten reinen Flüssigkeiten ist sehr genau bekannt ( $\pm 0,5 \text{ g dm}^{-3}$ ), und die Reproduzierbarkeit der Messwerte bei der Kalibrierung liegt innerhalb der Ablesegenauigkeit des Dichtemessgeräts ( $\pm 0,3 \text{ g dm}^{-3}$ ).

### 3.3.4 Gaschromatographische Analyse

Die Konzentrationen der flüchtigen Komponenten in den koexistierenden Phasen wurden gaschromatographisch bestimmt. Mit einem elektrisch umschaltbaren 6-Wege-Probenahmeventil (V6I-SV in Abb. 3.1) wurden dazu Proben von  $0,2 \mu\text{l}$  in die beheizte Trägergasleitung injiziert und durch einen vorgeheizten Heliumstrom zur Trennsäule transportiert. Der Heliumstrom muss während der Messungen konstant gehalten werden. Die Probe wird in einer gepackten Säule fraktioniert und mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WL-D, HP 5890 II, Agilent Technologies Deutschland



GmbH, Waldbronn) analysiert. Die Einzelheiten zur Analyse sind in den Tabellen 3.2 und 3.3 angegeben.

Die Abb. 3.3 zeigt ein typisches Chromatogramm für das System (Kohlendioxid + Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]). Im Gegensatz zu den ionischen Flüssigkeiten konnte Ethylencarbonat gaschromatographisch analysiert werden. Aufgrund der vergleichsweise hohen Siedetemperatur (248 °C) lag die Retentionszeit bei ca. 10 min.

Zur Kalibrierung des Gaschromatographen wurden binäre Mischungen aus den zu analysierenden Komponenten in die Hochdrucksichtzelle eingewogen. Die eingefüllten Mischungen mussten einphasig sein, und das Verhältnis  $n_{CO_2} / n_{Alkohol(Wasser)}$  sollte den zu untersuchenden Konzentrationsbereich abdecken. Die gasförmige Komponente (Kohlendioxid) wurde aus einer Gasbombe eingefüllt und die Menge durch Vergleichswägung gravimetrisch bestimmt. Die Menge des jeweils eingefüllten Lösungsmittels wurde aus der Verschiebung des entsprechenden Verdrängerkolbens bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte bei Temperaturen von 293, 313 und 333 K und Drücken zwischen 4 und 12 MPa.

**Tabelle 3.2:** Analysebedingungen zur Untersuchung der verschiedenen ternären Systeme.

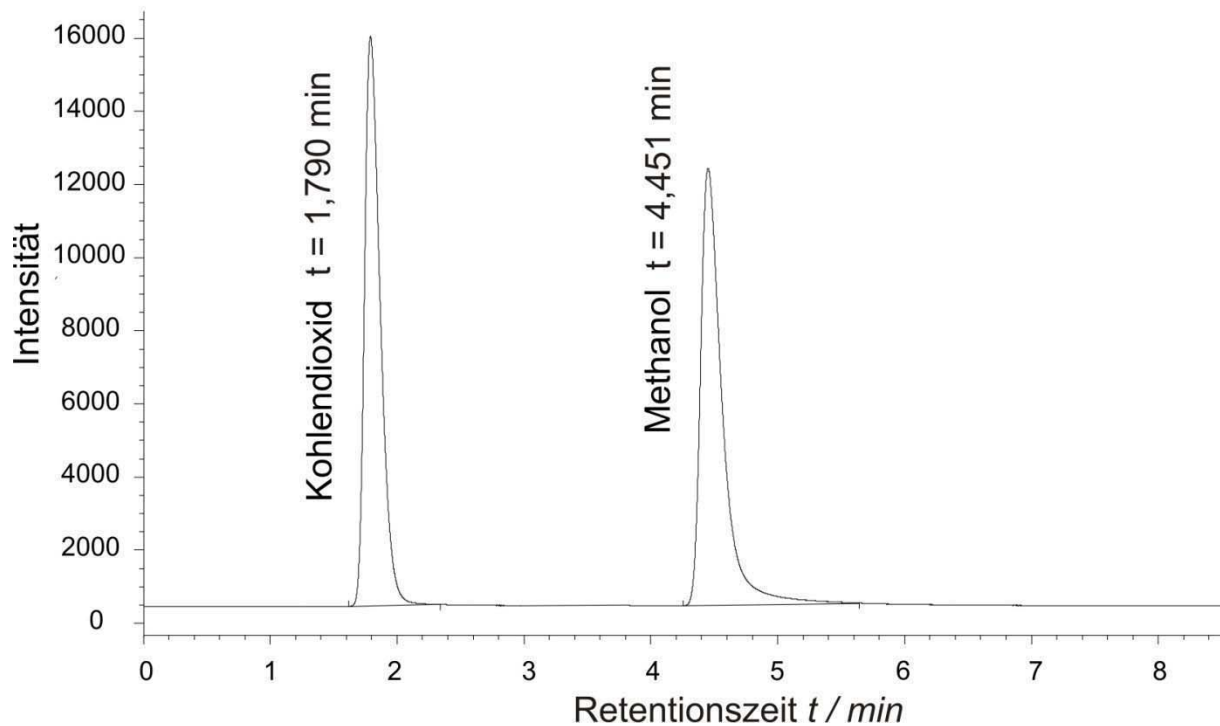
|                     |  |
|---------------------|--|
| Gaschromatograph:   | Hewlett-Packard HP 5890 II, Agilent Technologies<br>Deutschland GmbH, Waldbronn                |
| Detektor:           | Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WL-Det.)  |
| Trennsäule:         | Länge 1,5 m; Durchmesser: 1/8 Zoll; Edelstahl; Alltech<br>Associates, Inc., Deerfield, IL, USA |
| Adsorbens:          | Porapak Q, Mesh 80 / 100   |
| Trägergasstrom:     | Helium, 25 ml min <sup>-1</sup>  |
| Referenzstrom:      | Helium, 25 ml min <sup>-1</sup>  |
| Probenahmeventil:   | Valco CI6W.2 HC  |
| Probevolumen:       | 0,2 µl   |
| Einspritzblock:     | umgangen   |
| Detektortemperatur: | 180 °C   |

**Tabelle 3.3:** Temperaturprogramme des Säulenofens.

| System:   | Anfangstemperatur | Aufheizrate             | Endtemp. |
|---|-------------------|-------------------------|----------|
| (CO <sub>2</sub> + Methanol + [bmim][PF <sub>6</sub> ])   | bis 0,1 min 50 °C | 30 °C min <sup>-1</sup> | 140 °C   |
| (CO <sub>2</sub> + 1-Butanol + [hmim][Tf <sub>2</sub> N]) | bis 0,1 min 90 °C | 25 °C min <sup>-1</sup> | 190 °C   |
| (CO <sub>2</sub> + Wasser + EtCO <sub>3</sub> )           | bis 0,1 min 80 °C | 50 °C min <sup>-1</sup> | 270 °C   |

Die Molanteile der flüchtigen Komponenten in der Probe werden mit Hilfe einer Kalibrierkurve für jedes binäre Paar  $i$  und  $j$  berechnet. Das Verhältnis der Molzahlen der Komponenten  $i$  und  $j$  ( $n_i/n_j$ ) ist proportional zu den Verhältnissen ihrer Peakflächen ( $A_i/A_j$ )

$$n_i/n_j = K_{GC} (A_i/A_j) \quad (3.2)$$

**Abb. 3.3:** Typisches Chromatogramm einer GC-Analyse.

Insgesamt wurden zur Kalibrierung bis zu ca. 20 binäre Mischungen über den gesamten Konzentrationsbereich eingewogen und mit jeder Mischung jeweils fünf Analysen durchgeführt. Die so gewonnenen Kalibrierfaktoren  $K_{GC}$  sind konzentrationsabhängig und wurden mit Hilfe einer linearen Regression korreliert.

Folgende Fehlerquellen sind bei den gaschromatographischen Analysen relevant: Es treten prinzipiell Fehler bei der Einwaage sowie bei der Probenahme und Analyse auf. Während die Abweichungen bei wiederholten Probenahmen aus einem homogenen Gemisch einer bestimmten Zusammensetzung sehr gering sind, sind die Fehler insbesondere bei der Einwaage der Mischung in die Apparatur kaum einzeln zu ermitteln. Die Größe dieser systematischen Fehler ist schwer abzuschätzen, daher wurde die Standardabweichung der durch lineare Regression ermittelten Kalibrierkurve als Maß für den Gesamtfehler der Kalibrierung verwendet. Dabei handelt es sich um einen statistischen Fehler.

Zur Bestimmung des mittleren Gesamtfehlers eines bei einer Gleichgewichtsmessung bestimmten Molenbruchs  $x_i$  wurde zum einen der Fehler bei der Kalibrierung berücksichtigt und zum anderen die Streuung der GC-Analysen für einen Gleichgewichtspunkt. Die relativen Abweichungen in der Fläche bei wiederholten Probenahmen aus einem homogenen Gemisch waren i. d. R. kleiner als 1,5 %. Der mittlere relative Fehler eines aus der GC-Analyse bestimmten Molenbruchs lag somit zwischen 1,5 und 3,5 %.

### 3.3.5 Flüssigkeitschromatographische Analyse

Die Konzentration einer ionischen Flüssigkeit wurde mit Hilfe der HPLC mit einem UV-Detektor bestimmt. Für die Analyse wurden online Proben über ein 12-Wege-Probenahmeventil (V10-SV in Abb. 3.1) in den HPLC-Eluenten injiziert. Das Probenvolumen betrug etwa 10  $\mu\text{l}$ . Als Eluent wurde Acetonitril benutzt, der von einer HPLC-Pumpe (P3) (Modell: Smartline Pump 1000, Knauer GmbH, Berlin) gefördert wurde. Die Flussrate betrug 1  $\text{ml min}^{-1}$ . Der Säulenofen (HIC-6A, Shimadzu Deutschland GmbH, Darmstadt) sorgte für eine konstante Betriebstemperatur für die Trennstrecke ( $t_{\text{Säule}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Die HPLC-Einheit wurde mit einem einzelnen Eluenten (isokratisch) betrieben. Allerdings musste die Kapillarleitung zum Flüssigkeitschromatographen bei den Messungen vor jeder Injektion einer neuen Probe mit dem jeweiligen Alkohol (Methanol bzw. 1-Butanol) gespült werden. Dieses Vorgehen wird als „isokratisch + Spülgang“ bezeichnet. Der Spülgang war erforderlich, weil sonst aufgrund der Schaltung bei jedem Beladen des HPLC-Probenahmeventils ca. 10  $\mu\text{l}$  des Chromatographieeluenten in die Phasengleichgewichtsapparatur gelangt wären und dort die Gleichgewichtsmessungen beeinflussen könnten. Von Einflüssen des Eluenten auf das Phasenverhalten in der Phasengleichgewichtsapparatur berichteten Adrian (1997) und Freitag (2003).

Als Trennstrecke diente eine RP, d. h. „reversed phase“ HPLC-Säule (Prevail C18, 5  $\mu\text{m}$ , 250 x 4,6 mm, Alltech Associates, Inc., Deerfield, IL, USA). Nach der Trennsäule passierte die Probe einen UV / VIS-Detektor (HP 79853, Series 1050, HP Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn) mit druckfester (bis 30 MPa) optischer Zelle und eingestellter Wellenlänge  $\lambda = 235 \text{ nm}$  und danach einen Brechungsindex-Detektor (RID Series 1200, Agilent Technologies GmbH, Waldbronn), thermostatisiert auf  $t = 35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Beide Detektoren wurden mit der Agilent ChemStation gesteuert. Der UV / VIS-Detektor lieferte ein Signal ( $A_{IL}$ ), aus dem der Molanteil ( $x_{IL}$ ) der ionischen Flüssigkeit ([bmim][PF<sub>6</sub>] oder [hmim][Tf<sub>2</sub>N]) berechnet werden konnte (vgl. Abb. 3.4).

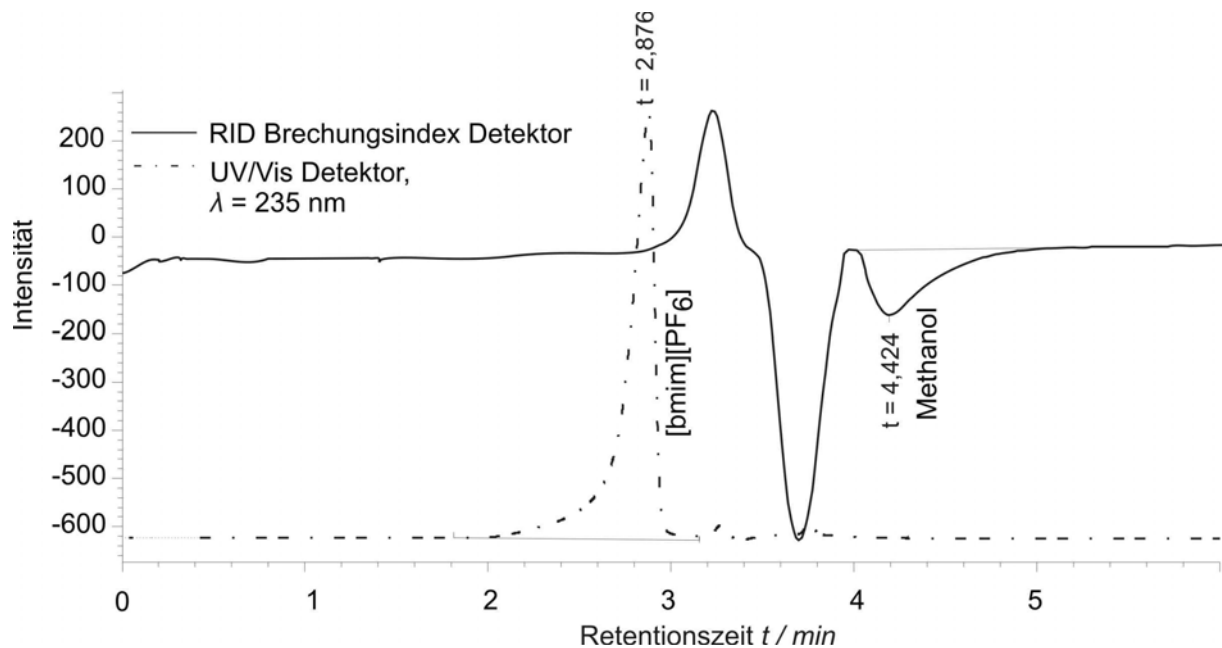
Da cyclische Verbindungen mit Imidazoliumring UV-aktiv sind (sie absorbieren sehr stark bei  $\lambda = 210 \text{ nm}$  (Berthod et al., 2004)) wurde eine größere Wellenlänge ( $\lambda = 235 \text{ nm}$ ) ausgewählt, um eine regelmäßiger und symmetrischere Peakform zu erhalten. Die Abb. 3.4 zeigt beispielhaft das HPLC - Chromatogramm einer Mischung aus (CO<sub>2</sub>+ Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]).

Wenn der RI-Detektor zum Einsatz kam, trat ein negatives Signal ( $A_A$ ) auf, dessen Intensität dem Molanteil ( $x_A$ ) des untersuchten Alkohols (Methanol oder 1-Butanol) zugeordnet werden konnte.

Der Brechungsindex von Methanol ( $n_{d/20, \text{Methanol}} = 1,328$ ) ist kleiner als der des Eluenten Acetonitril ( $n_{d/20, \text{Acetonitril}} = 1,346$ ). Deswegen ist der Peak „negativ“. 1-Butanol hat einen größeren Brechungsindex ( $n_{d/20, 1\text{-Butanol}} = 1,399$ ) als Acetonitril und demzufolge einen „positiven“ Peak.

Mit Hilfe einer Kalibrierkurve wurde aus der Peakfläche die Konzentration berechnet. Die Abhängigkeit der Verhältnisse der Molzahlen der zu analysierenden Substanzen wird als Funktion der Peakflächen der entsprechenden Stoffe dargestellt.

$$n_{IL}/n_A = k_3 (A_{IL}/A_A)^3 + k_2 (A_{IL}/A_A)^2 + k_1 (A_{IL}/A_A) \quad (3.3)$$



**Abb. 3.4:** Typisches Chromatogramm einer HPLC-Analyse mit den beiden Detektoren. Analyse von [bmim][PF<sub>6</sub>] und Methanol. Säule: Prevail C18, 5  $\mu\text{m}$ , 250 x 4,6 mm;  $t_{\text{Säule}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{UV-Det.}} = 235 \text{ nm}$ , Eluent: Acetonitril ( $1 \text{ ml min}^{-1}$ ).

Die Bestimmung der Molenbrüche  $x_i$  der einzelnen Komponenten  $i$  einer Probe erfolgt folgendermaßen:

$$x_i = n_i / \sum_{i=1}^{N_K} n_i \quad (3.4)$$

$$\sum_{i=1}^{N_C} x_i = 1 \quad (3.5)$$

In unserem Fall ist  $N_C = 3$  (Kohlendioxid (G), Alkohol (A), ionische Flüssigkeit (IL))

$$x_G = x_A K_{GC} (A_G/A_A) \quad (3.6)$$

$$x_{IL} = x_A [k_3(A_{IL}/A_A)^3 + k_2(A_{IL}/A_A)^2 + k_1(A_{IL}/A_A)] \quad (3.7)$$

Deshalb erhält man für den Molenbruch des Alkohols aus den Gleichungen 3.5 bis 3.7

$$x_A = [1 + K_{GC}(A_G/A_A) + k_3(A_{IL}/A_A)^3 + k_2(A_{IL}/A_A)^2 + k_1(A_{IL}/A_A)]^{-1} \quad (3.8)$$

Mit dieser Gleichung für  $x_A$  können die Molenbrüche der anderen Komponenten aus den Gleichungen 3.6 und 3.7 bestimmt werden. Die relative Standardabweichung bei den HPLC-Analysen ist i. d. R. kleiner als 3,5 %.

### 3.4 Versuchsdurchführung

#### 3.4.1 Bestimmung kritischer Punkte

Kritische Punkte sind Zustandspunkte, an denen zwei oder mehrere koexistierende Phasen identisch werden. Experimentell ist dieses Phänomen durch die Beobachtung der kritischen Opaleszenz zugänglich. Sie beruht auf Lichtbrechungserscheinungen aufgrund einer starken Dichtefluktuations.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden kritische Punkte von binären und ternären Stoffmischungen bestimmt. Dabei wurden nur Druck und Temperatur der kritischen Punkte vermessen. Die Zusammensetzung der koexistierenden kritischen Phasen konnte mit der vorhandenen Anlage nicht analysiert werden, da wegen geringer, durch die Pulsation der HPLC-Pumpen verursachter Druckschwankungen ein genaues Einstellen eines kritischen Punkts nicht möglich war.

In binären Systemen wurden solche Zustandspunkte vermessen, an denen eine Gasphase mit einer Flüssigphase kritisch wird ( $L = V$ ). In ternären Systemen wurde eine Reihe unterschiedlicher kritischer Phänomene untersucht. Besonders wichtig war hierbei die Bestimmung der sogenannten kritischen Endpunkte, welche das Zustandsgebiet, in dem Dreiphasengleichgewichte ( $LLV$ ) auftreten, abgrenzen.

### 3.4.1.1 Binäre kritische Punkte vom Typ (L = V) im System (Kohlendioxid + Methanol)

Bei konstanter Temperatur wird ausgehend von einem Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht (LV), bei dem der Meniskus zwischen den beiden Phasen ungefähr in der Mitte der Hochdrucksichtzelle liegt, der Druck durch Aufpressen von Kohlendioxid erhöht. Nimmt dabei das Volumen der Flüssigphase ab, so wird Lösungsmittel zugegeben: nimmt das Volumen der Gasphase ab, muss Flüssigphase aus der Zelle abgelassen werden. Dadurch wird gewährleistet, dass das Volumen der beiden Phasen annähernd gleich bleibt. In der Nähe des binären kritischen Drucks beobachtet man eine starke Opaleszenz der Phasen. Der kritische Punkt ist dann erreicht, wenn bei einer weiteren Drucksteigerung der Meniskus zwischen den beiden Phasen ohne Lageänderung in der Mitte der Hochdrucksichtzelle verschwindet. Die nahekritischen Phasen weisen in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes nur noch eine sehr geringe Dichtedifferenz auf und die Zeit für die Phasentrennung nach dem Durchmischen des Zelleninhalts mit dem Magnetrührer nimmt zu (ca. 20 min). Mit dieser Vorgehensweise war es möglich, kritische Drücke im Rahmen der Anzeigegenauigkeit des Druckaufnehmers (1 kPa) zu reproduzieren.

### 3.4.1.2 Ternäre kritische Punkte bei Dreiphasengleichgewichten vom Typ $(L_1 = L_2)V$ und $L_1(L_2 = V)$

Kritische Punkte ternärer Dreiphasengleichgewichte wurden in der vorliegenden Arbeit stets bei konstanter Temperatur untersucht. Beispielhaft wird hier die Vorgehensweise für die Bestimmung eines Punkts vom Typ  $(L_1 = L_2)V$  erläutert. Der gesuchte kritische Druck ist der Grenzwert des Drucks, bei dem sich bei gegebener Temperatur die beiden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  noch unterscheiden, d. h. Dreiphasengleichgewichte  $L_1L_2V$  zu beobachten sind. Ausgehend von einem Dreiphasengleichgewicht wird durch Ablassen eines Teils der Gasphase der Druck stufenweise verringert. Wie bei der Bestimmung von binären kritischen Punkten muss auch hierbei beachtet werden, dass die beiden nahekritischen Phasen  $L_1$  und

$L_2$  ein annähernd gleiches Volumen beibehalten und der Meniskus am kritischen Punkt ohne Lageänderung verschwindet. Kritische Drücke von ternären Dreiphasengleichgewichten konnten auf 2 kPa genau bestimmt werden. Bei höheren Drücken weisen alle drei Phasen eine hohe Dichte auf und sind dadurch dementsprechend wenig kompressibel. Dadurch wird die Einstellung der Zusammensetzung des kritischen Dreiphasengleichgewichtes erschwert.

### **3.4.1.3 Ternärer kritischer Endpunkt $L_1L_2(L_3 = V)$ der Vierphasenlinie im System (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat)**

Bei ternären Vierphasengleichgewichten liegt entsprechend der Gibbsschen Phasenregel nur ein Freiheitsgrad vor, d. h. bei Vorgabe der Temperatur in der Messzelle ist das Vierphasengleichgewicht vollständig festgelegt. Zur Bestimmung des kritischen Endpunkts einer ternären Vierphasenlinie geht man deshalb von einem Vierphasengleichgewicht aus und steigert schrittweise die Temperatur bis die Phasen  $L_3$  und  $V$  eine deutliche kritische Opaleszenz aufweisen und der Meniskus zwischen den beiden Phasen ohne Lageänderung verschwindet. Um das zu gewährleisten, muss gegebenenfalls die Zusammensetzung der in die Zelle eingefüllten Mischung verändert werden. Die Lage des kritischen Endpunkts im System (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat) konnte auf 2 kPa reproduziert werden.

### **3.4.2 Analyse ternärer Dreiphasengleichgewichte**

Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung der Zusammensetzung der koexistierenden Flüssigphasen  $L_1$  und  $L_2$  im Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$ .

Zu Beginn eines Experiments wurde wiederum zuerst die Temperatur eingestellt. Anschließend erfolgte in der im Kap. 3.4.1 beschriebenen Art und Weise die Befüllung der Zelle und die Einstellung des Dreiphasengleichgewichtes  $L_1L_2V$ . Nach ungefähr 90-minütigem, abwechselndem Rühren des Zellinhalts und Umpumpen der Phasen in den externen Pumpenkreisläufen stellte sich i. d. R. ein konstanter Druck in der Zelle ein. Die Zelle musste dabei so ausgerichtet werden, dass sich die Bohrungen der Probenahmekreisläufe etwa in der Mitte der zu analysierenden Phase



befanden. Der Pumpenhub wurde sukzessive soweit verringert, bis die gesamte Mischung während der Zirkulation im Gleichgewicht blieb. Durch das Umpumpen wurde ferner gewährleistet, dass auch in den Leitungen und im Biegeschwinger die gleichen Mischungen vorlagen, was anderenfalls die Analyse verfälscht hätte. Sobald die gaschromatographische Analyse konstante Ergebnisse für die Zusammensetzung ergab und sich auch die Dichten der Phasen nicht mehr änderten, wurde mit der eigentlichen Analyse begonnen.

Über das GC-Probenahmeventil (V6I-SV in Abb. 3.1) wurden bis fünfmal Proben der zu analysierenden Phasen  $L_1$  (bzw.  $L_2$ ) abwechselnd entnommen. Außerdem wurde bei gestoppten Pumpen die Dichte der sich jeweils im Biegeschwingerkreislauf befindlichen Phase bestimmt. Nach Beendigung einer Messung wurde der Zelleninhalt abgelassen und die Anlage vor dem Evakuieren mehrfach zuerst mit Wasser und schließlich mit dem organischen Lösungsmittel gespült. Um auch letzte Flüssigkeitsreste aus den Leitungen zu entfernen, wurde die gesamte Anlage vor dem Evakuieren noch mit Gas gespült.

### **3.5 Ergebnisse der Phasengleichgewichtsmessungen**

In den folgenden Kapiteln werden die experimentellen Ergebnisse der Untersuchung zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Systems (Kohlendioxid + Methanol) sowie Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichten zweier ternärer Systeme (Kohlendioxid + organisches Lösungsmittel + hydrophobe ionische Flüssigkeit), von vier Systemen des Typs (Kohlendioxid + Wasser + hydrophile ionische Flüssigkeit) und des Systems (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat) vorgestellt, diskutiert und soweit möglich mit Messwerten aus der Literatur verglichen.

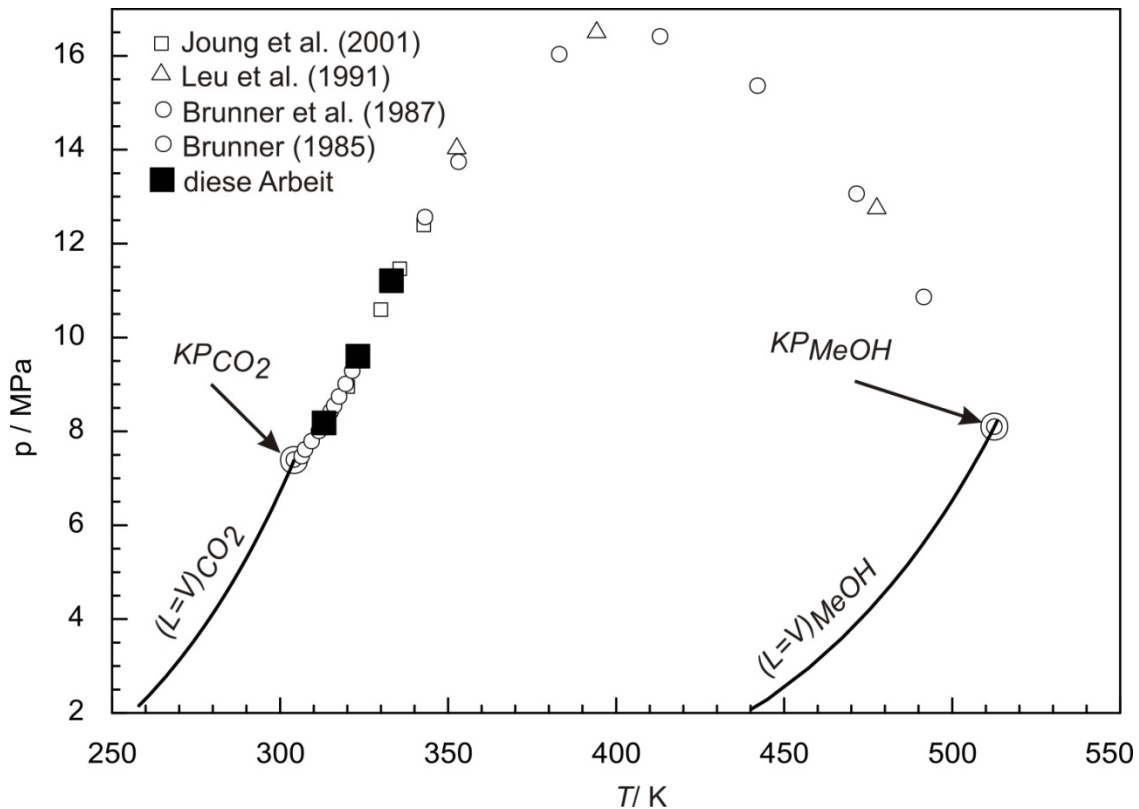
### 3.5.1 Binäres System (Kohlendioxid + Methanol)

Für das binäre System (Kohlendioxid + Methanol) wurde der kritische Druck bei 313, 323 und 333 K bestimmt. Die Messergebnisse sind in der Tabelle 3.4 zusammengestellt und in der Abb. 3.5 mit Literaturangaben verglichen.

Im  $p, T$ -Diagramm (Abb. 3.5) sind für die beide Reinstoffe die Dampfdruckkurven ( $DDK, (L = V)_{Reinstoff}$ ) eingezeichnet. Die kritischen Punkte ( $KP$ ) von reinem Methanol und reinem Kohlendioxid sind durch die sogenannte binäre kritische Linie verbunden, auf der die kritischen Punkte  $(L = V)_{binär}$  der Mischung liegen. Diese kritische Linie verläuft kontinuierlich und besitzt ein Druckmaximum. Im Zustandsbereich zwischen den Dampfdruckkurven und unterhalb der kritischen Linie tritt in einem bestimmten Zusammensetzungsbereich der Mischung ein Zerfall in eine flüssige und eine gasförmige Phase ( $LV$ ) auf. Bei Drücken unterhalb und oberhalb dieses zweiphasigen Gebiets liegt das Gemisch einphasig als Gas ( $V$ ) bzw. als Flüssigkeit ( $L$ ) vor. Die in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten Zahlenwerte für den kritischen Druck des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts bei vorgegebenen Temperaturen liegen ca. 1,5 % über den Angaben von Brunner (1985).

**Tabelle 3.4:** Kritische Punkte des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht im System ( $CO_2 + \text{Methanol}$ ).

| $T / K$           | $p / \text{MPa}$                     |
|-------------------|--------------------------------------|
|                   | $(L = V)_{(CO_2 + \text{Methanol})}$ |
| $313,15 \pm 0,08$ | $8,18 \pm 0,02$                      |
| $323,15 \pm 0,08$ | $9,56 \pm 0,02$                      |
| $333,15 \pm 0,08$ | $11,34 \pm 0,02$                     |



**Abb. 3.5:** Kritische Punkte des Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichts des Systems ( $\text{CO}_2 + \text{MeOH}$ ): Vergleich von experimentellen Daten der vorliegenden Arbeit mit Literaturangaben sowie zusätzlich die kritischen Punkte und Dampfdruckkurven der beiden reinen Stoffe (Wagner und Overhoff, 2006).

### 3.5.2 Ternäres System (Kohlendioxid + Methanol + [bmim] [PF<sub>6</sub>])

Die Dampf-Flüssig-Flüssig-Dreiphasengleichgewichte  $L_1L_2V$  des ternären Systems ( $\text{CO}_2 + \text{Methanol} + [\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) wurden bei 293, 313 und 333 K im gesamten Druckbereich untersucht, in dem ein solches Mehrphasen-Gleichgewicht auftritt. Druck-Temperatur-Wertepaare für kritische Zustände im Dreiphasengebiet wurden im Temperaturbereich zwischen 298 und 333 K vermessen. Die kritischen Punkte des Dreiphasengleichgewichts sind in der Tabelle 3.5 zusammengestellt, in der Abb. 3.6 in einem  $p, T$ -Diagramm dargestellt und mit Literaturangaben verglichen.

**Tabelle 3.5:** Ternäre kritische Endpunkte des Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$  im System ( $\text{CO}_2$  + Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ).

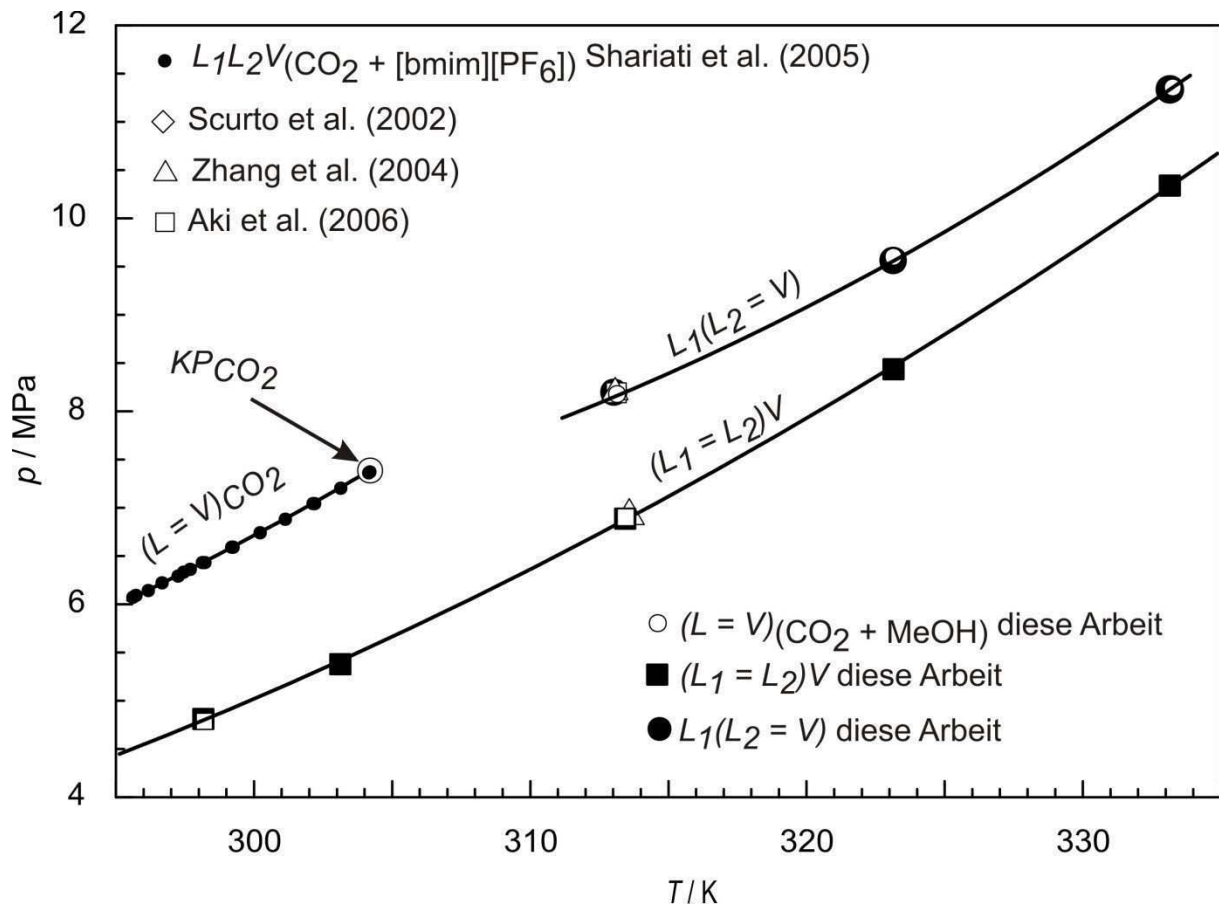
| $T / \text{K}$    | $p / \text{MPa}$ |                  |
|-------------------|------------------|------------------|
|                   | $(L_1 = L_2)V$   | $L_1(L_2 = V)$   |
| $298,15 \pm 0,08$ | $4,82 \pm 0,02$  |                  |
| $303,15 \pm 0,08$ | $5,37 \pm 0,02$  |                  |
| $313,15 \pm 0,08$ | $6,88 \pm 0,02$  | $8,18 \pm 0,02$  |
| $323,15 \pm 0,08$ | $8,44 \pm 0,02$  | $9,60 \pm 0,02$  |
| $333,15 \pm 0,08$ | $10,34 \pm 0,02$ | $11,21 \pm 0,02$ |

In der Abb. 3.6 sind die im Rahmen dieser Arbeit vermessenen kritischen Endpunktlinien des Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$  aufgetragen. Sie werden durch die Dampfdruckkurve des reinen Kohlendioxids und die binäre Dreiphasenlinie des Randsystems (Kohlendioxid +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) (Shariati et al., 2005) ergänzt.

Die Dreiphasenlinie  $L_1L_2V$  des binären Systems ( $\text{CO}_2$  +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) verläuft in einem geringen Abstand (von maximal 0,04 MPa) unterhalb der Dampfdruckkurve von reinem Kohlendioxid. Vom oberen kritischen Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts des binären Systems ( $\text{CO}_2$  +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) geht die ternäre obere kritische Endpunktlinie  $L_1(L_2 = V)$  aus. Sie verläuft genauso in einem geringen Abstand (von maximal 0,04 MPa) unter der  $(L = V)$  kritischen Linie des binären Systems ( $\text{CO}_2$  + Methanol).

Mit steigender Temperatur wird die Differenz zwischen den beiden ternären kritischen Linien  $(L_1 = L_2)V$  und  $L_1(L_2 = V)$  kleiner, und es ist zu erkennen, dass sie sich bei hohen Temperaturen in einem gemeinsamen Endpunkt (trikritischer Punkt  $TKP$ ) treffen, in dem folglich alle Unterschiede zwischen den drei Phasen  $L_1$ ,  $L_2$  und  $V$  verschwinden. Bei einer Temperatur unterhalb von 304 K, der kritischen Temperatur von Kohlendioxid, existiert kein oberer kritischer Endpunkt. Das ternäre Dreiphasengleichgewicht wird bei diesen Temperaturen zu hohen Drücken hin vom binären Dreiphasengleichgewicht des Randsystems ( $\text{CO}_2$  +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) begrenzt.

Diese drei Linien schließen das Gebiet ein, in dem ternäre Dampf-Flüssig-Flüssig-Dreiphasengleichgewichte auftreten. Einige der eigenen Messwerte können mit Literaturangaben verglichen werden.



**Abb. 3.6:**  $p, T$ -Diagramm des Systems  $(\text{CO}_2 + \text{Methanol} + [\text{bmim}][\text{PF}_6])$ : obere  $L_1(L_2 = V)$  und untere  $(L_1 = L_2)V$  kritische Endpunktlinie des Dreiphasengebietes; Dampfdruckkurve von Kohlendioxid  $(L = V)\text{CO}_2$ , (Wagner und Overhoff, 2006), Dreiphasenlinie des binären Systems  $(\text{CO}_2 + [\text{bmim}][\text{PF}_6])$  (Shariati et al., 2005).

Experimentell ermittelte Angaben finden sich bei Zhang et al. (2004) für den unteren und den oberen kritischen Endpunkt bei 313 K. Auch von Scurto et al. (2002) und von Aki et al. (2006) wurde der untere kritische Endpunkt bei 298 und 313 K und der obere kritische Endpunkt bei 313 K bestimmt. Die eigenen Messergebnisse stimmen mit den Literaturangaben sehr gut überein. Die größte Abweichung für den unteren

kritischen Endpunkt wird bei 298 K mit 0,125 MPa beobachtet. Die anderen Angaben für den kritischen Endpunkt weichen um weniger als 1 % von den eigenen Messwerten ab.

Der Druckbereich, in dem Dreiphasengleichgewichte auftreten, ist mit 1,25 MPa bei 313 K relativ klein. Zum Vergleich beträgt diese Differenz 12,9 MPa für das System (Ethen + Wasser + 1-Propanol) (Freitag et al., 2004) (vgl. Tabelle 3.5).

Neben Druck und Temperatur wurden die Dichte und die Zusammensetzungen der beiden koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  gemessen. Die Zusammensetzung der Gasphase  $V$ , in der nur eine geringe Menge Methanol und praktisch kein [bmim][PF<sub>6</sub>] gelöst ist, konnte aus apparativen Gründen nicht bestimmt werden. Die Messwerte für die Zusammensetzungen der flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  im Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  sind in der Tabelle B1 im Anhang B angegeben und für die drei untersuchten Temperaturen 293, 313 und 333 K. in den Abbildungen 3.7 - 3.10 dargestellt.

Zur besseren Veranschaulichung der Messergebnisse sind dabei die Messdaten in Form einer Projektion aller bei einer Temperatur untersuchten Zustandspunkte in einem Dreieckdiagramm dargestellt (vgl. Abb. 3.7 - 3.9). Das Ergebnis dieser Projektion ist eine Darstellung, die einem „gewöhnlichen“, isothermen Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht bei niedriger Temperatur ähnlich ist. Die abgebildeten Konoden bezeichnen die beiden koexistierenden fluiden Phasen des Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$ .

Wie aus dem  $p,T$ -Diagramm des Systems (vgl. Abb. 3.6) ersichtlich ist, wird mit steigender Temperatur das Gebiet, in dem ternäre Dampf-Flüssig-Flüssig-Dreiphasengleichgewichte auftreten, einerseits kleiner und andererseits zu höheren Drücken hin verschoben. Dieses Phänomen lässt sich sehr deutlich mit der Löslichkeit von Kohlendioxid in den reinen Flüssigkeiten erklären (Pérez-Salado Kamps et al., 2003 und Pérez-Salado Kamps, 2005). Wenn die Löslichkeit eines Gases in einem Lösungsmittel mit steigender Temperatur abnimmt, dann wird ein höherer Druck erforderlich, um die für einen Phasenerfall erforderliche Gasmenge im Flüssigkeitsgemisch zu lösen.

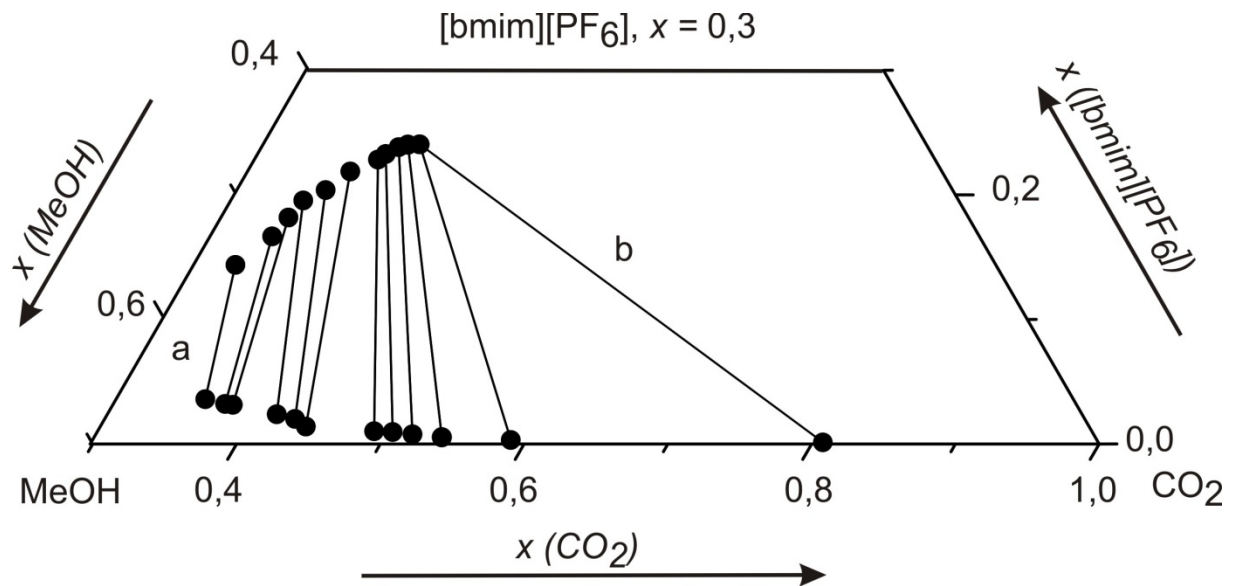
Ausgehend vom unteren kritischen Endpunkt  $(L_1 = L_2)V$  (mit „a“ wird in den Abbildungen 3.7 - 3.9 die Konode beim niedrigsten experimentell untersuchten Druck bezeichnet), nimmt die Größe der Mischungslücke zwischen den beiden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bis zum oberen kritischen Endpunkt  $L_1(L_2 = V)$ , in dem die leichtere flüssige Phase  $L_2$  und die Gasphase  $V$  kritisch werden, zu.

Die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen verändert sich auch beim Übergang vom unteren auf den oberen kritischen Endpunkt: zum Beispiel, steigt bei 313 K (vgl. Abb. 3.8) der Molanteil von Kohlendioxid in der Phase  $L_1$  nur wenig (von  $x_{CO_2} = 0,40 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 7,03 \text{ MPa}$  auf  $x_{CO_2} = 0,44 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 7,98 \text{ MPa}$ ), während der Molanteil von  $[bmim][PF_6]$  von 0,12 auf 0,22  $\text{mol mol}^{-1}$  sich nahezu verdoppelt, entsprechend sinkt die Konzentration von Methanol mit steigendem Druck.

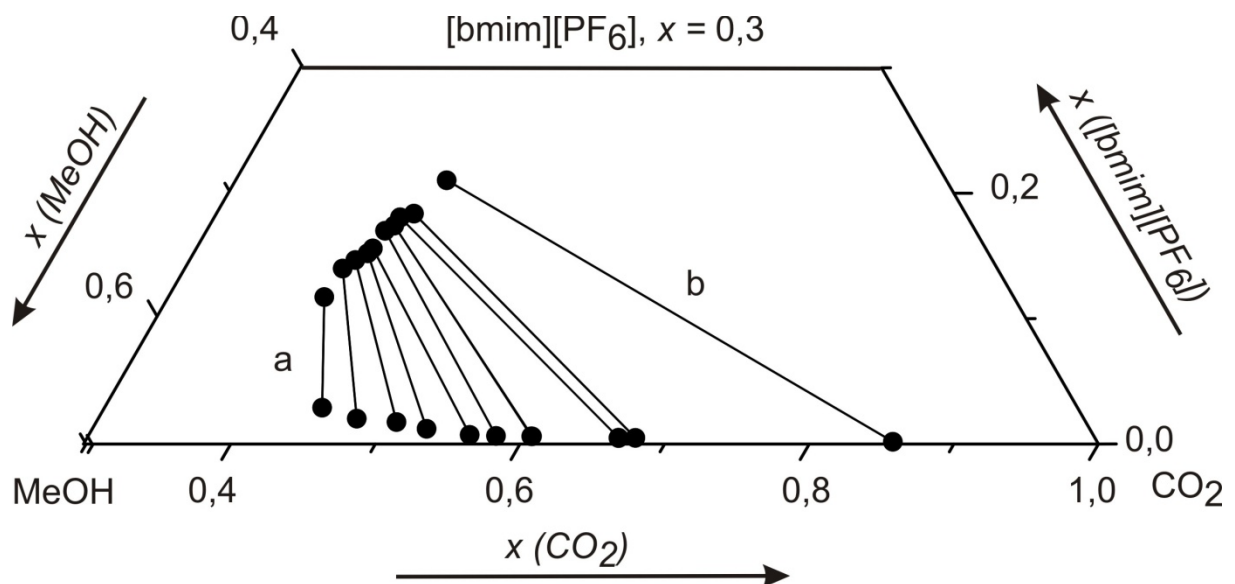
Die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $L_2$  ändert sich bei derselben Temperatur dagegen stärker. Der Molanteil von Kohlendioxid steigt von 0,445  $\text{mol mol}^{-1}$  in der Nähe des unteren kritischen Endpunkts auf 0,86  $\text{mol mol}^{-1}$  bei  $p = 7,98 \text{ MPa}$  in der Nähe des oberen kritischen Endpunkts an. Das ist zu erwarten, weil am oberen kritischen Endpunkt die flüssige Phase  $L_2$  mit der Gasphase  $V$  kritisch wird und die Gasphase überwiegend Kohlendioxid enthält. In der flüssigen Phase  $L_2$  sinkt mit steigendem Druck der Molanteil von  $[bmim][PF_6]$  sehr stark von 0,03  $\text{mol mol}^{-1}$  bei  $p = 7,03 \text{ MPa}$  auf 0,0025  $\text{mol mol}^{-1}$  bei  $p = 7,98 \text{ MPa}$ .

Aus den Abbildungen 3.7 - 3.9 ist weiterhin ersichtlich, dass neben der Ausdehnung der Flüssig-Flüssig-Mischungslücke auch die Steigung der Konoden und damit die Position des unteren kritischen Endpunkts  $(L_1 = L_2)V$  stark temperaturabhängig ist. Der Konzentrationsbereich, in dem Dreiphasengleichgewichte auftreten, nimmt mit steigender Temperatur ab.

In der Literatur sind für die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen für dieses System nur Angaben für 313 K von Zhang et al. (2004) (sechs Punkte) und von Aki et al. (2006) (ein Punkt für die Zusammensetzung am unteren kritischen Endpunkt  $(L_1 = L_2)V$ ) bekannt. Die eigenen Messergebnisse sind in der Abb. 3.10 in zwei  $x,p$ -Diagrammen grafisch dargestellt und mit den Literaturangaben verglichen.

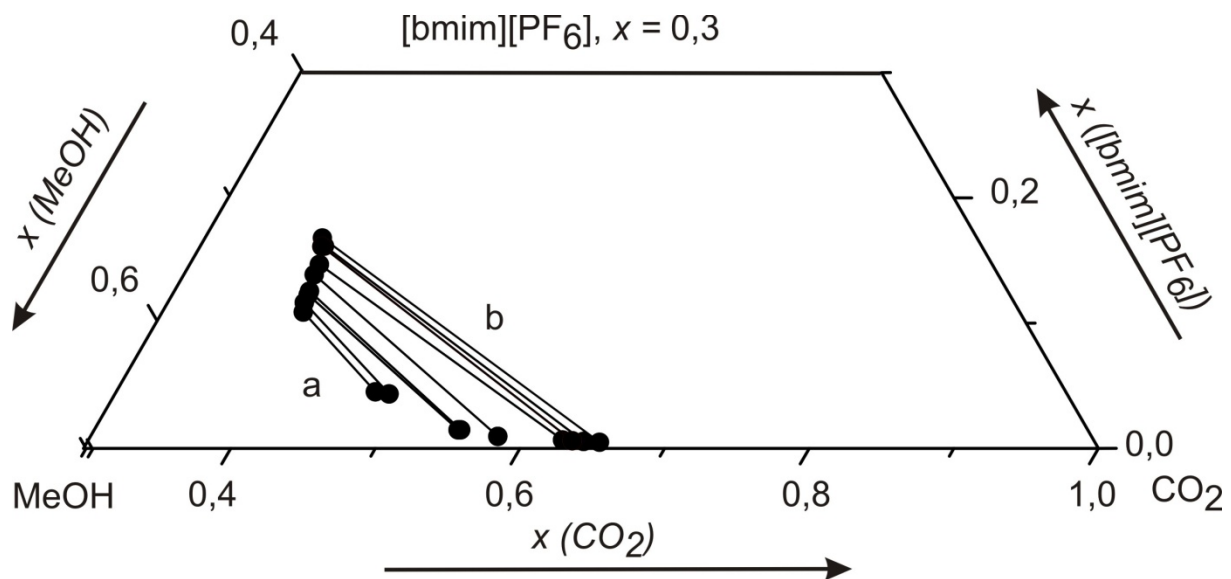


**Abb. 3.7:** Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  des Systems ( $\text{CO}_2$  + Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) bei 293 K: Messwerte für die Zusammensetzung der flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Drücken zwischen 4,18 (a) und 5,44 (b) MPa. (vgl. Tabelle B.1 im Anhang B).



**Abb. 3.8:** Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  des Systems ( $\text{CO}_2$  + Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) bei 313 K: Messwerte für die Zusammensetzung der flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Drücken zwischen 7,03 (a) und 7,98 (b) MPa. (vgl. Tabelle B.1 im Anhang B).





**Abb. 3.9:** Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  des Systems ( $\text{CO}_2$  + Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) bei 333 K: Messwerte für die Zusammensetzung der flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Drücken zwischen 10,34 (a) und 11,13 (b) MPa. (vgl. Tabelle B.1 im Anhang B).

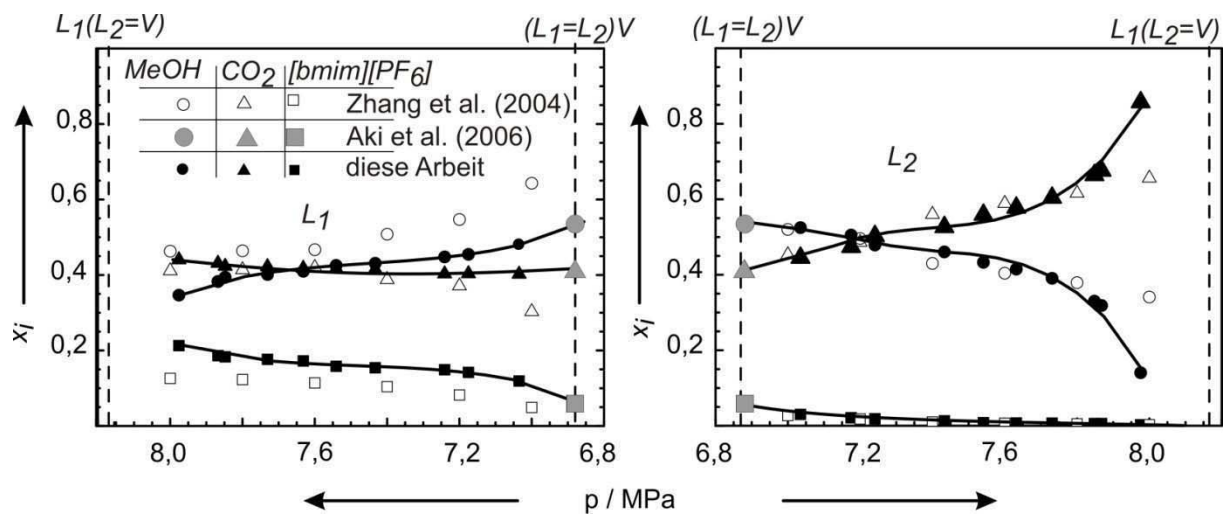
Im linken Diagramm der Abb. 3.10 sind die Änderungen in der Zusammensetzung der flüssigen Phase  $L_1$  und im rechten Diagramm entsprechend die Änderungen in der Zusammensetzung der flüssigen Phase  $L_2$  aufgetragen.

Die Messpunkte der vorliegenden Arbeit sind mit Linien verbunden und zu den kritischen Endpunkten extrapoliert. Die beiden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  haben am unteren kritischen Endpunkt ( $L_1 = L_2$ )V die gleiche Zusammensetzung und die Extrapolation ergibt folgende Zusammensetzung:  $x_{\text{MeOH}} = 0,53 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,41 \text{ mol mol}^{-1}$ , und  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = 0,06 \text{ mol mol}^{-1}$ . Diese Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Literaturangaben von Aki et al. (2006). In dieser Arbeit bei einer Anfangskonzentration von 10 mol %  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  ist die Zusammensetzung am unteren kritischen Endpunkt  $x_{\text{MeOH}} = 0,533 \text{ mol mol}^{-1}$ ,  $x_{\text{CO}_2} = 0,41 \text{ mol mol}^{-1}$ , und  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = 0,0593 \text{ mol mol}^{-1}$ .

Die Angaben von Zhang et al. (2004) liegen für den Methanolgehalt der Phase  $L_1$  deutlich über den eigenen Messwerten (absolute Differenz bis zu 26 mol %) und für den Molanteil von  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  deutlich unter den eigenen Messwerten (absolute

Differenz bis zu 46 mol %). Durch diese gegenläufigen Tendenzen stimmen die Ergebnisse von Zhang et al. (2004) für den Molanteil von Kohlendioxid in der Phase  $L_1$  (mit Ausnahme der Nähe des unteren kritischen Endpunktes) vergleichsweise gut mit den eigenen Ergebnissen überein. Die absoluten Abweichungen liegen bei 24 mol % in der Nähe vom unteren kritischen Endpunkt.

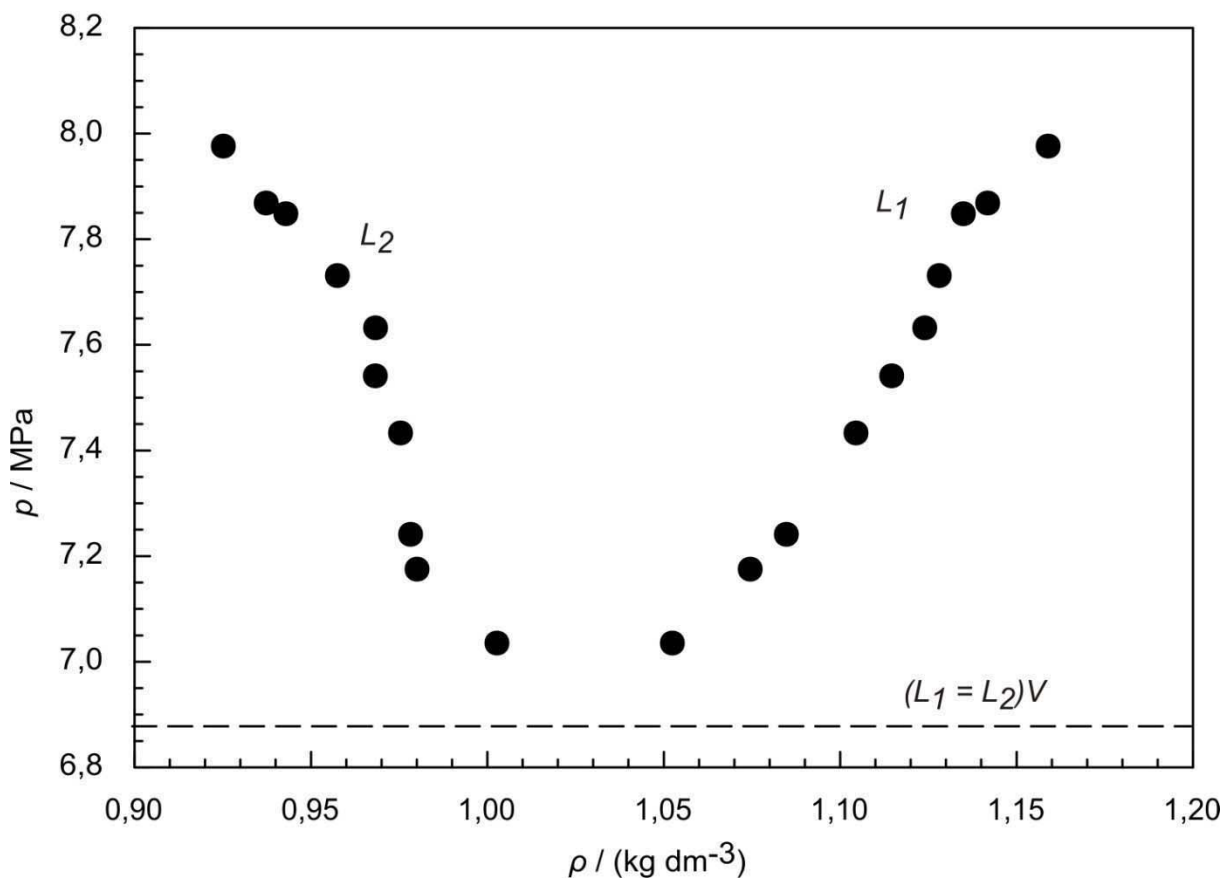
Für die Zusammensetzung der Phase  $L_2$  ist die Übereinstimmung deutlich besser. Für die Molanteile von Methanol und Kohlendioxid liegt die Differenz bei unter 2 mol % mit Ausnahme der Nähe des oberen kritischen Endpunktes, die eigenen Messwerte für den Methanolgehalt liegen bis zu 60 mol % unterhalb und für Kohlendioxid bis zu 23 mol % oberhalb des entsprechenden Werts aus der Arbeit von Zhang et al. (2004). Für den Molanteil von  $[bmim][PF_6]$  liegt die absolute Differenz bei ungefähr 10 mol-%. Da die Konzentration von  $[bmim][PF_6]$  sehr klein ist, ist die Unsicherheit der eigenen Messwerte relativ groß.



**Abb. 3.10:**  $x,p$ -Diagramme für das  $L_1L_2V$ -Dreiphasengleichgewicht des Systems ( $CO_2$  + Methanol +  $[bmim][PF_6]$ ) bei 313 K: Vergleich von Messwerten der vorliegenden Arbeit für die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  (links) und  $L_2$  (rechts) mit Literaturangaben von Zhang et al. (2004) und Aki et al. (2006).

Die Abb. 3.11 zeigt für 313 K den Einfluss des Drucks auf die Dichte der koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$ . Man erkennt bei dieser Auftragung

neben einer Annäherung der Dichten der Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Annäherung an den unteren kritischen Endpunkte die erwartete Abnahme der Dichte der Phase  $L_2$  bei Annäherung an den oberen kritischen Endpunkt. Mit steigendem Druck steigt die Dichte der schwereren flüssigen Phase  $L_1$  von 1,05 auf 1,16  $\text{kg dm}^{-3}$ , und die Dichte der leichteren Phase  $L_2$  nimmt von 1,00  $\text{kg dm}^{-3}$  auf 0,93  $\text{kg dm}^{-3}$  ab. Gegenwärtig sind für die bestimmten Dichten der koexistierenden flüssigen Phasen keine Literaturwerte bekannt.



**Abb. 3.11:** Dreiphasengleichgewicht des Systems ( $\text{CO}_2$  + Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) bei 313 K: Dichte der koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$ .

### 3.5.3 Ternäres System (Kohlendioxid +1-Butanol + [hmim][Tf<sub>2</sub>N])

Auch beim Lösen von Kohlendioxid in einem homogenen Lösungsmittelgemisch aus 1-Butanol und der hydrophoben ionischen Flüssigkeit [hmim][Tf<sub>2</sub>N] wird das Phänomen des „Aussalzens mit einem nahekritischen Gas“ beobachtet. Die Messergebnisse für die Temperatur-Druck-Paare auf den ternären kritischen Endpunktlinien sind in der Tabelle 3.5 zusammengestellt und in der Abb. 3.12 aufgetragen.

Das Phasenverhalten des ternären Systems (CO<sub>2</sub> + 1-Butanol + [hmim][Tf<sub>2</sub>N]) ist dem des Systems (CO<sub>2</sub> + Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) sehr ähnlich. Nur der Druckbereich, in dem Dreiphasengleichgewichte  $L_1L_2V$  auftreten, ist kleiner. Er erstreckt sich bei 313 K über ungefähr 0,24 MPa und verringert sich zu 0,12 MPa bei 333 K. Im ternären System (CO<sub>2</sub> + Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) ist dieser Bereich mit 1,28 MPa bei 313 K und 0,82 MPa bei 333 K deutlich höher.

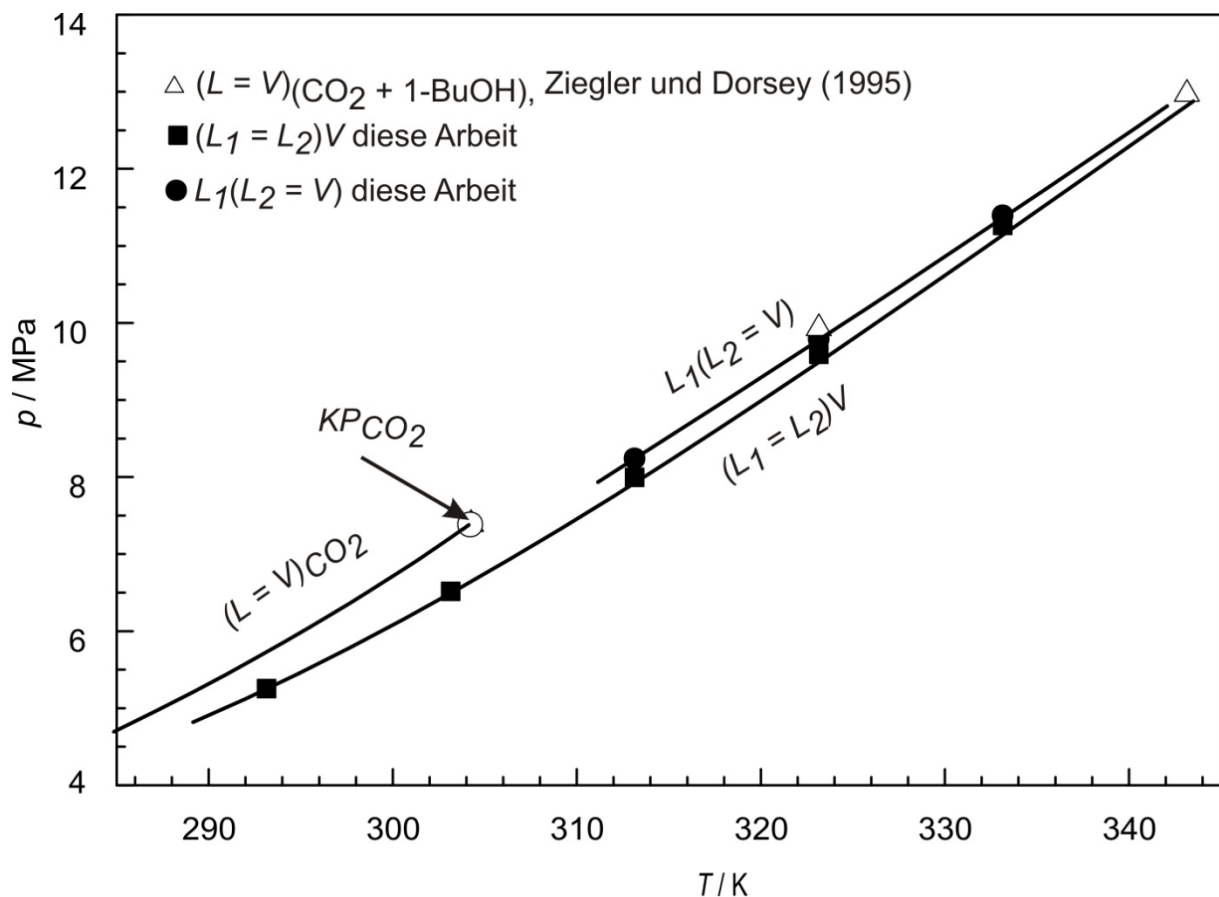
**Tabelle 3.5:** Ternäre kritische Endpunkte des Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$  im System (CO<sub>2</sub> + 1-Butanol + [hmim][Tf<sub>2</sub>N]).

| $T / K$       | $p / \text{MPa}$ |                |
|---------------|------------------|----------------|
|               | $(L_1 = L_2)V$   | $L_1(L_2 = V)$ |
| 293,15 ± 0,08 | 5,25 ± 0,02      |                |
| 303,15 ± 0,08 | 6,52 ± 0,02      |                |
| 313,15 ± 0,08 | 7,99 ± 0,02      | 8,24 ± 0,02    |
| 323,15 ± 0,08 | 9,69 ± 0,02      | 9,79 ± 0,02    |
| 333,15 ± 0,08 | 11,27 ± 0,02     | 11,39 ± 0,02   |

Die obere kritische Endpunktlinie des ternären Systems (CO<sub>2</sub> + 1-Butanol + [hmim][Tf<sub>2</sub>N]) liegt unmittelbar neben der kritischen Linie ( $L = V$ ) für das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht des binären Systems (CO<sub>2</sub> + 1-Butanol). Bei festgehaltener Temperatur liegen die Messwerte für den Druck am oberen kritischen Endpunkt des ternären System um maximal 0,02 MPa unterhalb der Messwerte von Ziegler und Dorsey (1995) für den Druck auf der kritischen Linie des binären

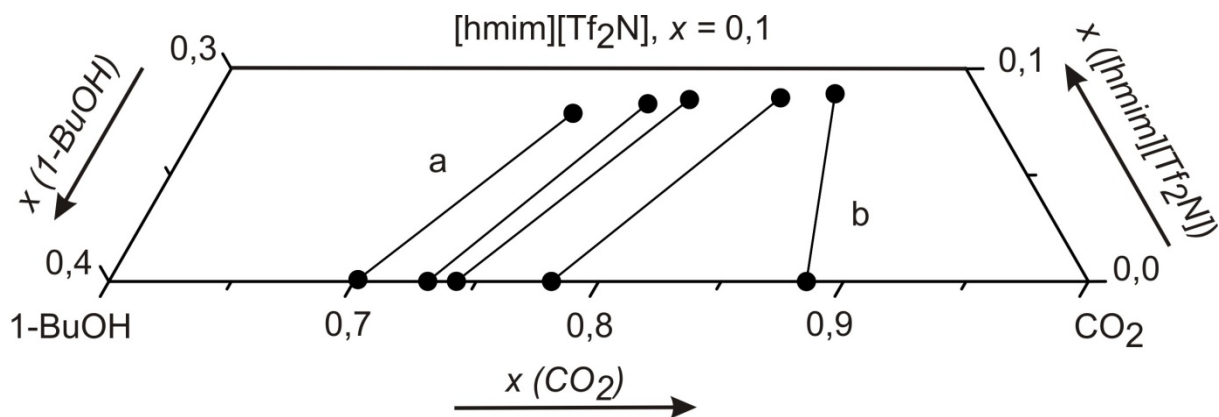
Systems ( $\text{CO}_2 + 1\text{-Butanol}$ ). D. h. innerhalb der Messgenauigkeit fallen die beiden Kurven zusammen.

Neben den Druck-Temperatur-Koordinaten der kritischen Endpunktklinien wurde auch für drei Temperaturen (293, 313 und 333 K) die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen bestimmt. Die experimentellen Ergebnisse sind im Anhang in der Tabelle B.2 zusammengestellt und in den Abbildungen 3.13 - 3.15 aufgetragen.



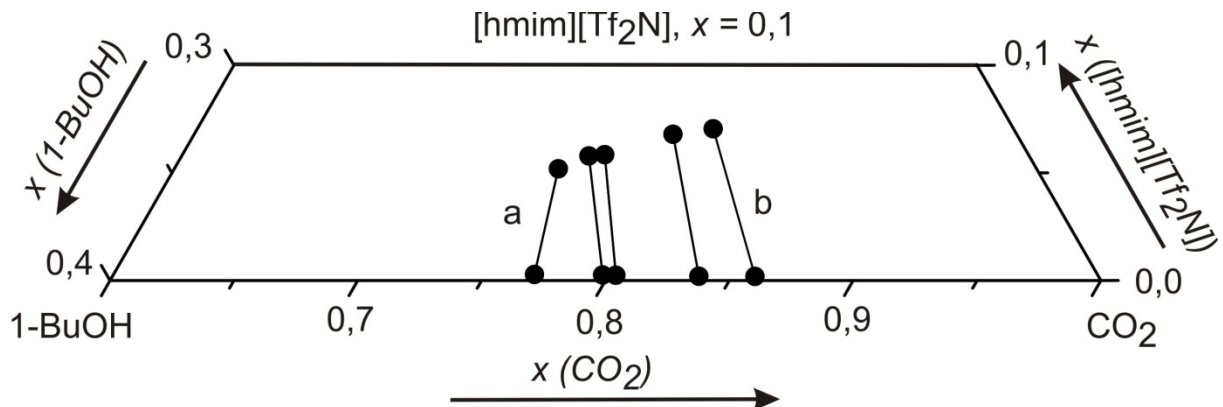
**Abb. 3.12:**  $p, T$ -Diagramm des Systems ( $\text{CO}_2 + 1\text{-Butanol} + [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ): obere  $L_1(L_2 = V)$  und untere  $(L_1 = L_2)V$  kritische Endpunktklinien des Dreiphasengebiets, Dampfdruckkurve von  $\text{CO}_2$  ( $V = L$ ) $\text{CO}_2$ , (Wagner und Overhoff, 2006), und kritische Punkte ( $V = L$ ) des Dampf-Flüssig-Gleichgewichts des binären Systems ( $\text{CO}_2 + 1\text{-Butanol}$ ) (Ziegler und Dorsey, 1995).

Die ( $L_1L_2$ )-Konode für den niedrigsten (höchsten) untersuchten Druck – in den Abbildungen mit *a* bzw. *b* bezeichnet – gehört zu einem  $L_1L_2V$ -Dreiphasengleichgewicht nahe dem unteren (oberen) kritischen Endpunkt des Dreiphasengebiets. Mit steigendem Druck verändert sich die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen. Der Molanteil von Kohlendioxid in der Phase  $L_1$  steigt bei 293 K von  $0,75 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,38 \text{ MPa}$  auf  $0,86 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,60 \text{ MPa}$  und der entsprechende Molanteil von  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  von  $0,079$  auf  $0,088 \text{ mol mol}^{-1}$ . Das Gehalt an 1-Butanol in der flüssigen Phase  $L_1$  bei 293 K sinkt hingegen sehr stark mit steigendem Druck von  $0,17 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,38 \text{ MPa}$  auf  $0,06 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,60 \text{ MPa}$ . Die Zusammensetzung der flüssigen Phase  $L_2$  ändert sich bei derselben Temperatur  $T = 292 \text{ K}$  mit steigendem Druck deutlich stärker. Der Molanteil von Kohlendioxid steigt von  $0,70 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,38 \text{ MPa}$  auf  $0,89 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,60 \text{ MPa}$ . Dagegen sinken die Konzentrationen von  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  und 1-Butanol, für 1-Butanol von  $0,3 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,38 \text{ MPa}$  auf  $0,12 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,60 \text{ MPa}$ , was etwa einem Drittel entspricht. Der Molanteil von  $[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  in der Phase  $L_2$  sinkt erwartungsgemäß von  $0,00095 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 5,38 \text{ MPa}$  auf  $0,00005 \text{ mol mol}^{-1}$  (praktisch null) bei  $p = 5,60 \text{ MPa}$ .

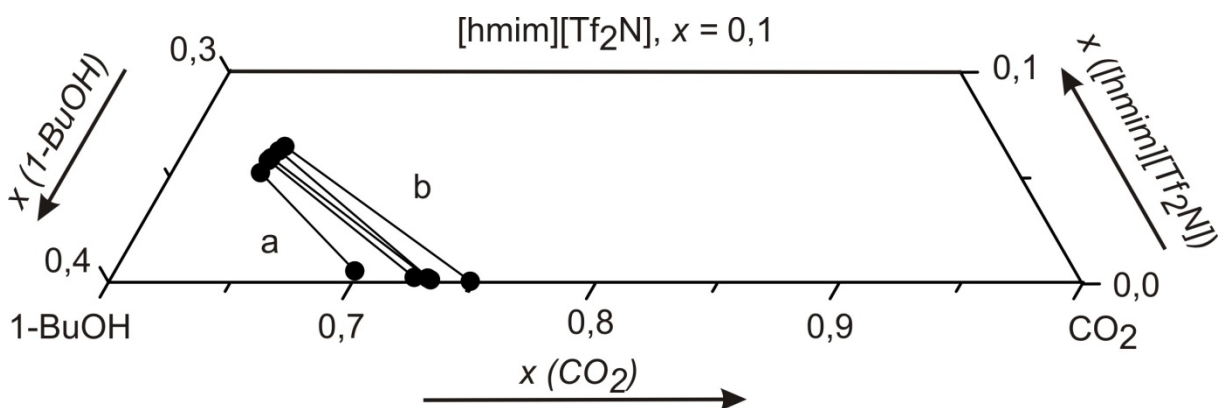


**Abb. 3.13:** Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  des Systems ( $\text{CO}_2 + 1\text{-Butanol} + [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) bei 293 K: Zusammensetzung der flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Drücken zwischen 5,38 (a) und 5,60 (b) MPa. (vgl. Tabelle B.2 im Anhang B).

Die Ausdehnung der „Mischungslücke“ wird mit steigender Temperatur immer kleiner. Mit steigender Temperatur wird ferner der Kohlendioxidgehalt in den koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  kleiner von maximal 0,88 mol mol<sup>-1</sup> in der Phase  $L_1$  bei 293 K, auf einen Wert von 0,64 mol mol<sup>-1</sup> bei 333 K. Die Erklärung dafür ist, dass die Löslichkeit des Gases mit steigender Temperatur abnimmt.



**Abb. 3.14:** Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  des Systems ( $\text{CO}_2 + 1\text{-Butanol} + [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) bei 313 K: Zusammensetzung der flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Drücken zwischen 8,05 (a) und 8,23 (b) MPa. (vgl. Tabelle B.2 im Anhang B).



**Abb. 3.15:** Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  des Systems ( $\text{CO}_2 + 1\text{-Butanol} + [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) bei 333 K: Zusammensetzung der flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Drücken zwischen 11,27 (a) und 11,34 (b) MPa. (vgl. Tabelle B.2 im Anhang B).

### 3.5.4 Ternäre Systeme (CO<sub>2</sub> + Wasser + hydrophile ionische Flüssigkeit)

Es wurden vier weitere Systeme aus (Kohlendioxid + Wasser + hydrophile ionische Flüssigkeit) untersucht. Alle vier Systeme haben das gleiche Phasenverhalten. In der Tabelle 3.6 sind die experimentellen Ergebnisse für den unteren kritischen Endpunkt bei 288 und 303 K zusammengefasst und bei denselben Temperaturen mit dem Dampfdruck des reinen Kohlendioxids (Wagner und Overhoff, 2006) und der Dreiphasenlinie des binären Systems (Kohlendioxid + Wasser) (Wendland, 1994) verglichen. In der Literatur existieren Messergebnisse eines vergleichbaren Systems mit einer anderen hydrophilen ionischen Flüssigkeit Tri-Iso-butyl(methyl)-phosphoniumtosylat (Ventura et al., 2008). Dieses System besitzt dasselbe Phasenverhalten wie die untersuchten Systeme in der vorliegenden Arbeit.

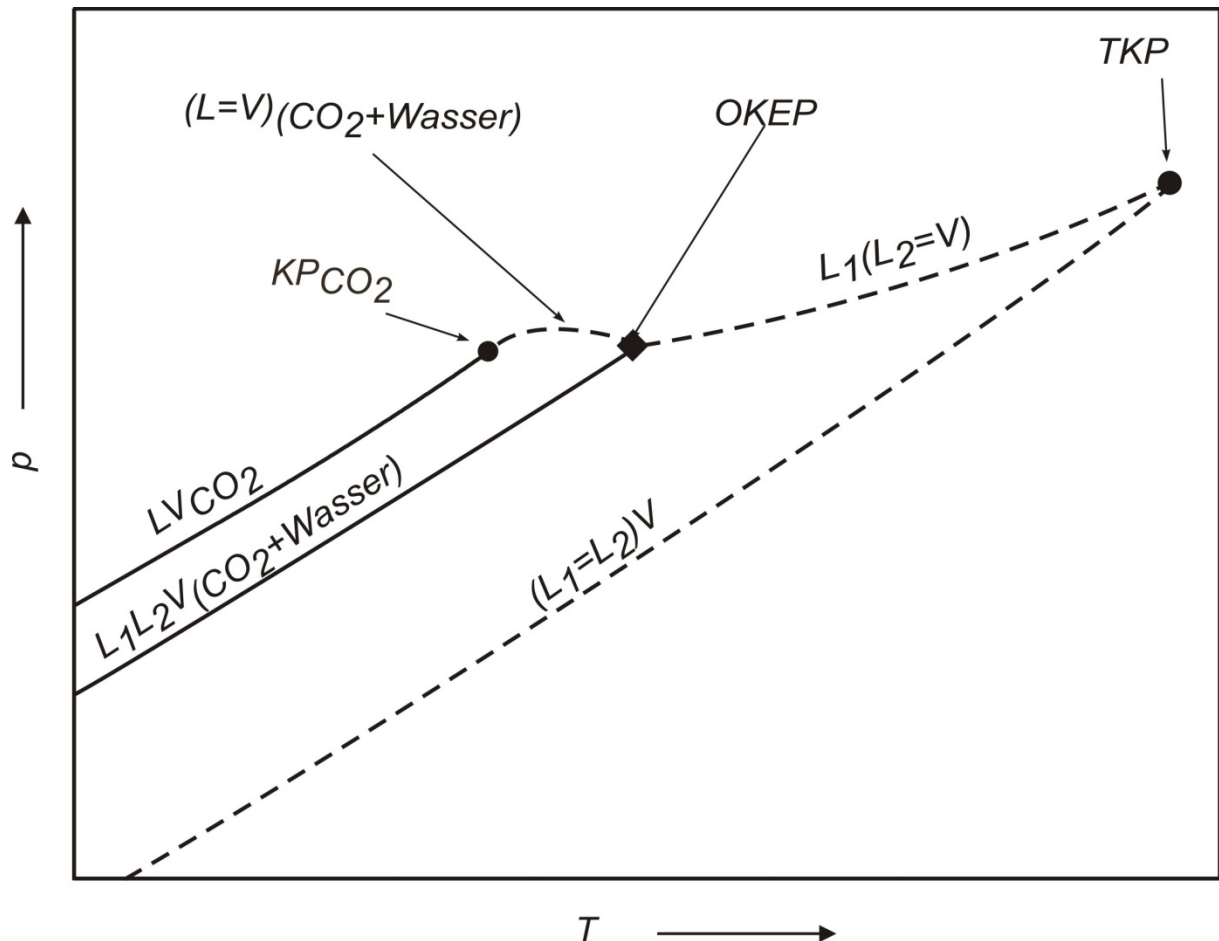
**Tabelle 3.6:** Ternäre untere kritische Endpunkte des Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$  in vier Systemen des Typs (Kohlendioxid + Wasser + hydrophile IL) bei 288 und 303 K. Vergleich mit dem Dampfdruck von CO<sub>2</sub> (Wagner und Overhoff, 2006) sowie der Dreiphasenlinie des binären Systems (Kohlendioxid + Wasser) (Wendland, 1994).

| hydrophile ionische Flüssigkeit                         | $p_{UKEP}$ / MPa |                |
|---|------------------|----------------|
|   | $T = 288,15$ K   | $T = 303,15$ K |
| [mim][Cl]   | 5,04 ± 0,02      | 7,16 ± 0,02    |
| [mim][HSO <sub>3</sub> ]                                | 5,03 ± 0,02      | 7,15 ± 0,02    |
| [bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]                | 5,03 ± 0,02      | 7,15 ± 0,02    |
| [ehmpy][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] | 5,03 ± 0,02      | 7,14 ± 0,02    |
| [iBu <sub>3</sub> MeP][TOS] (Ventura et al., 2008)      | 5,0              | 7,2            |
| $p_{CO_2}^S$ (Wagner und Overhoff, 2006)                | 5,09             | 7,21           |
| $p_{LLV(CO_2 + H_2O)}$ (Wendland, 1994)                 | 5,07             | 7,17           |

Der untere kritische Endpunkt des jeweiligen ternären Systems liegt sehr nahe, d. h. 0,04 MPa, unterhalb der binären Dreiphasenlinie des Systems (Kohlendioxid + Wasser). Das Druckintervall, in dem man Dreiphasengleichgewichte beobachten



kann, ist bei diesen Systemen äußerst klein, so dass keine Untersuchung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen  $L_1$  und  $L_2$  möglich ist.



**Abb. 3.16:**  $p, T$ -Diagramm des Systems (Kohlendioxid + Wasser + hydrophile IL): Dampfdruckkurve des  $\text{CO}_2$   $(L=V)_{\text{CO}_2}$  nach Wagner und Overhoff (2006), Dreiphasenlinie des binären Systems ( $\text{CO}_2 + \text{Wasser}$ ) nach Wendland (1994).

Das in Abb. 3.16 gezeigte  $p, T$ -Diagramm gilt qualitativ für alle hier untersuchten Systeme des Typs (Kohlendioxid + Wasser + hydrophile ionische Flüssigkeit). Bei Temperaturen über derjenigen am  $\text{OKEP}(T)_{(\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O})}$ : 304,63 K, 7,411 MPa, Wendland et al., 1999) existiert kein Dreiphasengleichgewicht mehr. Die trikritische Temperatur liegt bei den Systemen mit hydrophilen ionischen Flüssigkeiten nur knapp über der Temperatur am  $\text{OKEP}(T)$  des binären Systems (Kohlendioxid +

Wasser), so dass die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen in der Nähe der Zusammensetzung im binären Randsystem (Kohlendioxid + Wasser) liegt. D. h. auch am UKEP sind die koexistierenden kritischen Phasen am UKEP( $p$ ) kohlendioxidreich und es findet praktisch kein Aussalzen durch das nahekritische Gas statt.

Im Bezug auf das Ziel einer nahekritischen Extraktion mit den beiden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  eines ternären Dreiphasengleichgewichts  $L_1L_2V$  ist hier festzustellen, dass das Dreiphasengleichgewicht in den ternären Systemen mit hydrophilen ionischen Flüssigkeiten sich nicht für ein Extraktionsverfahren eignet.

### 3.5.5 Ternäres System (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat)

Das Phasenverhalten des Systems (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat) ist demjenigen der Systeme (Kohlendioxid + Wasser + 1-Propanol, oder 2-Propanol) (Wendland, 1994 und Adrian, 1997) sehr ähnlich und damit deutlich komplizierter. In diesen Systemen können ein Vierphasengleichgewicht  $L_1L_2L_3V$  sowie vier Typen von Dreiphasengleichgewichten beobachtet werden. Das Phasenverhalten des ternären Systems (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat) wurde bereits im Kapitel 2.3.3 beschrieben. An dieser Stelle werden deshalb nur die Messergebnisse dargestellt und diskutiert.

In der Tabelle 3.7 sind die Koordinaten für die unteren kritischen Endpunkte des Dreiphasengleichgewichts und das Vierphasengleichgewicht zusammengefasst. Das Phasenverhalten wurde bei den Temperaturen 313 und 333 K über den gesamten Druckbereich (von 6,05 bis 20,3 MPa) untersucht, in dem Mehrphasengleichgewichte auftreten.

Die Abb. 3.17 zeigt ein quantitatives  $p,T$ -Diagramm des ternären Systems (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat) mit der Vierphasengleichgewichtslinie und der unteren kritischen Endpunktlinie des  $L_1L_2V$ -Dreiphasengleichgewichts. Die Vierphasenlinie fällt im Rahmen der Messgenauigkeit sowohl mit der Dreiphasenlinie des binären Systems (Kohlendioxid + Wasser) als auch mit der kritischen Linie des reinen Kohlendioxids zusammen.

Das Phasenverhalten dieses Systems wird von einem Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  dominiert, das in einem sehr breiten Druck-Temperatur-Bereich existiert. Ein oberer kritischer Endpunkt des Dreiphasengleichgewichts konnte bis zu dem maximal apparativ zugänglichen Druck von 20 MPa nicht beobachtet werden.

**Tabelle 3.7:** Kritische Punkte und Vierphasengleichgewichte im System ( $\text{CO}_2$  + Wasser + Ethylencarbonat).

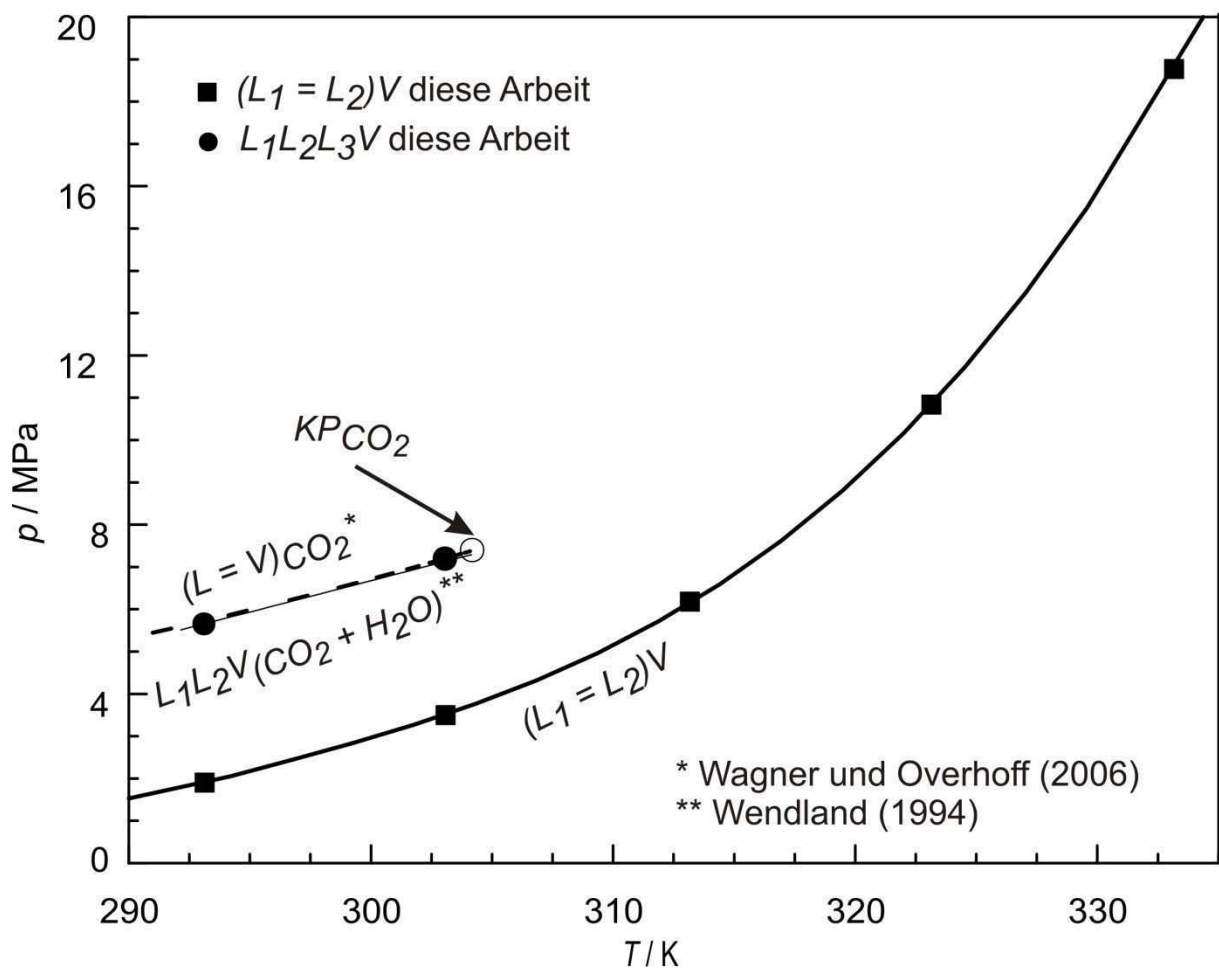
| $T / \text{K}$    | $p / \text{MPa}$ |                 |
|-------------------|------------------|-----------------|
|                   | $(L_1 = L_2) V$  | $L_1L_2L_3V$    |
| $293,15 \pm 0,08$ | $1,90 \pm 0,01$  | $5,66 \pm 0,01$ |
| $303,15 \pm 0,08$ | $3,51 \pm 0,01$  | $7,14 \pm 0,01$ |
| $313,15 \pm 0,08$ | $6,02 \pm 0,01$  |                 |
| $323,15 \pm 0,08$ | $10,82 \pm 0,01$ |                 |
| $333,15 \pm 0,08$ | $18,77 \pm 0,01$ |                 |

Für dieses System wurden die Zusammensetzungen sowie die Dichten der beiden koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  im Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  bei 313 und 333 K bestimmt. Die Messergebnisse sind im Anhang B in der Tabelle B.3 angegeben und in den Abbildungen 3.17 und 3.18 dargestellt. Die flüssige Phase  $L_1$  ist eine an Ethylencarbonat reiche Phase. Bei 313 K steigt der Anteil von Ethylencarbonat von  $0,37 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 6,05 \text{ MPa}$  auf  $0,46 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 19,85 \text{ MPa}$ . Der Molanteil von Kohlendioxid in der flüssigen Phase  $L_1$  verdreifacht sich und steigt von  $0,13 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 6,05 \text{ MPa}$  auf  $0,35 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 19,85 \text{ MPa}$ . Der entsprechende Molanteil von Wasser sinkt sehr stark von  $0,5 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 6,05 \text{ MPa}$  auf  $0,19 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 19,85 \text{ MPa}$ .

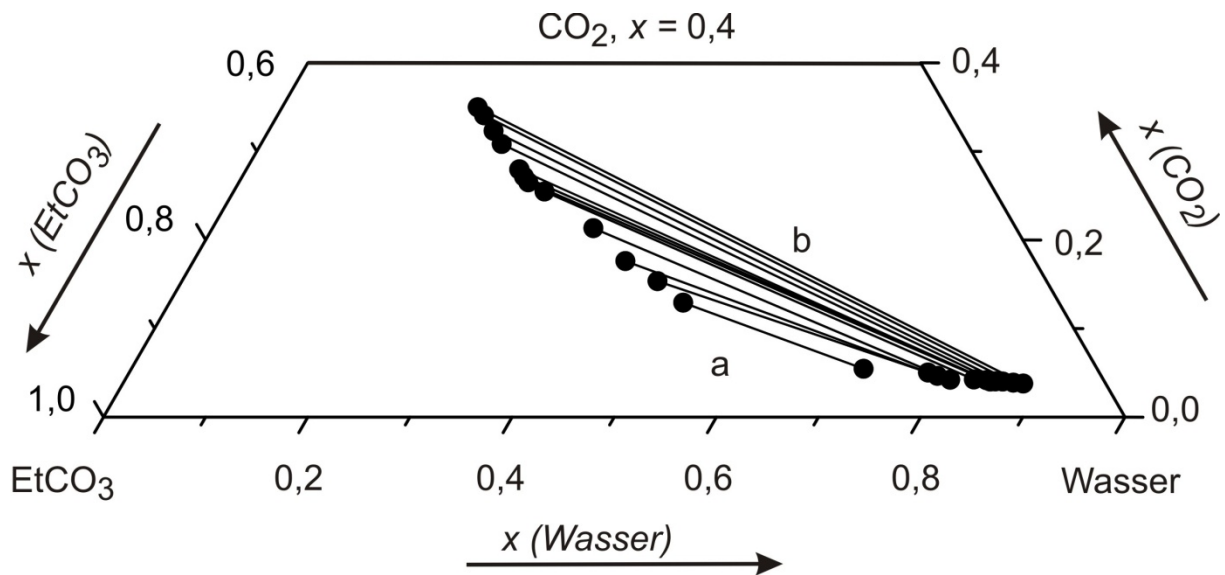
Die leichtere flüssige Phase  $L_2$  ist eine wasserreiche Phase. Der Molanteil von Wasser ist ziemlich groß, er steigt bei 313 K von über  $0,7 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 6,05 \text{ MPa}$  mit steigendem Druck auf  $0,88 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 19,85 \text{ MPa}$ . Kohlendioxid ist in Wasser schlecht löslich, und es war zu erwarten, dass die flüssige Phase  $L_2$  sehr wenig Kohlendioxid enthält. Der Molanteil von Kohlendioxid beträgt  $0,055 \text{ mol mol}^{-1}$  bei  $p = 6,05 \text{ MPa}$  und sinkt sehr schnell mit steigendem Druck bis auf  $0,038$

mol mol<sup>-1</sup> bei  $p = 19,85$  MPa. Die Konzentration von Ethylencarbonat in der flüssigen Phase  $L_2$  sinkt hingegen mit dem Druck von  $0,23$  mol mol<sup>-1</sup> bei  $p = 6,05$  MPa auf  $0,08$  mol mol<sup>-1</sup>, bei  $p = 19,86$  MPa (vgl. Tabelle B.3 in Anhang B).

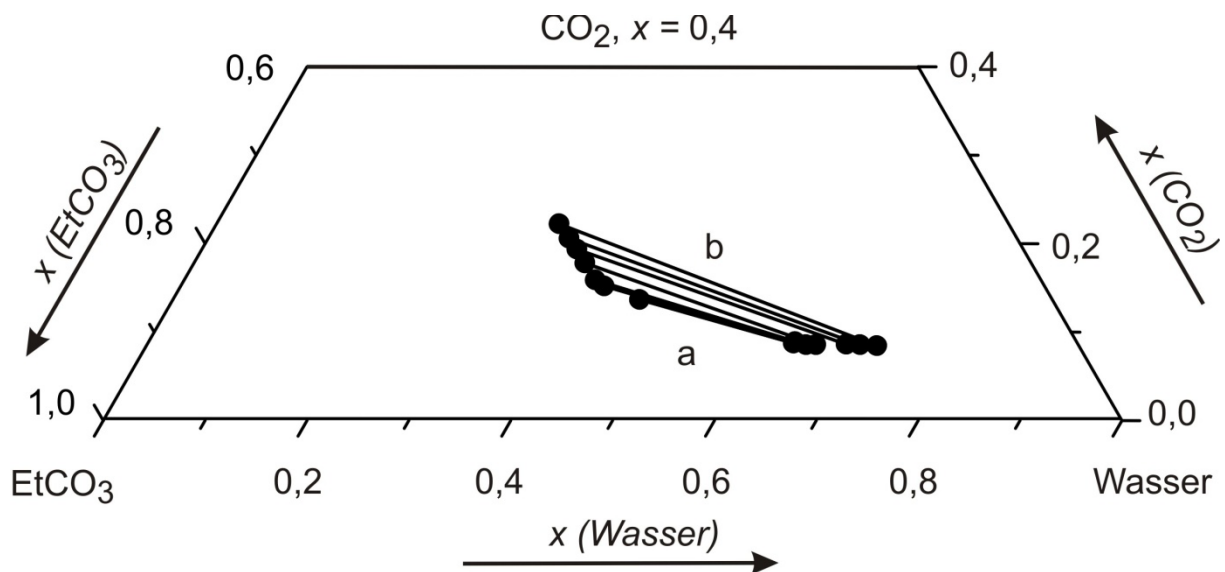
Bei der höheren Temperatur (333 K) wird die Mischungslücke auch in diesem System kleiner. Die beiden koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  enthalten weniger Kohlendioxid, und der Molanteil von Ethylencarbonat ist im Vergleich zu 313 K immer größer (vgl. Abb. 3.19).



**Abb. 3.17:**  $p, T$ -Diagramm des Systems ( $CO_2$  + Wasser + Ethylencarbonat): untere  $(L_1 = L_2)V$  kritische Endpunktlinie des Dreiphasengebiets, Vierphasenlinie, Dampfdruckkurve vom Kohlendioxid  $(L = V)_{CO_2}$ , nach Wagner und Overhoff (2006) sowie Dreiphasenlinie des binären Systems ( $CO_2$  + Wasser) nach Wendland (1994).



**Abb. 3.18:** Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  des Systems ( $\text{CO}_2 + \text{Wasser} + \text{EtCO}_3$ ) bei 313 K: Messwerte für die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Drücken zwischen 6,053 (a) und 19,85 (b) MPa (vgl. Tabelle B.3 im Anhang B).



**Abb. 3.19:** Dreiphasengleichgewicht  $L_1L_2V$  des Systems ( $\text{CO}_2 + \text{Wasser} + \text{EtCO}_3$ ) bei 333 K: Messwerte für die Zusammensetzung der koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei Drücken zwischen 18,73 (a) und 20,25 (b) MPa (vgl. Tabelle B.3 im Anhang B).



## **4. Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in binären Mischungen aus (Methanol +[bmim][PF<sub>6</sub>])**

### **4.1 Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung und Messprinzip**

Zur experimentellen Bestimmung der Gaslöslichkeit werden in der Literatur zahlreiche Techniken beschrieben. Die meisten dieser Verfahren lassen sich entweder der analytischen (direkten) oder der synthetischen (indirekten) Methode zuordnen.

Bei der analytischen Methode wird die Menge des in der flüssigen Phase gelösten Gases durch Probenahme, z. B. gaschromatographisch oder volumetrisch durch Ausgasen bestimmt. Besonders bei schlecht löslichen Gasen führt diese Methodik zu größeren Ungenauigkeiten, da schon die Entnahme einer geringen Probemenge zu Störungen des Gleichgewichts (Ausgasen durch Druckabnahme) führt und die Konzentrationsbestimmung bei sehr geringen Gasanteilen in der Flüssigkeit in der Regel mit einem relativ großen Fehler behaftet ist. Kompensiert werden kann dieser Nachteil nur durch einen hohen apparativen Aufwand mit sehr genauen und damit aufwendigen Analysemethoden.

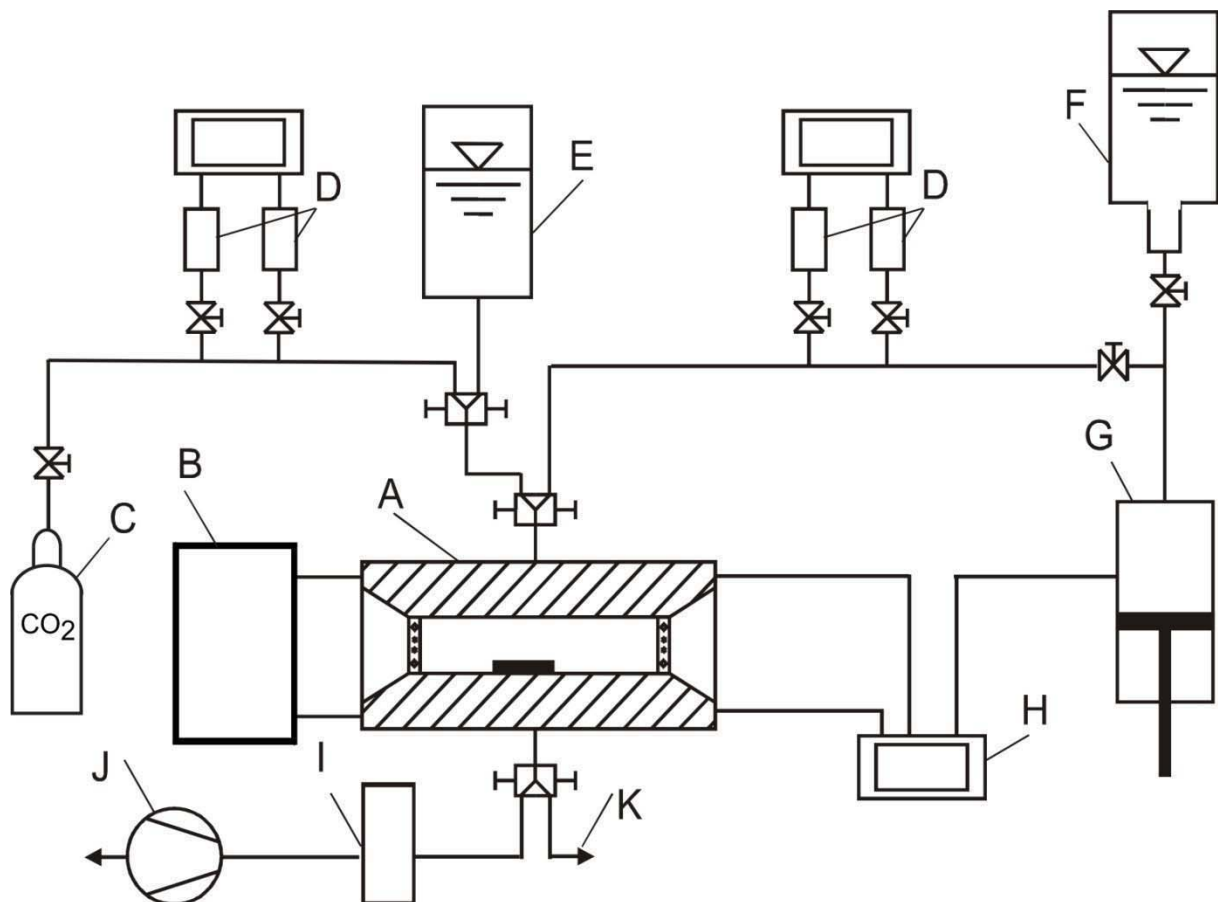
Bei der synthetischen Methode werden genau bekannte Mengen an Gas und Lösungsmittel in einer Gleichgewichtszelle einphasig homogenisiert. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustands wird bei gleichzeitiger Beobachtung des Phasenverhaltens (visuell und/oder messtechnisch) die Temperatur bzw. der Druck in der Zelle variiert, bis eine neue Phase (z. B. eine Gasblase) beobachtet wird. So wird das Temperatur-Druck-Paar bestimmt, das notwendig ist, um die eingefüllte Gasmenge in der bekannten Lösungsmittelmenge zu lösen.

Bei den experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit kam eine nach der synthetischen Methode arbeitende Apparatur zum Einsatz. Diese Phasengleichgewichtsapparatur wurde bereits in früheren Arbeiten (Rumpf (1992), Xia (1998), Jödecke (2004) und Böttger (2009)) eingesetzt.

## 4.2 Versuchsapparatur

### 4.2.1 Übersicht

Die Abb. 4.1 zeigt ein Schema der verwendeten Phasengleichgewichtsapparatur. Das Kernstück bildet eine thermostatisierte Hochdrucksichtzelle (A) mit einem Volumen von ca. 30 cm<sup>3</sup>.



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung der Phasengleichgewichtsapparatur.

|   |  |
|---|--|
| A – Hochdrucksichtzelle                                   | F – Vorratsgefäß für das Lösungsmittel |
| B – Thermostat  | G – Hochdruckverdränger                |
| C – Wägekondensator                                       | I – Kühlfalle                          |
| D – Elektronische Druckaufnehmer                          | J – Vakuumpumpe                        |
| E – Behälter für Spülflüssigkeit                          | K – Auslass                            |
| F – Digitales Multimeter mit drei Widerstandsthermometern |  |



In einem typischen Versuchsablauf wird die thermostatisierte Hochdrucksichtzelle zunächst mit der gesamten Gasmenge und danach zunächst mit einem Teil des Lösungsmittels befüllt. Anschließend wird solange weiteres Lösungsmittel schrittweise zugegeben, bis die letzte Gasblase verschwindet, d. h. im Lösungsmittel gelöst ist. Die eingefüllte Mischung wird mit Hilfe eines von außen angetriebenen magnetischen teflonummantelten Rührfisches durchmischt und ins Gleichgewicht gebracht. Nach Erreichen des Gleichgewichts wird schrittweise jeweils eine sehr geringe Menge des Gemischs (Gas und Lösungsmittel) aus der Zelle entnommen und damit aufgrund der Volumenvergrößerung eine Absenkung des Druckes erreicht. Diese Entnahme erfolgt mit Hilfe des Hochdruckverdrängers, welcher auch zur Befüllung der Zelle mit dem Lösungsmittel eingesetzt wird. Beim Überschreiten der Siedelinie beginnt das gelöste Gas aus der Flüssigkeit auszugasen, so dass in der Zelle die Bildung sehr kleiner Gasblasen (Blasenteppich) beobachtet wird. Der sich im Gleichgewicht dann einstellende Druck entspricht demjenigen Druck, welcher notwendig ist, um die in der Zelle noch vorhandene Gasmenge in der noch vorhandenen Lösungsmittelmenge zu lösen.

Die Befüllung der Hochdrucksichtzelle mit dem Gas erfolgt entweder mit einem Wägekondensator (gravimetrisch) oder volumetrisch – das Volumen der Zelle ist aus Kalibrierungsmessungen bekannt, so dass bei Kenntnis von Temperatur und Druck mit Hilfe einer thermischen Zustandsgleichung

$$n_{CO_2} = \tilde{\rho}_{CO_2}(T, p) V(T) \quad (4.1)$$

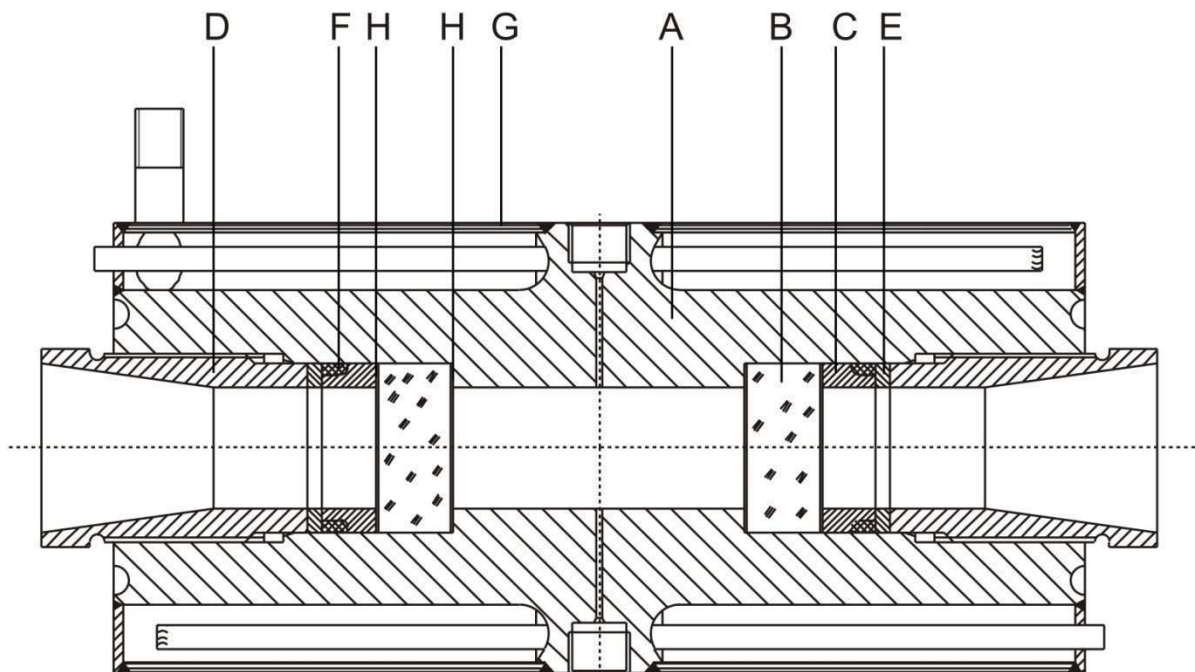
die eingefüllte Gasmenge berechnet werden kann.

Die Masse des in die Zelle eingebrachten Lösungsmittels wird aus der temperaturabhängigen Dichte des Lösungsmittels und der Differenz der Kolbenpositionen des Verdrängers vor und nach jedem Versuch (bei einem Druck, der geringfügig über dem Umgebungsdruck liegt) ermittelt. Die Dichte des Lösungsmittels wurde mit einem nach der Biegeschwingermethode arbeitenden Dichtemessgerät (Typ: DMA 5000 M, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) bestimmt.

#### 4.2.2 Hochdrucksichtzelle

Die Abb. 4.2 zeigt einen Schnitt durch die zylindrische Hochdrucksichtzelle, die von Brunner et al. (1984) entwickelt wurde. An beiden Enden der Zelle befinden sich zwei Sichtfenster aus künstlichem Saphir (BIEG Badische Industrie-Edelstein Gesellschaft mbH, Elzach) mit polierten parallelen Oberflächen. Die Sichtfenster besitzen einen Durchmesser vom 35 mm und sind 16 mm dick.

Über eine Druckschraube (D) wird das Saphirfenster (B) gegen einen planparallelen Druckring (C), auf den eine Teflon-Dichtung (F) konisch gelegt ist, und einen druckverteilenden Edelstahlring (E) gepresst. Zwei zwischen Saphirfenster (B) und Zellenkörper (A) bzw. zwischen Saphirfenster und Dichtung (C) eingelegte Teflonfolien (H) sorgen zusätzlich dafür, dass die Dichtungselemente nach dem Poulter-Prinzip mit zunehmendem Druck in der Zelle stärker angepresst werden.



**Abb. 4.2:** Schnitt durch die Hochdrucksichtzelle (schematisch).

---

|                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| A – Zellkörper    | E – Edelstahlring    |
| B – Saphirfenster | F – Teflon-Dichtring |
| C – Druckring     | G – Edelstahlmantel  |
| D – Druckschraube | H – Teflonfolie      |

---

Für die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit werden Zellen aus austenitischem Edelstahl *X10CrNiMoTi1810* (Werkstoffnummer 1.4571) verwendet. Ein auf dem Zellkörper aufgeschweißter Heizmantel (G) wird von einem thermostatisierten Wärmeträgeröl (Baysilone M10, Bayer AG, Leverkusen) durchflossen. Zur Thermostatisierung wird ein Laborthermostat (Typ F32-HP, Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach) verwendet. Temperatur und Druck werden auf dieselbe Art und Weise gemessen, wie zuvor bei der Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichtsapparatur beschrieben (vgl. Kap. 3.3.1 und 3.3.2) ist.

### **4.3 Versuchsvorbereitung**

#### **4.3.1 Reinigung und Herstellung der Lösungsmittelgemische**

Die verwendeten Lösungsmittel, Methanol und die ionische Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>] wurden jeweils in eine Bürette gefüllt und mit Hilfe einer Vakuumpumpe entgast (vgl. Anhang A.2). Die entgasten Lösungsmittel wurden danach im Vakuum vermischt. Die eingefüllten Mengen der Lösungsmittelkomponenten konnten durch Differenzwägungen (Waage PR 5003, Mettler-Toledo GmbH, Gießen) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,005$  g ermittelt werden.

#### **4.3.2 Befüllen der Versuchsanlage mit dem Lösungsmittel**

Nach Vorbereitung der Lösungsmittelmischungen wurden das gesamte Leitungssystem einschließlich des Verdrängers mit einer Vakuumpumpe evakuiert, die Bürette (F in Abb. 4.1) auf den metallischen Füllschliff der Versuchsanlage aufgesetzt, der Raum bis zum Ventil am Auslass der Bürette evakuiert und schließlich die Flüssigkeitsseite des Beschickungssystems mit dem Lösungsmittel befüllt.

## 4.4 Versuchsdurchführung

### 4.4.1 Befüllung der Zelle mit Gas und Lösungsmittel

Vor jedem Versuch wurde das entgaste Lösungsmittelgemisch aus dem Vorratsbehälter in den Verdränger gefüllt. Um die Masse des in die Hochdrucksichtzelle eingefüllten Lösungsmittelgemischs zu bestimmen, wurde vor jedem Versuch ein Druck von ca. 0,1 MPa auf der Flüssigseite mit dem Hochdruckverdränger eingestellt sowie die Kolbenposition auf der mechanischen Positionsanzeige und die Temperatur am Verdränger abgelesen. Zur Vermeidung von Fehlern aufgrund der Kompressibilität des Lösungsmittelgemischs wurde der gleiche Druck auf der Flüssigseite auch am Ende des Versuchs eingestellt und danach wiederum Kolbenposition und Temperatur am Verdränger notiert. Die Masse des eingefüllten Lösungsmittels wurde aus der Differenz der Kolbenpositionen am Anfang ( $X_A$ ) und am Ende ( $X_E$ ) und aus Daten der temperatur-, druck- und konzentrationsabhängigen Dichte des Lösungsmittels ermittelt:

$$\tilde{m}_{LM} = \rho_{LM}(T, p = 0,1 \text{ MPa}, \bar{m}_i) C_V (X_A - X_E) \quad (4.2)$$

Die Verdrängerkonstante  $C_V$  wurde aus einer Kalibrierung mittels einer Gaspresse (Fa. Ruska, Houston, TX, USA) mit einer relativen Unsicherheit von 0,6 % bestimmt.

Die Dichte des Lösungsmittelgemischs wurde mit einem Biegeschwinger-Dichtemessgerät (Typ DMA 500M, Anton Paar GmbH, Graz, Österreich) ermittelt. Die Befüllung der auf Versuchstemperatur thermostatisierten Sichtzelle mit dem Gas erfolgte nach zwei Methoden:

Bei Messungen mit hoher Gasbeladung des Lösungsmittelgemischs wurde die eingefüllte Gasmenge gravimetrisch bestimmt. Dazu wurden geringe Mengen eines Gases aus den Vorratsflaschen in bis ca. 15 MPa druckfeste, beheizbare Wägekondensatoren kondensiert. Vor dem Füllvorgang wurde die Masse eines Wägekondensators mittels einer Präzisionswaage (Typ PR 5001, Fa. Mettler-Toledo, Gießen) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,005$  g bestimmt. Der Wägekondensator wurde über eine Füllkapillare an die Hochdrucksichtzelle angeschlossen. Die Zuleitungen sowie die Zelle wurden evakuiert. Anschließend wurde die gewünschte Gasmenge (im flüssigen bzw. überkritischen Zustand) in der Zelle vorgelegt. Nach dem

Füllvorgang wurde das in der Zuleitung befindliche Gas durch Abkühlen des Druckbehälters mit flüssigem Stickstoff in diesen zurückkondensiert und der Wägekondensator nach der Erwärmung auf Raumtemperatur erneut gewogen, um die eingefüllte Gasmenge zu bestimmen.

Für Untersuchungen bei niedrigeren Drücken wurde die eingefüllte Gasmenge volumetrisch durch eine  $p$ - $V$ - $T$ -Messung bestimmt. Vor jeder Messreihe wurde das Zellenvolumen bei Umgebungstemperatur mittels einer Gaspresse (Fa. Ruska, Houston, TX, USA) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,06 \text{ cm}^3$  ermittelt. Das Zellenvolumen  $V(T)$  bei der Versuchstemperatur  $T$  ergab sich aus dem bekannten Volumen bei Umgebungstemperatur  $V(T_U)$  und einer Korrektur aufgrund der thermischen Ausdehnung des Zellenwerkstoffs.

$$V(T) = V(T_U) \exp 3\alpha_L(T - T_U) \quad (4.3)$$

Die evakuierte Hochdrucksichtzelle wurde in dieser Methode mit Kohlendioxid direkt aus der Vorratsflasche befüllt. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustands wurden Druck und Temperatur in der Zelle gemessen. Die eingefüllte Menge des Kohlendioxids wurden aus der molaren Dichte  $\tilde{\rho}_{CO_2}$  und dem bekannten Zellenvolumen  $V(T)$  bei der Versuchstemperatur  $T$  ermittelt. Die Angaben für die Abhängigkeit des Zellenvolumens von der Temperatur sind im Anhang D, Tabelle D.5 zusammengefasst. Die Dichte des gasförmigen Kohlendioxids wurde mit der empirischen Zustandsgleichung von Overhoff und Wagner (2006) bestimmt.

#### 4.4.2 Bestimmung des Löslichkeitsdruckes

Im Anschluss wurde solange schrittweise Lösungsmittel bei gleichzeitigem Rühren der Mischung in die Hochdrucksichtzelle nachgepresst, bis die Gasphase in der Zelle verschwunden war. Waren keine Gasbläschen mehr sichtbar und stellte sich ein zeitlich konstanter Druck ein, war das Ende des Lösungsvorgangs erreicht. Nach Einstellen des Gleichgewichts wurde der Druck in der Hochdrucksichtzelle durch sehr langsames Zurückdrehen des Verdrängers abgesenkt. Zur genauen Bestimmung des Löslichkeitsdrucks wurde ein  $x,y$ -Schreiber am Druckaufnehmer auf

der Flüssigseite angeschlossen, der den zeitlichen Verlauf des Drucks aufzeichnete. Darüber hinaus wurde der Zelleninhalt durch die Saphirfenster beobachtet.

Die Messung des Löslichkeitsdrucks erfolgte stets bei fallendem Druck, da das Ausgasen des Gases aus der Flüssigkeit schneller als das Lösen des Gases in der Flüssigkeit erfolgt. Die Absenkung des Drucks wurde sehr langsam durchgeführt in kleinen Schritten (mit  $\Delta p = 0,01$  MPa), wobei nach jedem Schritt der Gleichgewichtszustand abgewartet wurde und Druck und Kolbenposition notiert wurden. Der gesuchte Löslichkeitsdruck entspricht dem Wert, der sich nach Bildung erster feiner Gasblasen bzw. eines feinen Gasblasenteppichs einstellt. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustands wurden als Messergebnisse die von den Druckaufnehmern und Widerstandsthermometern angezeigten Werte notiert. Nach Ende der Messung wurde wie zuvor beschrieben die Position des Verdrängerkolbens festgehalten.

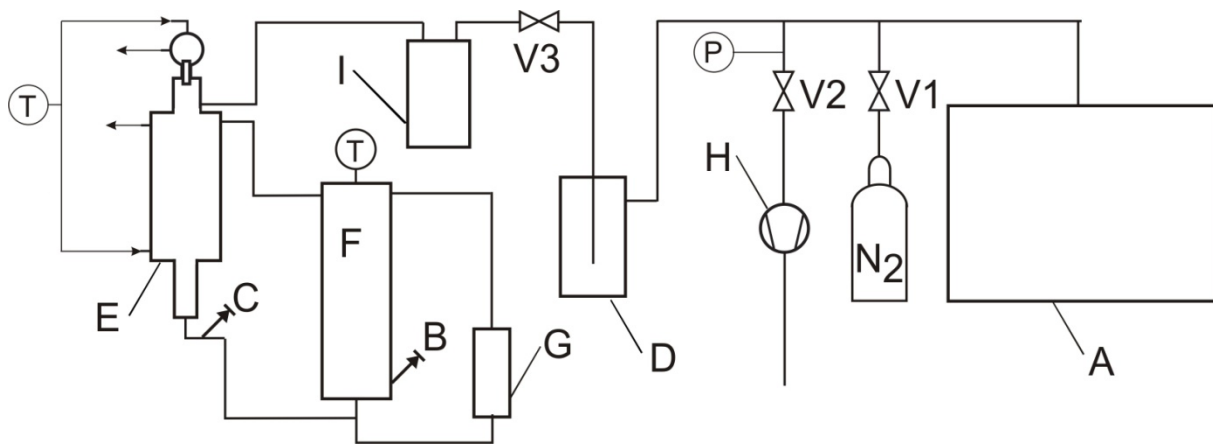
#### 4.5 Ebullimetrische Untersuchungen

Zur Korrelation der Messwerte für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) sind Angaben zum Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht der binären Lösungsmittelmischung hilfreich. Da der Dampfdruck von ionischen Flüssigkeiten i. d. R. vernachlässigbar gering ist, besteht die Dampfphase, welche mit einem solchen Flüssigkeitsgemisch koexistiert, aus Methanol. Deshalb wurde bei konstanter Temperatur die Zusammensetzung der flüssigen Phase in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Dazu wurde ein Ebulliometer verwendet.

Die Abb. 4.3 zeigt das Schema des verwendeten Ebullimeters vom Typ Swietoslawski. Die zu untersuchende flüssige Mischung wird in einem Verdampfer (G) partiell verdampft und mit einer Cottrell-Pumpe in eine Phasentrennkammer (F) gefördert, dort werden Dampf und Flüssigkeit getrennt. Der Dampf strömt in einen Kondensator (E), in dem er vollständig kondensiert wird.

Im Kondensator wird der in einem Druckpuffer (A) eingestellte Siededruck aufgeprägt. Der Druckpuffer ist mit Stickstoff gefüllt. Eine Probenahmestelle mit

flüssigem Ablauf aus der Phasentrennkammer (in der Zuleitung zur Heizung) ermöglicht die Entnahme von Proben der flüssigen Phase.



**Abb. 4.3:** Schematische Darstellung des Ebulliometers.

|                          |                       |
|--------------------------|-----------------------|
| A – Druckpuffer          | F – Phasentrennkammer |
| B – Entnahme Flüssigkeit | G – Verdampfer        |
| C – Entnahme Gasphase    | H – Vakuumpumpe       |
| D – Kühlfalle            | I – Zwischenpuffer    |
| E – Kondensator          | V – Ventile           |

Der Verdampfer wird elektrisch mit einer konstanten Heizleistung (Heizbänder SO 1.0, Heraeus; Hanau) beheizt. Die im Ebulliometer befindliche Lösung wird zum Sieden gebracht und Nassdampf mit Hilfe des Prinzips der Cottrell-Pumpe in die Phasentrennkammer (F) gefördert. Hier wird die Gasphase durch Gravitation von der Flüssigphase getrennt. In der Phasentrennkammer wird die Temperatur mit einem hochauflösenden Quarzthermometer (HP 2804A, Hewlett-Packard, Waldbronn) bestimmt. Der Dampf wird durch Rohrleitungen, welche gegen den Eintritt von Flüssigkeiten geschützt sind, zum Kondensator (E) geführt und zweistufig kondensiert.

Der Siededruck in der Versuchsapparatur wurde mit einem Regelgerät (P10 Wika, Klingenberg) eingestellt und mit Hilfe eines absoluten elektronischen Druckaufnehmers (MKS Baratron, MKS Typ 670 Signal Conditioner, Fa. MKS

Instruments Deutschland GmbH, München) bestimmt. Um Druckschwankungen zu vermeiden, ist zwischen dem Druckpuffer und dem Ebulliometer ein weiterer Zwischenpuffer (I) installiert. Zwei Ports am Ebulliometer ermöglichen sowohl die Zugabe von Komponenten als auch das Entnehmen von Proben aus der Gas- (C) und der Flüssigkeitsphase (B). Die entnommenen Proben wurden gaschromatographisch analysiert.

Einzelheiten zur Analyse sind in der Tabelle 4.1 zusammengestellt. Bei der gaschromatographischen Analyse wurde 1-Propanol als interner Standard verwendet. Bei dieser Methode wird zu einer bekannten Masse (typischerweise  $\approx 1$  g) einer Probe eine ebenfalls bekannte Menge (typischerweise  $\approx 0,1$  g) an 1-Propanol zugegeben und anschließend gaschromatographisch analysiert.

**Tabelle 4.1:** Einzelheiten der gaschromatographischen Analyse.

|                     |  |
|---------------------|--|
| Gaschromatograph:   | Hewlett-Packard HP 6890 Series GC System, Agilent Technologies Deutschland GmbH, Waldbronn |
| Detektor:           | Flammenionisationsdetektor (FID)   |
| Trennsäule:         | SGE, Code 30Mx0,25mm ID-BP1 1,0; Fa SGE GmbH, Griesheim                                    |
| Trägergasstrom:     | Helium, $25 \text{ ml min}^{-1}$   |
| Referenzstrom:      | Helium, $25 \text{ ml min}^{-1}$   |
| Injektionsvolumen:  | $1 \mu\text{l}$  |
| Injektionsblock:    | $250 \text{ }^\circ\text{C}$   |
| Detektortemperatur: | $180 \text{ }^\circ\text{C}$   |
| Interner Standard   | 1-Propanol   |

Die Abhängigkeit des Verhältnisses der Peakfläche  $A_1$  der zu analysierenden Substanz (Methanol) zur Peakfläche  $A_2$  des internen Standards (1-Propanol) vom entsprechenden Massenverhältnis  $\omega_1/\omega_2$  ist linear.

$$\omega_1/\omega_2 = k_{GC} (A_1/A_2) \quad (4.4)$$



$\omega_2$  ist aus der Einwaage bekannt,  $A_1/A_2$  aus den Ergebnissen der GC-Analyse. Der Faktor  $k_{GC}$  wird aus Kalibrierungsmessungen ermittelt. Der relative Fehler der Analyse wurde aus der Streuung der experimentellen Ergebnisse zu  $\pm 1\%$  abgeschätzt.

#### 4.5.1 Versuchsdurchführung

Zu Versuchsbeginn wurde die Phasentrennkammer (F) mit etwa  $80\text{ cm}^3$  reinem Methanol befüllt. Danach wurde das Ventil (V3) zum Druckpuffer geöffnet und das Ebulliometer mit dem gewünschten Versuchsdruck beaufschlagt. In der vorliegenden Arbeit betrug dieser Druck zwischen 35 und 100 kPa.

Etwa 60 Minuten nach Einschalten der elektrischen Heizung auf die bei einem Heizleistungstest ermittelte optimale Leistungsstufe wurde der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht, d. h. die Temperatur in der Phasentrennkammer war konstant und die Kondensationsgrenze war im Kondensator zu beobachten. Im Gleichgewicht wurden ca. 5 ml der Flüssigkeitsphase zur Analyse entnommen und durch ungefähr das gleiche Volumen ionischer Flüssigkeit ersetzt. Als Folge stieg die Temperatur. Nach Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichtszustands wurden Temperatur und Druck protokolliert und aus der Flüssigkeitsphase wurde wieder eine Probe entnommen und analysiert. Diese Prozedur wurde mehrmals wiederholt.

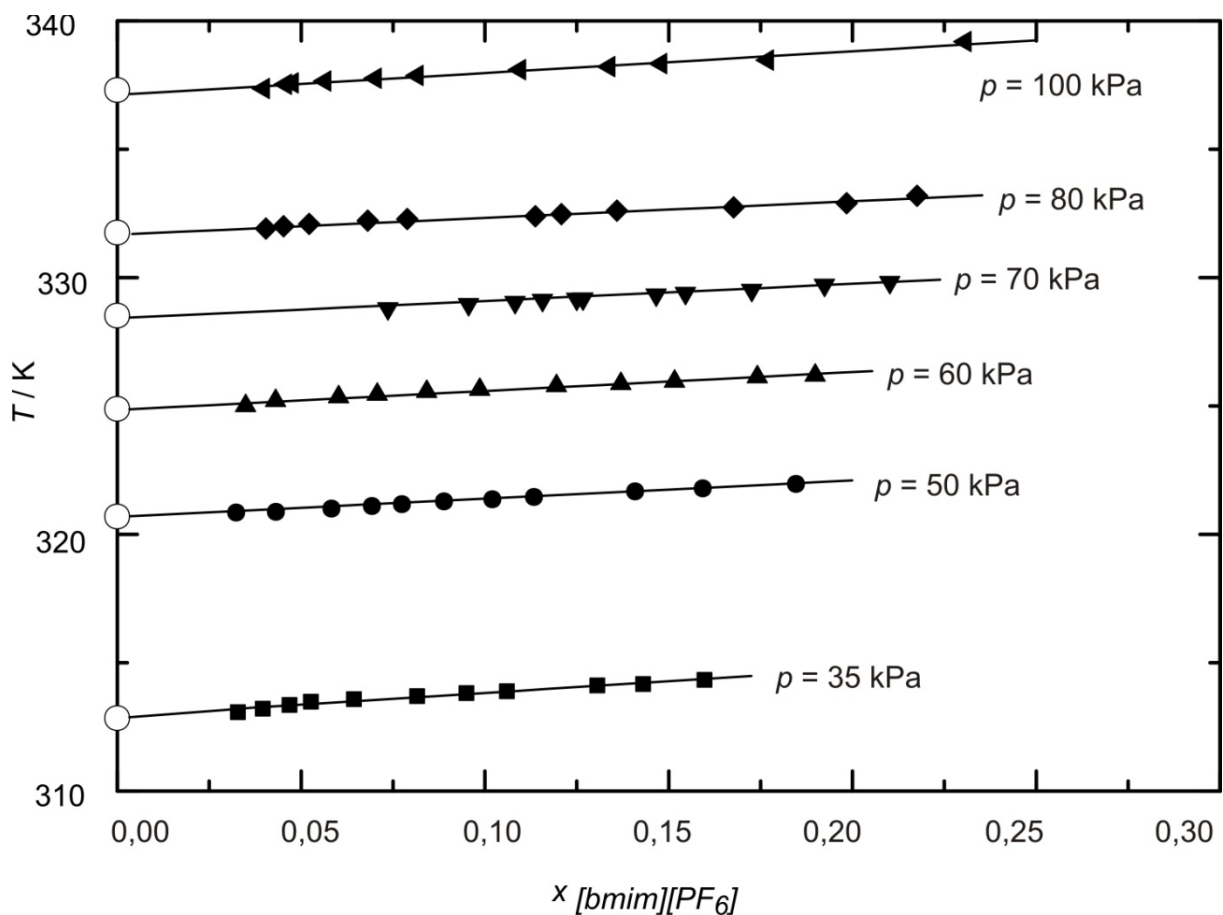
In der Tabelle C.1 im Anhang sind die experimentellen Ergebnisse zusammengestellt und in der Abb. 4.4 dargestellt. Dabei ist für einen jeweils konstanten Siededruck die Siedetemperatur als Funktion des Molanteils von [bmim][PF<sub>6</sub>] in der flüssigen Phase aufgetragen. Bei einem konstanten Druck steigt die Siedetemperatur der binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit steigendem Molanteil von [bmim][PF<sub>6</sub>] sehr langsam. Bei  $p = 60\text{ kPa}$  steigt die Siedetemperatur um 1,3 K, wenn der Molanteil von [bmim][PF<sub>6</sub>] von 0,0 auf 0,2 erhöht wird.

Aus diesen Versuchen wurde der Aktivitätskoeffizient von Methanol  $\gamma_{MeOH}$  in Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) ermittelt.

$$\gamma_{MeOH} = f_{MeOH} / (p_{MeOH}^s x_{MeOH}) \quad (4.5)$$

Dabei wurde der Dampfdruck und die Fugazität von Methanol mit Hilfe der Software ThermoFluids (Wagner und Overhoff, 2006) berechnet.

Dieser Aktivitätskoeffizient wird in der Folge bei der Berechnung des Partialdrucks von Methanol  $p_{MeOH}$  im Rahmen der Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in binären Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) benötigt.



**Abb. 4.4:** Experimentelle Ergebnisse für die Siedelinie des binären Systems (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) bei verschiedenen Drücken,  $\circ$  Siedetemperatur des reinen Methanols -  $T_{MeOH}^S$ , (—) Ausgleichlinie.

## 4.6 Experimentelle Ergebnisse für die Löslichkeit von Kohlendioxid in binären Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>])

### 4.6.1 Einleitung

In diesem Abschnitt werden die Mess- und Rechenergebnisse für die Löslichkeit von Kohlendioxid in drei binären Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) unterschiedlicher Zusammensetzung vorgestellt. Die ionische Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>] ist bei der interessierenden Temperatur mit Methanol vollständig mischbar. Die Zusammensetzungen der untersuchten Lösungsmittelgemische sind in der Tabelle 4.2 angegeben.

**Tabelle 4.2:** Übersicht über die verwendeten Lösungen

|          | $\omega_{[bmim][PF_6]}$ | $x_{[bmim][PF_6]}$ | Mittlere Molmasse $M^*$ (g mol <sup>-1</sup> ) |
|----------|-------------------------|--------------------|--|
| Lösung 1 | 0,491 ± 0,005           | 0,098 ± 0,002      | 56,8 ± 0,4                                     |
| Losung 2 | 0,716 ± 0,007           | 0,221 ± 0,006      | 87,8 ± 1,5                                     |
| Lösung 3 | 0,890 ± 0,011           | 0,476 ± 0,027      | 152,1 ± 6,8                                    |

Die Untersuchungen wurden bei 313, 333, 353 und 373 K und bei Drücken zwischen 0,8 und 10 MPa durchgeführt. Bei  $T = 313$  K und Drücken über 6 MPa wurde ein Dreiphasengleichgewicht beobachtet, weswegen keine Messungen in diesem Druckbereich durchgeführt werden konnten.

### 4.6.2 Ergebnisse

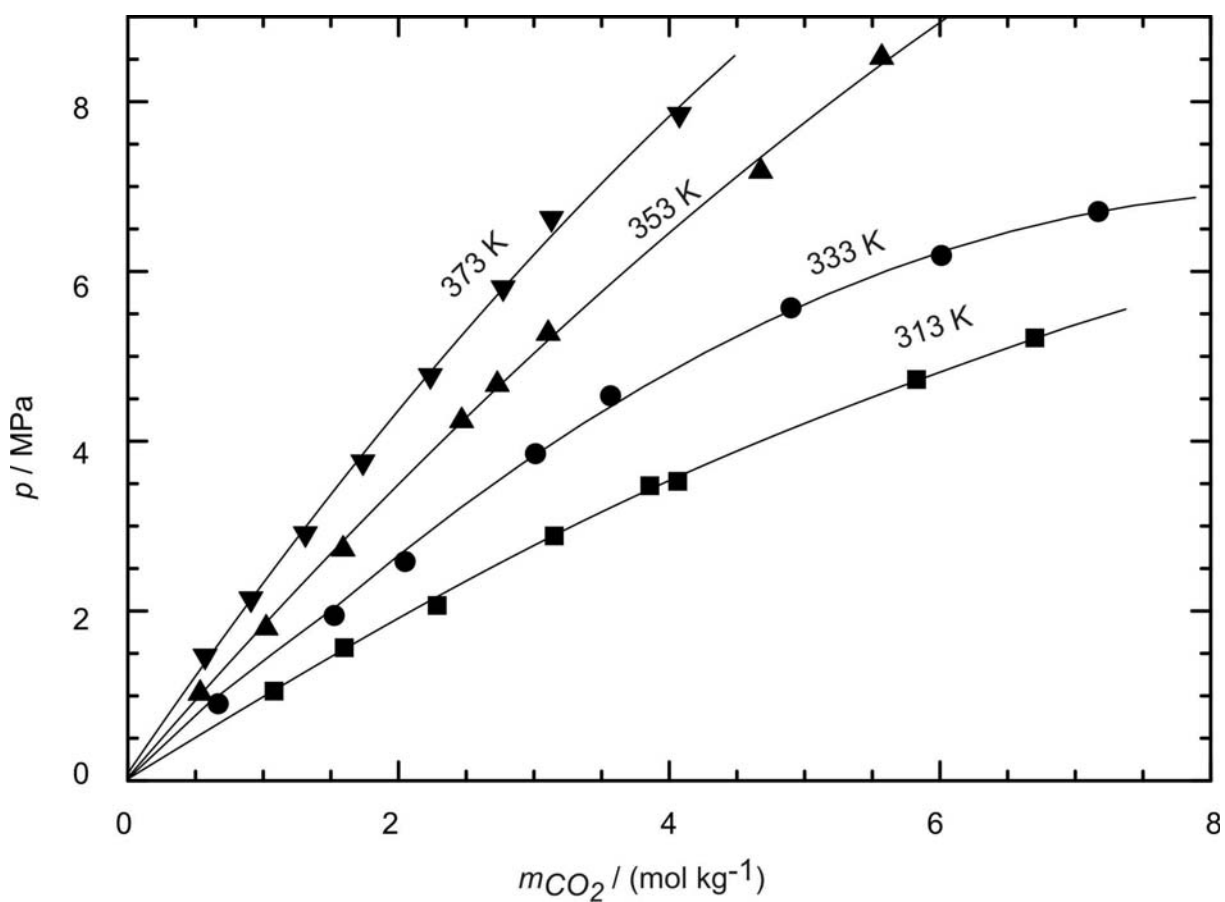
Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,098 \pm 0,002)$  sind in der Tabelle 4.3 zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten angegeben sowie in der Abb. 4.5 aufgetragen.

Die Ergebnisse sind ein Beispiel für die physikalische Löslichkeit eines Gases in einem Lösungsmittel. Der Gesamtdruck über der Lösung nimmt bei konstanter Temperatur mit zunehmender Gasmolalität zu. Bei festgehaltenem Druck nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur ab. Das ist ein für gut lösliche Gase typischer Befund.

**Tabelle 4.3:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,098 \pm 0,002)$ .

| $T / \text{K}$ | $p / \text{MPa}$ | $m_{\text{CO}_2}$<br>(mol kg <sup>-1</sup> ) | $\tilde{m}_{LM} / \text{g}$ | $y_{\text{CO}_2}$ | $f_{\text{CO}_2}$<br>(MPa) | $V / \tilde{m}_{LM}$<br>(cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ) |
|----------------|------------------|--|-----------------------------|-------------------|----------------------------|---|
| 313,15         | 1,056 ± 0,018    | 1,081 ± 0,006                                | 30,74 ± 0,03                | 0,9615            | 0,971                      | 989 ± 3   |
| ± 0,08         | 1,566 ± 0,020    | 1,599 ± 0,005                                | 29,81 ± 0,03                | 0,9718            | 1,424                      | 1020 ± 3  |
|                | 2,064 ± 0,020    | 2,286 ± 0,006                                | 29,06 ± 0,03                | 0,9768            | 1,846                      | 1047 ± 3  |
|                | 2,884 ± 0,022    | 3,151 ± 0,007                                | 27,92 ± 0,03                | 0,9810            | 2,501                      | 1090 ± 3  |
|                | 3,475 ± 0,024    | 3,857 ± 0,008                                | 26,83 ± 0,03                | 0,9826            | 2,943                      | 1134 ± 3  |
|                | 3,527 ± 0,027    | 4,063 ± 0,008                                | 26,65 ± 0,03                | 0,9827            | 2,980                      | 1141 ± 3  |
|                | 4,726 ± 0,028    | 5,827 ± 0,010                                | 24,68 ± 0,03                | 0,9843            | 3,800                      | 1233 ± 4  |
|                | 5,216 ± 0,028    | 6,701 ± 0,012                                | 23,82 ± 0,02                | 0,9845            | 4,108                      | 1277 ± 4  |
| 333,15         | 0,907 ± 0,020    | 0,668 ± 0,004                                | 28,57 ± 0,03                | 0,8972            | 0,791                      | 1066 ± 3  |
| ± 0,08         | 1,946 ± 0,021    | 1,525 ± 0,007                                | 27,54 ± 0,03                | 0,9446            | 1,720                      | 1106 ± 3  |
|                | 2,582 ± 0,020    | 2,049 ± 0,009                                | 26,86 ± 0,03                | 0,9543            | 2,255                      | 1134 ± 3  |
|                | 3,852 ± 0,022    | 3,012 ± 0,012                                | 25,86 ± 0,03                | 0,9633            | 3,247                      | 1177 ± 4  |
|                | 4,535 ± 0,023    | 3,567 ± 0,008                                | 25,30 ± 0,03                | 0,9656            | 3,742                      | 1204 ± 4  |
|                | 5,571 ± 0,032    | 4,900 ± 0,010                                | 23,84 ± 0,02                | 0,9674            | 4,442                      | 1277 ± 4  |
|                | 6,187 ± 0,032    | 6,011 ± 0,011                                | 22,78 ± 0,02                | 0,9678            | 4,831                      | 1337 ± 4  |
|                | 6,705 ± 0,033    | 7,170 ± 0,012                                | 21,87 ± 0,02                | 0,9679            | 5,143                      | 1393 ± 4  |
| 353,15         | 1,029 ± 0,020    | 0,534 ± 0,004                                | 27,36 ± 0,03                | 0,8074            | 0,813                      | 1114 ± 3  |
| ± 0,08         | 1,799 ± 0,022    | 1,022 ± 0,006                                | 26,83 ± 0,03                | 0,8788            | 1,510                      | 1136 ± 3  |
|                | 2,728 ± 0,022    | 1,590 ± 0,007                                | 25,98 ± 0,03                | 0,9104            | 2,307                      | 1173 ± 3  |
|                | 4,241 ± 0,028    | 2,467 ± 0,007                                | 24,94 ± 0,03                | 0,9304            | 3,509                      | 1222 ± 4  |
|                | 4,668 ± 0,028    | 2,730 ± 0,007                                | 24,38 ± 0,02                | 0,9332            | 3,827                      | 1250 ± 4  |
|                | 5,270 ± 0,028    | 3,106 ± 0,008                                | 23,99 ± 0,02                | 0,9362            | 4,260                      | 1270 ± 4  |
|                | 7,179 ± 0,028    | 4,676 ± 0,010                                | 22,68 ± 0,02                | 0,9398            | 5,520                      | 1344 ± 4  |
|                | 8,521 ± 0,030    | 5,570 ± 0,011                                | 22,02 ± 0,02                | 0,9391            | 6,307                      | 1384 ± 4  |

|        |               |               |              |        |       |          |
|--------|---------------|---------------|--------------|--------|-------|----------|
| 373,15 | 1,469 ± 0,018 | 0,562 ± 0,001 | 25,87 ± 0,03 | 0,7320 | 1,053 | 1198 ± 3 |
| ± 0,08 | 2,143 ± 0,020 | 0,895 ± 0,002 | 25,36 ± 0,03 | 0,8022 | 1,652 | 1223 ± 4 |
|        | 2,911 ± 0,022 | 1,289 ± 0,003 | 25,19 ± 0,03 | 0,8417 | 2,309 | 1233 ± 4 |
|        | 3,756 ± 0,022 | 1,713 ± 0,004 | 24,43 ± 0,02 | 0,8655 | 3,002 | 1266 ± 4 |
|        | 4,773 ± 0,026 | 2,189 ± 0,004 | 24,17 ± 0,02 | 0,8817 | 3,793 | 1289 ± 4 |
|        | 5,808 ± 0,028 | 2,703 ± 0,006 | 23,79 ± 0,02 | 0,8909 | 4,553 | 1316 ± 4 |
|        | 6,625 ± 0,030 | 3,084 ± 0,006 | 23,19 ± 0,02 | 0,8951 | 5,121 | 1335 ± 4 |
|        | 7,851 ± 0,032 | 3,895 ± 0,008 | 22,73 ± 0,02 | 0,8980 | 5,922 | 1373 ± 4 |



**Abb. 4.5:** Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,098 \pm 0,002)$ .

### 4.6.3 Auswertung

Für die Beschreibung des Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewichts des Systems (Kohlendioxid + Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) werden der Dampfdruck der ionischen Flüssigkeit vernachlässigt und nur die Phasengleichgewichtsbedingungen für Kohlendioxid und Methanol betrachtet. Für Kohlendioxid erhält man mit dem erweiterten Henryschen Gesetz:

$$k_{H,CO_2}(T,p) a_{CO_2}(T,m_{CO_2}) = f_{CO_2}(T,p) \quad (4.6)$$

$k_{H,CO_2}(T,p)$  ist die Henrysche Konstante des Kohlendioxids in der binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) bei der Temperatur  $T$  und dem Druck  $p$ .  $a_{CO_2}(T,m_{CO_2})$  ist die Aktivität des Kohlendioxids in der flüssigen Phase,  $f_{CO_2}(T,p)$  die Fugazität des Kohlendioxids in der Gasphase.

$$f_{CO_2}(T,p) = p_{CO_2} \varphi''_{CO_2} \quad (4.7)$$

Die Gasphase enthält Methanol und Kohlendioxid.

$$p = p_{MeOH} + p_{CO_2} \quad (4.8)$$

Für Methanol erhält man mit dem erweiterten Raoultischen Gesetz:

$$p_{MeOH}^S \varphi_{MeOH}^S x_{MeOH} \gamma_{MeOH} = p_{MeOH} \varphi''_{MeOH} \quad (4.9)$$

$p_{MeOH}^S$  ist der Siededruck des Methanols bei der Temperatur  $T$  und  $\gamma_{MeOH}$  ist der Aktivitätskoeffizient des Methanols, der von den ebulliometrischen Untersuchungen ermittelt wurde.

Die Fugazitätskoeffizienten in der Gasphase  $\varphi''_i$  werden mit der nach dem 2. Koeffizienten abgebrochenen Virialgleichung berechnet.

$$\ln \varphi''_i = (2 \sum_j y_j B_{i,j} - B_{mix}) p / RT \quad (4.10)$$

mit:

$$B_{mix} = \sum \sum y_i y_j B_{i,j} \quad (4.11)$$

Die zweiten Virialkoeffizienten des reinen Kohlendioxids ( $B_{CO_2,CO_2}$ ) und des Methanols ( $B_{MeOH,MeOH}$ ) werden mit den von Rumpf (1992) angegebenen empirischen Korrelationsgleichungen berechnet :

$$B_{i,i}(cm^3/mol) = a_i + b_i [c_i/T]^{d_i} \quad (4.12)$$

Die zugehörigen Koeffizienten  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  und  $d_i$  sind in der Tabelle 4.4 angegeben:

Der zweite gemischte Virialkoeffizient  $B_{CO_2,MeOH}$  wird nach der Methode von Hayden und O'Connell (1975) abgeschätzt. Dazu müssen die kritischen Temperaturen  $T_C$ , die kritischen Drücke  $p_C$ , die Dipolmomente  $\mu$  sowie die mittleren Trägheitsradien  $R_D$  der reinen Gase sowie der binäre Assoziationsparameter  $\eta_{CO_2,MeOH}$  bekannt sein. Sie wurden von Rumpf (1992) übernommen und sind in den Tabellen 4.5 und 4.6 zusammengestellt.

**Tabelle 4.4:** Koeffizienten zur Berechnung der zweiten Virialkoeffizienten der reinen Gase mit der Gleichung (4.12).

| Gas $i$         | $a_i$    | $b_i$     | $c_i$  | $d_i$ |
|-----------------|----------|-----------|--------|-------|
| CO <sub>2</sub> | 65,703   | - 184,854 | 304,16 | 1,4   |
| MeOH            | - 59,649 | - 103,781 | 513,2  | 5,7   |

**Tabelle 4.5:** Reinstoffparameter zur Abschätzung der zweiten gemischten Virialkoeffizienten  $B_{i,j}$ .

| Gas $i$         | $T_{C,i} / K$ | $p_{C,i} / MPa$ | $\mu_j / 10^{-30} C m$ | $R_{D,i} / 10^{-10} m$ |
|-----------------|---------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 304,1         | 7,38            | 0                      | 0,9918                 |
| MeOH            | 513,2         | 7,85            | 5,54                   | 1,536                  |

**Tabelle 4.6:** Assoziationsparameter  $\eta_{i,j}$  zur Abschätzung der zweiten gemischten Virialkoeffizienten  $B_{ij}$

| $i/j$           | $\eta_{i,j}$    |      |
|-----------------|-----------------|------|
|                 | CO <sub>2</sub> | MeOH |
| CO <sub>2</sub> | 0,16            | 0,32 |
| MeOH            | 0,32            | 1,63 |

**Tabelle 4.7:** Der 2. gemischte Virialkoeffizient  $B_{CO_2,MeOH}$

| $T/K$  | $B_{CO_2,MeOH}/(cm^3 mol^{-1})$ |
|--------|---------------------------------|
| 313,15 | - 256,8                         |
| 333,15 | - 229,1                         |
| 353,15 | - 204,5                         |
| 373,15 | - 182,5                         |

Die Berechnung der Fugazität von Kohlendioxid in der Gasphase erfolgt in mehreren Iterationsschritten, da die Zusammensetzung der Gasphase nicht bekannt ist. Im ersten Schritt wird angenommen, dass der Fugazitätskoeffizient von Methanol gleich 1 ist ( $\varphi''_{MeOH} = 1$ ). Der Partialdruck von Methanol  $p_{MeOH}$  folgt dann aus dem Raoult'schen Gesetz (Gl. 4.9). Damit kann ein Näherungswert für die Molanteile von Methanol und Kohlendioxid in der Gasphase berechnet werden:

$$y_{MeOH} = p_{MeOH}/p \quad (4.13)$$

$$y_{CO_2} = 1 - y_{MeOH} \quad (4.14)$$

Damit kann im 2. Schritt der Fugazitätskoeffizient von Kohlendioxid in der Gasphase bestimmt

$$\ln \varphi''_{CO_2} = [2 (y_{CO_2} B_{CO_2,CO_2} + y_{MeOH} B_{CO_2,MeOH}) - B_{mix}] p/RT \quad (4.15)$$



und daraus die Fugazität ermittelt werden:

$$f_{CO_2}(T, p) = p y_{CO_2} \varphi''_{CO_2} \quad (4.16)$$

Der Fugazitätskoeffizient von Methanol in der Gasphase folgt aus einem Virialansatz:

$$\ln \varphi''_{MeOH} = [2 (y_{MeOH} B_{MeOH,MeOH} + y_{CO_2} B_{CO_2,MeOH}) - B_{mix}] p / RT \quad (4.17)$$

Damit konnte mit Hilfe des Raoult'schen Gesetzes die Zusammensetzung der Gasphase neu berechnet werden

$$y_{MeOH} = (p_{MeOH}^s \varphi_{MeOH}^s x_{MeOH} \gamma_{MeOH}) / (p \varphi''_{MeOH}) \quad (4.18)$$

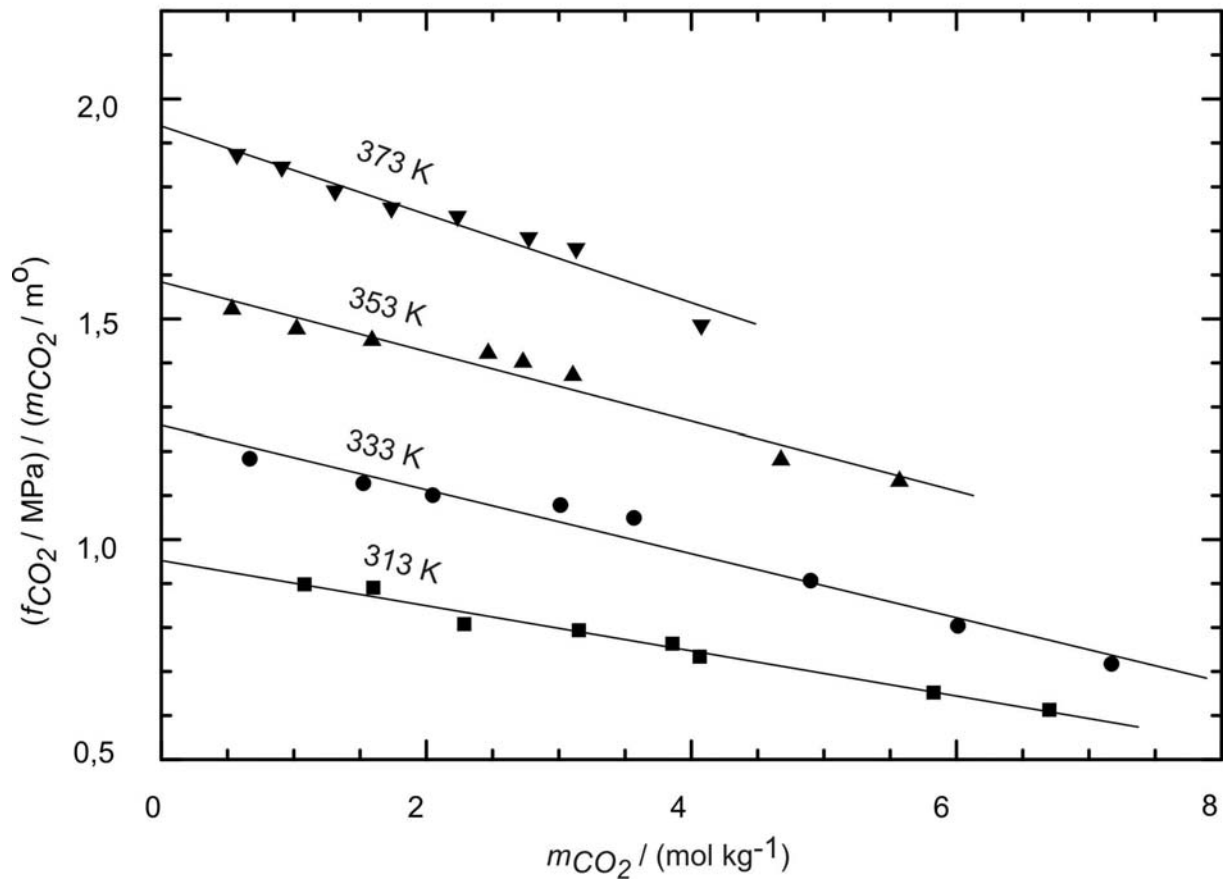
Dieser Schritt wird solange wiederholt, bis sich die berechnete Zusammensetzung der Gasphase nicht mehr ändert.

Die Ergebnisse für den Molanteil von Kohlendioxid in der Gasphase  $y_{CO_2}$  und die Fugazität von Kohlendioxid  $f_{CO_2}$  sind in der Tabelle 4.3 zusammengestellt.

Die Henry'sche Konstante wurde aus den experimentell bestimmten Gaslöslichkeiten durch Auftragung der aus den isothermen Messreihen erhaltenen Werte für den Quotienten aus der Fugazität des Kohlendioxids in der Gasphase ( $f_{CO_2}$ ) und der Molalität des Kohlendioxids in der flüssigen Phase ( $m_{CO_2}$ ) über der Molalität durch Extrapolation auf  $m_{CO_2}$  gegen Null bestimmt (vgl. Abb. 4.6).

In der Tabelle 4.8 sind die so erhaltenen Henry'schen Konstanten zusammen mit ihren geschätzten Ungenauigkeiten angegeben. Die Unsicherheit dieser Zahlenwerte wurde durch wiederholte Auswertungen, bei denen systematisch jeweils ein bzw. zwei Messwerte bei der linearen Extrapolation vernachlässigt wurden berechnet. Aus allen so berechneten Zahlenwerten für die Henry'sche Konstante wurde die Standardabweichung berechnet. Die Angaben erfolgten sowohl bei den auf die Molalitätskala bezogenen Werten als auch für die auf die Molanteilskala bezogenen Werte, die über (4.19) verknüpft sind.

$$k_{H,CO_2,LM}^{(x)} = k_{H,CO_2,LM}^{(m)} (1000/M^*) \quad (4.19)$$



**Abb. 4.6:** Ermittlung der Henryschen Konstanten für die Löslichkeit von  $CO_2$  in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,098 \pm 0,002)$ .

**Tabelle 4.8:** Henrysche Konstanten für die Löslichkeit von  $CO_2$  in einer Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,098 \pm 0,002)$ .

| $T / K$           | $k_{H,CO_2,LM}^{(m)} / \text{MPa}$ | $k_{H,CO_2,LM}^{(x)} / \text{MPa}$ |
|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| $313,15 \pm 0,02$ | $0,952 \pm 0,006$                  | $16,77 \pm 0,10$                   |
| $333,15 \pm 0,02$ | $1,259 \pm 0,009$                  | $22,16 \pm 0,16$                   |
| $353,15 \pm 0,02$ | $1,584 \pm 0,008$                  | $27,89 \pm 0,14$                   |
| $373,15 \pm 0,02$ | $1,939 \pm 0,009$                  | $34,14 \pm 0,18$                   |

Die Löslichkeit von Kohlendioxid wurde in zwei weiteren binären Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit jeweils  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,221 \pm 0,006)$  und  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,476 \pm 0,027)$  untersucht. Die experimentellen Ergebnisse für die Löslichkeit und die Ermittlung der Henryschen Konstanten sind im Anhang D in den Tabellen D.1, D.2, D.3 und D.4 zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten angegeben und in den Abbildungen D.1, D.2, D.4 und D.5 aufgetragen.

Bei konstantem Volumen der Hochdrucksichtzelle ergibt sich mit Hilfe der partiellen molaren Volumina des Lösungsmittel  $v_{LM}$  und des gelösten Gases  $v_{CO_2}$  sowie der Masse  $\tilde{m}_{LM}$  für das Volumen der Mischung (Gas + Lösungsmittelgemisch) in der Zelle:

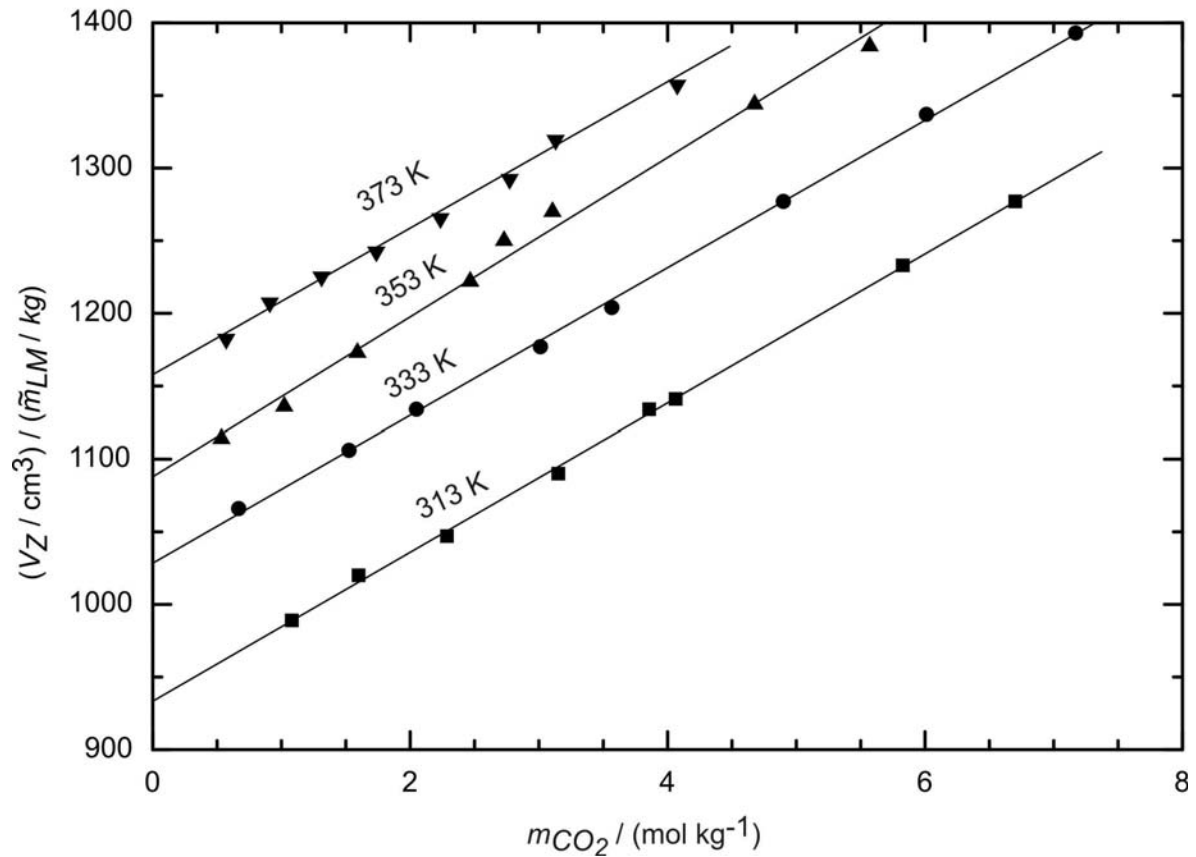
$$V = n_{LM} v_{LM} + n_{CO_2} v_{CO_2} \quad (4.20)$$

$$V = (\tilde{m}_{LM}/M_{LM}) v_{LM} + (m_{CO_2}/m^\circ) \tilde{m}_{LM} v_{CO_2} \quad (4.21)$$

Bei einer Auftragung des Quotienten aus dem Zellenvolumen und der in die Hochdrucksichtzelle eingefüllten Menge Lösungsmittel über der Molalität des Kohlendioxids in der Zelle erhält man als Ordinatenwert im Ursprung das spezifische Volumen des reinen Lösungsmittels und als Steigung im Ursprung das partielle molare Volumen des Kohlendioxids bei unendlicher Verdünnung im Lösungsmittel.

Die Abb. 4.7 zeigt eine solche Auftragung. Man erkennt einen linearen Verlauf über den gesamten untersuchten Bereich. Die Ergebnisse für das molare Volumen des Lösungsmittels und das partiellen molaren Volumen des Gases im Lösungsmittel  $v_{LM}$  sind in den Tabellen 4.9 und 4.10 zusammen mit den experimentellen Unsicherheiten zusammengestellt.

Der Fehler bei der Bestimmung des partiellen molaren Volumens des gelösten Kohlendioxids wurde aus der Standardabweichung, die durch Weglassen eines Messpunkt aus dem für die Extrapolation zugrundeliegenden Messwertsatz entsteht, bestimmt.



**Abb. 4.7:** Bestimmung des partiellen molaren Volumens von CO<sub>2</sub> in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,098 \pm 0,002)$  und des spezifischen Volumens der Mischung.

**Tabelle 4.9:** Spezifisches Volumen der Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) (vgl. Abb. D.3 und D.6 im Anhang D) mit Literaturangaben für Methanol (Wagner und Overhoff, 2006) und [bmim][PF<sub>6</sub>] (Kumelan et al., 2006).

| $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]}$ | $v_{LM} / (\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1})$ bei $T / \text{K}$ |              |              |              |
|----------------------------------|---|--------------|--------------|--------------|
|                                  | 313   | 333          | 353          | 373          |
| 0                                | 1295  | 1320         | 1365         | 1407         |
| $0,098 \pm 0,002$                | $934 \pm 6$   | $1028 \pm 7$ | $1088 \pm 8$ | $1157 \pm 8$ |
| $0,221 \pm 0,006$                | $830 \pm 5$   | $882 \pm 6$  | $916 \pm 6$  | $972 \pm 7$  |
| $0,476 \pm 0,027$                | $743 \pm 5$   | $769 \pm 5$  | $789 \pm 5$  | $822 \pm 6$  |
| 1                                | 738,6   | 748,1        | 758          | 767,8        |

**Tabelle 4.10:** Partielles molares Volumen von Kohlendioxid bei unendlicher Verdünnung in einem Lösungsmittelgemisch aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) als Ergebnis der volumetrischen Betrachtung (vgl. Abb. D.3 und D.6 im Anhang D).

| $x_{[bmim][PF_6]}$ | $v_{CO_2} / (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$ bei $T / \text{K}$ |              |              |               |
|--------------------|--|--------------|--------------|---------------|
|                    | 313  | 333          | 353          | 373           |
| $0,098 \pm 0,002$  | $51 \pm 4,6$   | $51 \pm 4,2$ | $55 \pm 5,2$ | $51 \pm 8,6$  |
| $0,221 \pm 0,006$  | $67 \pm 4,4$   | $67 \pm 5,0$ | $70 \pm 6,0$ | $76 \pm 9,1$  |
| $0,476 \pm 0,027$  | $60 \pm 6,2$   | $73 \pm 4,2$ | $82 \pm 8,4$ | $102 \pm 9,8$ |

Die Tabelle 4.11 stellt die Ergebnisse der volumetrischen Betrachtung für das spezifische Volumen der binären Lösungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) bei 313 K der Extrapolation aus den Messergebnissen der eigenen Dichtemessungen gegenüber. Die Dichtemessungen wurden in einem Temperaturbereich von 291 bis 303 K durchgeführt, auf 313 K extrapoliert und mit den Ergebnissen der volumetrischen Betrachtung verglichen.

**Tabelle 4.11:** Spezifisches Volumen der Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) als Ergebnis der volumetrischen Betrachtung (vgl. Abb. D.3 und D.6 im Anhang D) und linear extrapolierte Werte der Dichtemessung (vgl. Tabelle E.1 im Anhang).

|                  | $v_{LM} / (\text{cm}^3 \text{ kg}^{-1})$ bei 313 K und $x_{[bmim][PF_6]}$ |                 |                 |
|------------------|---|-----------------|-----------------|
|                  | 0,098   | 0,221           | 0,476           |
| vol. Betrachtung | $934 \pm 6$   | $830 \pm 5$     | $743 \pm 5$     |
| Dichtemessungen  | $932,6 \pm 1,4$   | $827,8 \pm 2,5$ | $744,8 \pm 4,5$ |

Die mittlere relative Abweichung bei der Bestimmung des spezifischen Volumens der Lösungsmittelgemische aus volumetrischen Betrachtung beträgt etwa 0,4 %. Es zeigt

sich, dass diese Methode zur Bestimmung des spezifischen Volumens des Lösungsmittels mit relativ guter Genauigkeit geeignet ist.

Die Abb. 4.8 zeigt die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen bei 313 K für die Löslichkeit von Kohlendioxid in reinem Methanol (Pérez-Salado Kamps, 2005), in der reinen ionischen Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>] (Pérez-Salado Kamps et al., 2003) und den drei hier untersuchten binären Lösungsmittelgemischen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]).

Kohlendioxid ist in Methanol wesentlich besser löslich als in [bmim][PF<sub>6</sub>], deshalb nimmt die Löslichkeit des Kohlendioxids mit zunehmendem Anteil von Methanol im Lösungsmittel zu.

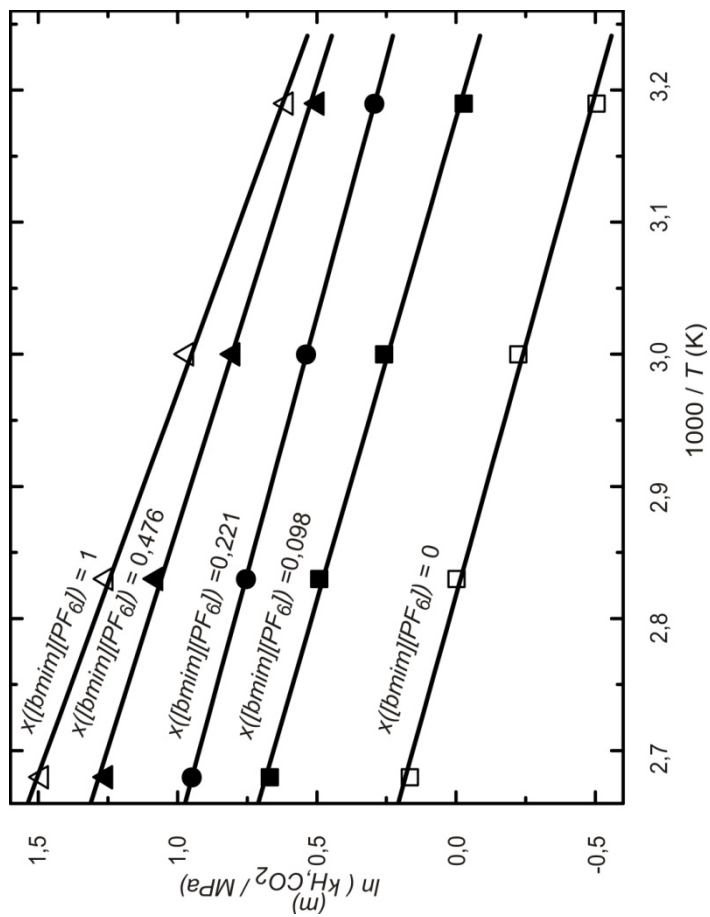
Wie man aus der Abb. 4.8 erkennen kann, lösen sich bei  $p = 4$  MPa ungefähr 11 mol Kohlendioxid in einem Kilogramm Methanol, in einem binären Lösungsmittelgemisch aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,098 \pm 0,002)$  sind es lediglich 5 mol Kohlendioxid, die in einem Kilogramm Lösungsmittel gelöst sind. Mit weiter steigendem Anteil an [bmim][PF<sub>6</sub>] im Lösungsmittelgemisch sinkt die Löslichkeit von Kohlendioxid weiter bis auf 2 mol kg<sup>-1</sup> in reinem [bmim][PF<sub>6</sub>].

Die Abbildungen 4.9, 4.10 und 4.11 zeigen einen Vergleich der Henryschen Konstanten  $k_{H,CO_2,LM}^{(m)}$  für die Löslichkeit von Kohlendioxid in den drei in der vorliegenden Arbeit untersuchten binären Lösungsmittelgemischen im Vergleich mit Literaturangaben für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Methanol (Pérez-Salado Kamps, 2005) bzw. [bmim][PF<sub>6</sub>] (Pérez-Salado Kamps et al., 2003). In den Abbildungen ist der natürliche Logarithmus der Henryschen Konstanten  $k_{H,CO_2,LM}^{(m)}$  über der inversen Temperatur (Abb. 4.9) bzw. über dem Massenanteil (Abb. 4.10), bzw. den Molanteil (Abb. 4.11) der ionischen Flüssigkeit aufgetragen.

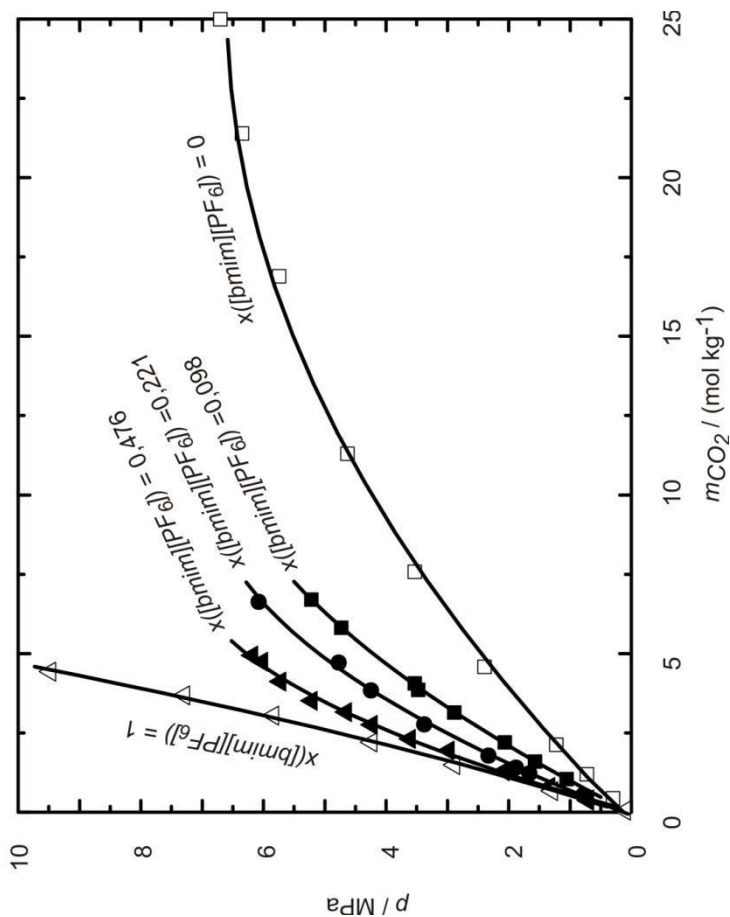
Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Gases ab, d. h. die Henrysche Konstante nimmt zu:  $k_{H,CO_2,LM}^{(m)}$  von 0,95 bei 313 K auf 1,91 MPa bei 373 K. Für die binäre Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,098 \pm 0,002)$  und für die binäre Mischung mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,476 \pm 0,027)$  steigt  $k_{H,CO_2,LM}^{(m)}$  von 1,53 MPa bei 313 K auf 3,41 MPa bei 373 K an.

In der Abb. 4.10 ist die Abhängigkeit der Henryschen Konstanten in der Molalität-Skala ( $k_{H,CO_2,LM}^{(m)}$ ) vom Massenanteil von [bmim][PF<sub>6</sub>]  $\omega_{[bmim][PF_6]}$  in der binären Mischung aufgetragen. Die Henrysche Konstante in der Molalitätsskala nimmt mit steigender Konzentration von [bmim][PF<sub>6</sub>] zu. In der Abb. 4.11 ist die Henrysche Konstante auf der Molanteil-Skala ( $k_{H,CO_2,LM}^{(x)}$ ) über dem Molanteil von [bmim][PF<sub>6</sub>] aufgetragen. In dieser Auftragung nimmt die Henrysche Konstante mit Zunahme des Molanteils ab.

Die Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch ist aus der Gleichung 4.15 leicht zu erkennen. Methanol und [bmim][PF<sub>6</sub>] haben sehr unterschiedliche Molmassen und diese Unterschiede haben einen sehr großen Einfluss auf die Differenz zwischen auf unterschiedliche Konzentrationsskalen bezogene Henrysche Konstanten.

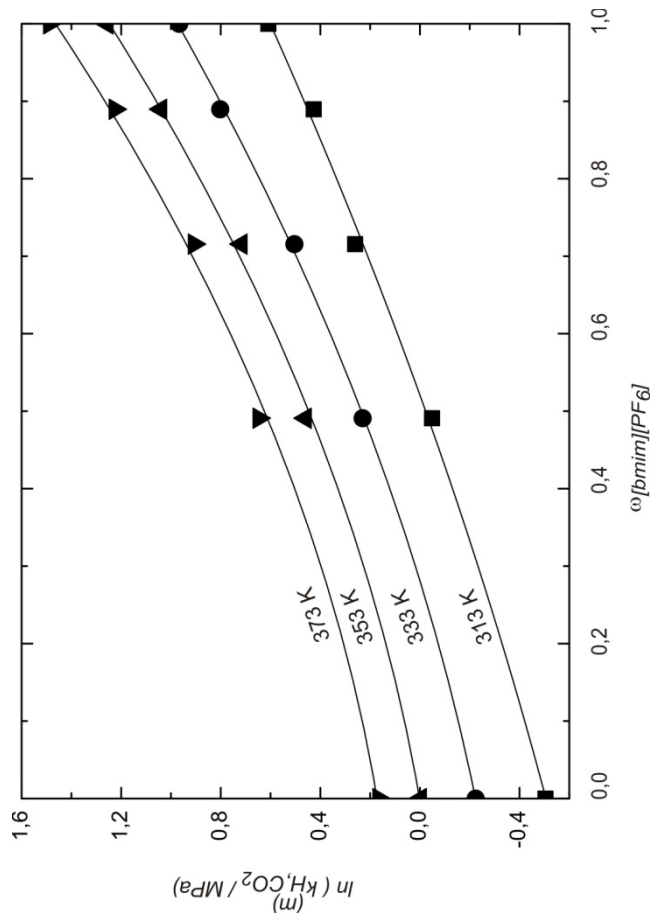


**Abb. 4.9:** Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in binären Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]); Temperaturabhängigkeit der Henryschen Konstanten auf der Molalitätskala und Vergleich mit Literaturangaben für Methanol (Pérez-Salado Kamps, 2005) und [bmim][PF<sub>6</sub>] (Pérez-Salado Kamps et al., 2003).

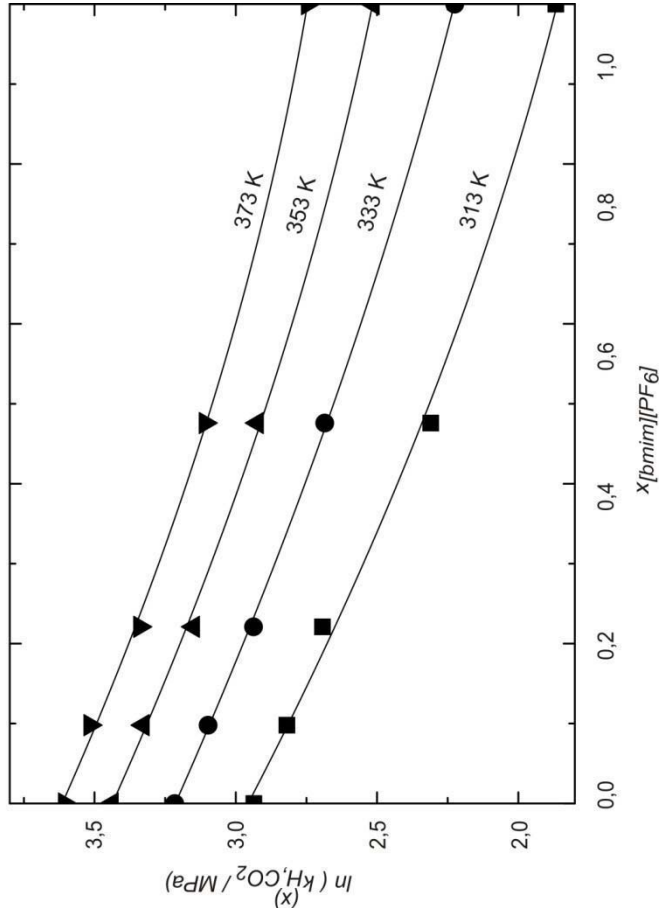


**Abb. 4.8:** Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in binären Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) und Vergleich mit der Löslichkeit in reinem [bmim][PF<sub>6</sub>] (Pérez-Salado Kamps et al., 2003) bzw. reinem Methanol (Pérez-Salado Kamps, 2005), (—) Ausgleichsline.





**Abb. 4.10:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in binären Mischungen aus (Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ): Abhängigkeit der Henryschen Konstanten auf der Molalitätskala von der Zusammensetzung (mit Literaturangaben für Methanol (Pérez-Salado Kamps, 2005) und  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  (Pérez-Salado Kamps et al., 2003)).



**Abb. 4.11:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in binären Mischungen aus (Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ): Abhängigkeit der Henryschen Konstanten auf der Molanteil-Skala von der Zusammensetzung (mit Literaturangaben für Methanol (Pérez-Salado Kamps, 2005) und  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  (Pérez-Salado Kamps et al., 2003)).



## 5. Modellierung

Ausgehend von den binären Randsystemen (Kohlendioxid + Methanol) bzw. (Kohlendioxid + [bmim][PF<sub>6</sub>]) wird die Löslichkeit von Kohlendioxid in Mischungen binärer Lösungsmittelgemische beschrieben. Messergebnisse für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Methanol (und die entsprechenden Henryschen Konstanten) wurden aus der Arbeit von Pérez-Salado Kamps (2005) übernommen. Die analogen Angaben zur Löslichkeit von Kohlendioxid in [bmim][PF<sub>6</sub>] wurden aus einer Arbeit von Pérez-Salado Kamps et al. (2003) übernommen (vgl. Tabelle 5.1).

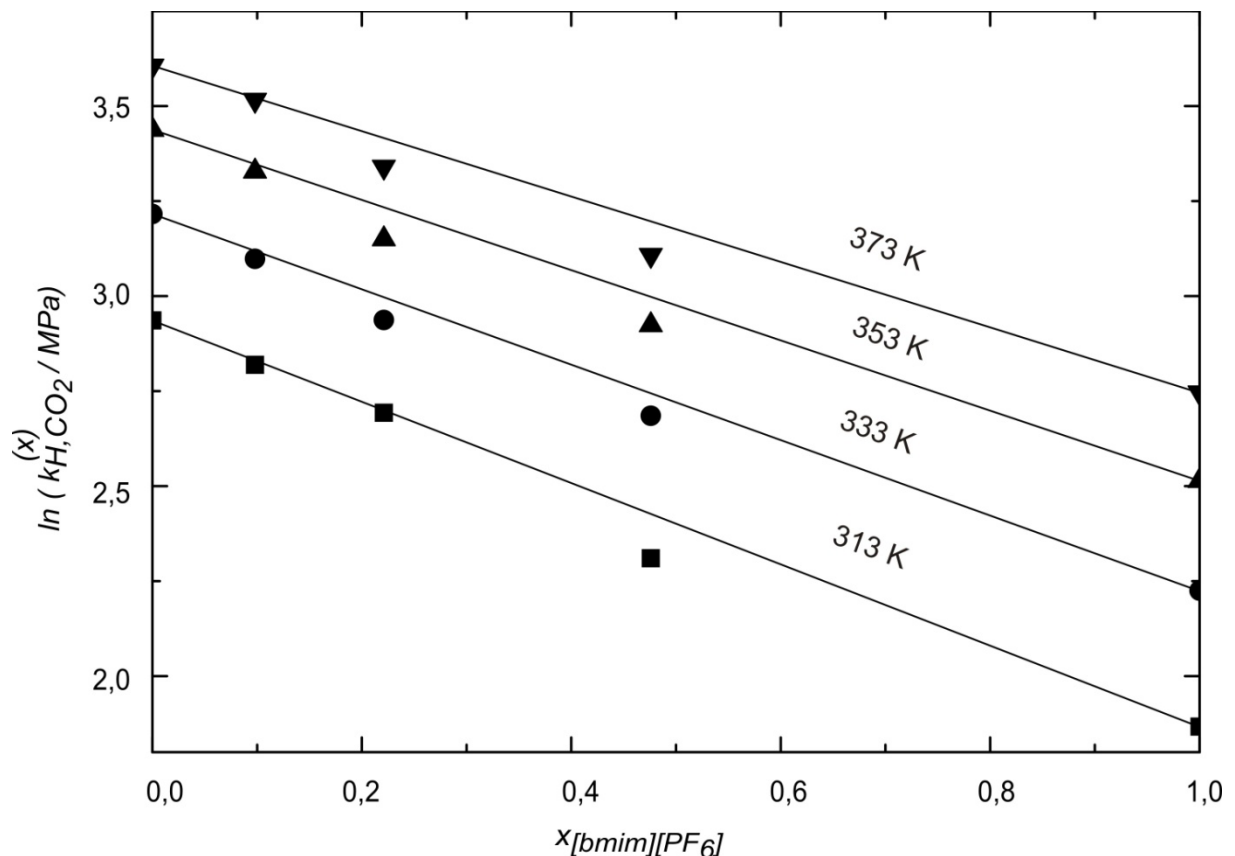
Mit Hilfe von Modellen der molekularen Thermodynamik können Beziehungen für die Löslichkeit eines Gases in einem Lösungsmittelgemisch abgeschätzt werden. So erhält man z. B. mit dem Porter-Ansatz zur Beschreibung der Gibbsschen Exzessenergie der flüssigen Mischung:

$$\begin{aligned} \ln k_{HCO_2,mix}^{(x)}(p=0) &= x_{MeOH} \ln k_{HCO_2,MeOH}^{(x)}(p=0) \\ &+ x_{[bmim][PF_6]} \ln k_{HCO_2,[bmim][PF_6]}^{(x)}(p=0) + A_{MeOH,[bmim][PF_6]} x_{MeOH} x_{[bmim][PF_6]} \end{aligned} \quad (5.1)$$

Darin kennzeichnet  $A_{MeOH,[bmim][PF_6]}$  einen Parameter für Wechselwirkungen zwischen Methanol und der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>], der nur von der Temperatur abhängig ist. Wenn die Lösungsmittel eine ideale Mischung (im Sinne des Raoult'schen Gesetzes) bilden, ist  $A_{MeOH,[bmim][PF_6]} = 0$ . Falls das Lösungsmittelgemisch eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz zeigt ( $A_{MeOH,[bmim][PF_6]} > 0$ ), dann ist die Henrysche Konstante in der Mischung größer, bzw. die Löslichkeit ist im Vergleich mit einer idealen Mischung gleicher Zusammensetzung kleiner. Analoges gilt für  $A_{MeOH,[bmim][PF_6]} < 0$ .

Wie die Abb. 5.1 zeigt, beobachtet man bei allen untersuchten Temperaturen eine geringfügig negative Abweichung ( $A_{MeOH,[bmim][PF_6]} < 0$ ) von der idealen Mischung.

Die Abb. 5.2 zeigt, dass sich die Messergebnisse mit einem temperaturunabhängigen Parameter  $A_{MeOH,[bmim][PF_6]} = -0,281$  sehr gut beschreiben lassen. Die Standardabweichung der so berechneten zu den experimentell bestimmten Messwerten beträgt für  $k_{HCO_2,mix}^{(x)}$  2,1 %. Die maximale Abweichung beträgt 4,9 % (bei  $T = 373\text{ K}$  und  $x_{[bmim][PF_6]} = 0,476 \pm 0,027$ ).

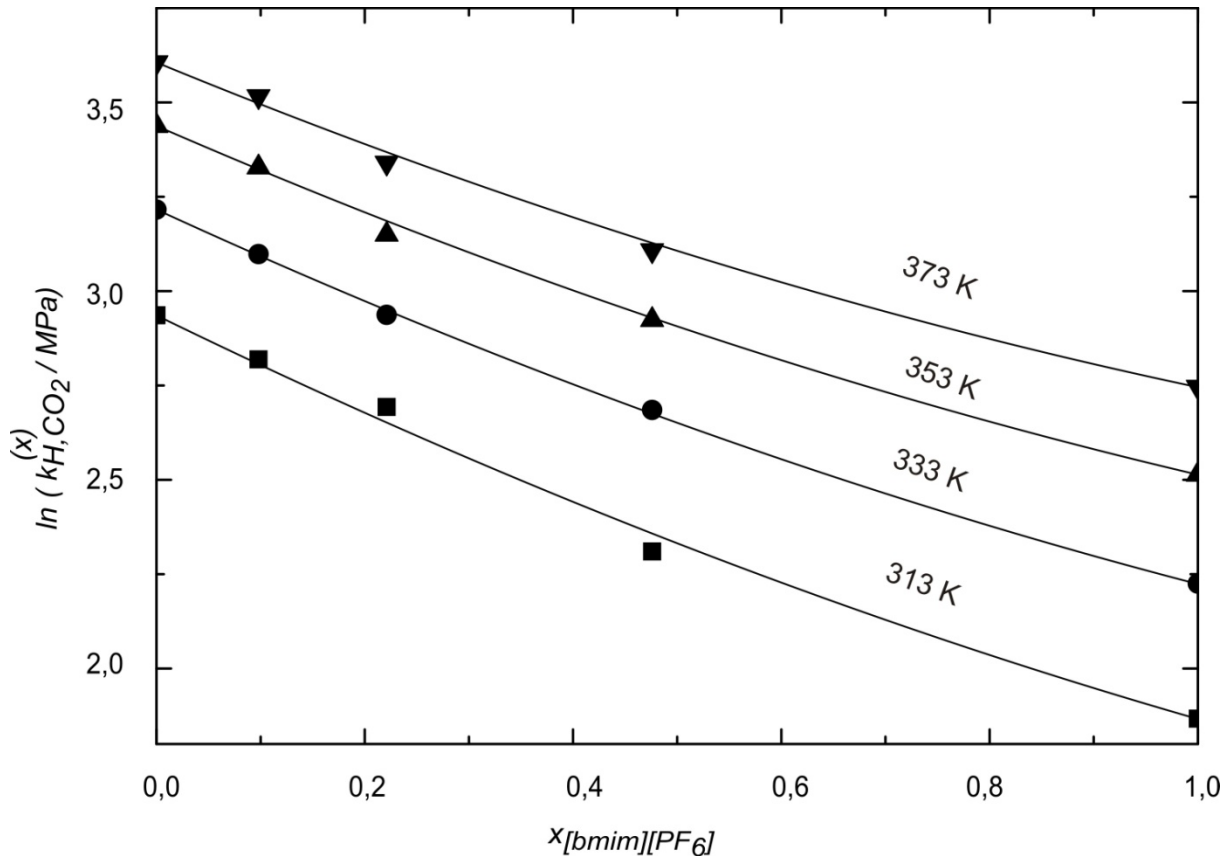


**Abb. 5.1:** Löslichkeit von  $CO_2$  in binären Mischungen aus (Methanol +  $[bmim][PF_6]$ ). Abhängigkeit der Henryschen Konstanten in der Molanteil-Skala von  $x_{[bmim][PF_6]}$ , (—) Vorhersage mit  $A = 0$  (vgl. Gl. 5.1).

Nimmt man einen linearen Zusammenhang zwischen  $A_{MeOH,[bmim][PF_6]}$  und der inversen Temperatur an und passt man beide Parameter an die experimentellen Ergebnisse an, so erhält man:

$$A_{MeOH,[bmim][PF_6]} = -0,84 + 191/T(K) \quad (5.2)$$

Durch Annahme einer solchen Temperaturabhängigkeit des binären Parameters  $A_{MeOH,[bmim][PF_6]}$  verringert sich die Standardabweichung für  $k_{HCO_2,mix}^{(x)}$  auf 1,8 % und die maximale Abweichung auf 4,5 % (bei  $T = 313\text{ K}$  und  $x_{[bmim][PF_6]} = 0,476 \pm 0,027$ ).



**Abb. 5.2:** Löslichkeit von  $CO_2$  in binären Mischungen aus (Methanol +  $[bmim][PF_6]$ ). Abhängigkeit der Henryschen Konstante von  $x_{[bmim][PF_6]}$ , (—) Vorhersage mit  $A = -0,281$  (vgl. Gl. 5.1).

Mit Hilfe der Theorie der regulären Lösungen erhält man für den Logarithmus der Henryschen Konstanten die folgende Beziehung:

$$\ln k_{HCO_2,mix}^{(x)} = \Phi_{MeOH} \ln k_{HCO_2,MeOH}^{(x)} + \Phi_{[bmim][PF_6]} \ln k_{HCO_2,[bmim][PF_6]}^{(x)} - \frac{v_{CO_2}}{RT} [\delta_{MeOH} - \delta_{[bmim][PF_6]}]^2 \Phi_{MeOH} \Phi_{[bmim][PF_6]} \quad (5.3)$$

Hierbei ist  $\Phi_i$  der Volumenanteil der Komponente  $i$  im gasfreien Lösungsmittelgemisch:

$$\Phi_{MeOH} = \frac{x_{MeOH} v_{MeOH}^L}{x_{MeOH} v_{MeOH}^L + x_{[bmim][PF_6]} v_{[bmim][PF_6]}^L} \quad (5.4)$$

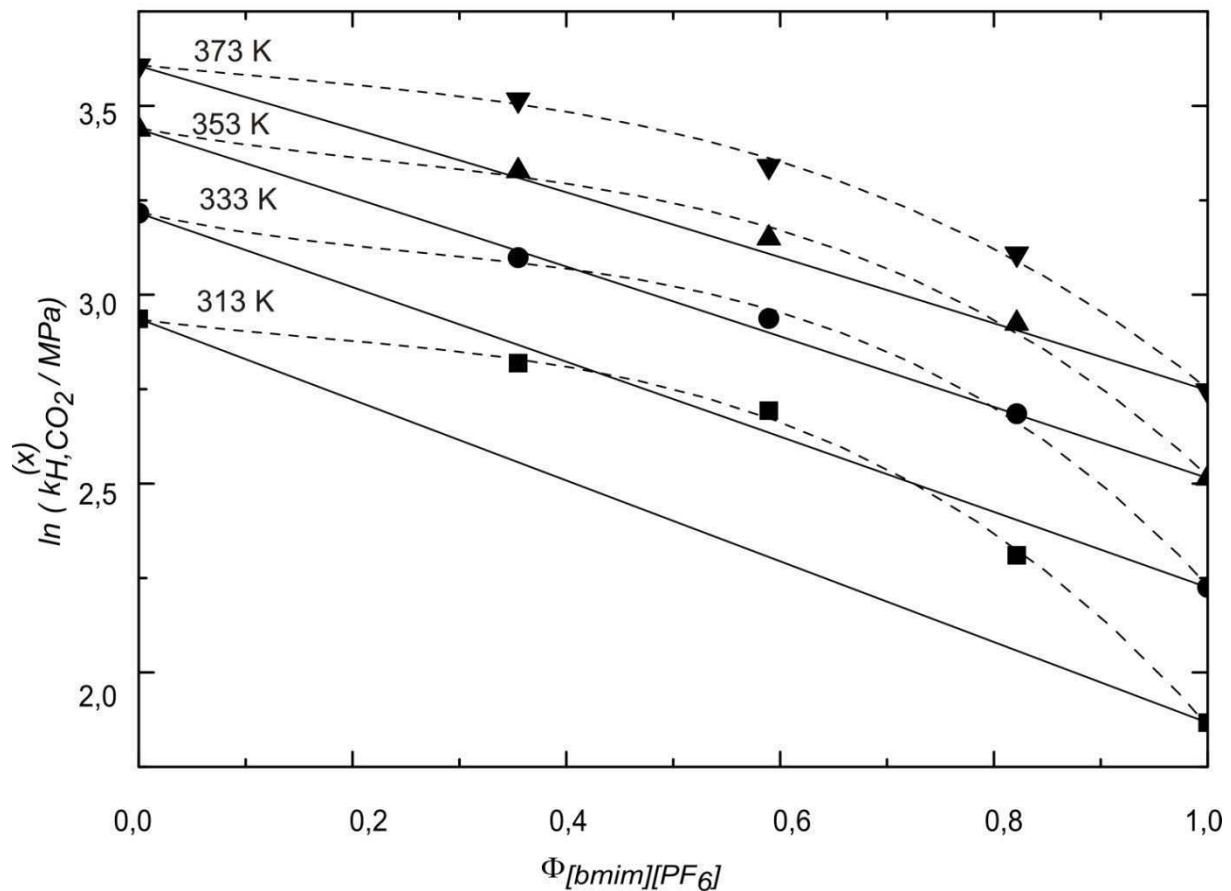
$$\Phi_{[bmim][PF_6]} = 1 - \Phi_{MeOH} \quad (5.5)$$

$\delta_i$  ist der Löslichkeitsparameter der Lösungsmittelkomponente  $i$  und  $v_{CO_2}$  das molare Volumen von flüssigem Kohlendioxid.  $v_{MeOH}^L$  und  $v_{[bmim][PF_6]}^L$  bezeichnen das Molvolumen des flüssigen Methanols bzw. der ionischen Flüssigkeit [bmim][PF<sub>6</sub>]. In der Tabelle 5.1 sind Literaturdaten für das molare Volumen von Methanol und [bmim][PF<sub>6</sub>] bei 313, 333, 353 und 373 K zusammengestellt.

**Tabelle 5.1:** Literaturdaten für das molare Volumen von flüssigem Methanol (Wagner und Overhoff, 2006) und [bmim][PF<sub>6</sub>] (Kumelan et al., 2006) und die Henryschen Konstanten für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Methanol (Pérez-Salado Kamps, 2005) und [bmim][PF<sub>6</sub>] (Pérez-Salado Kamps et al., 2003)

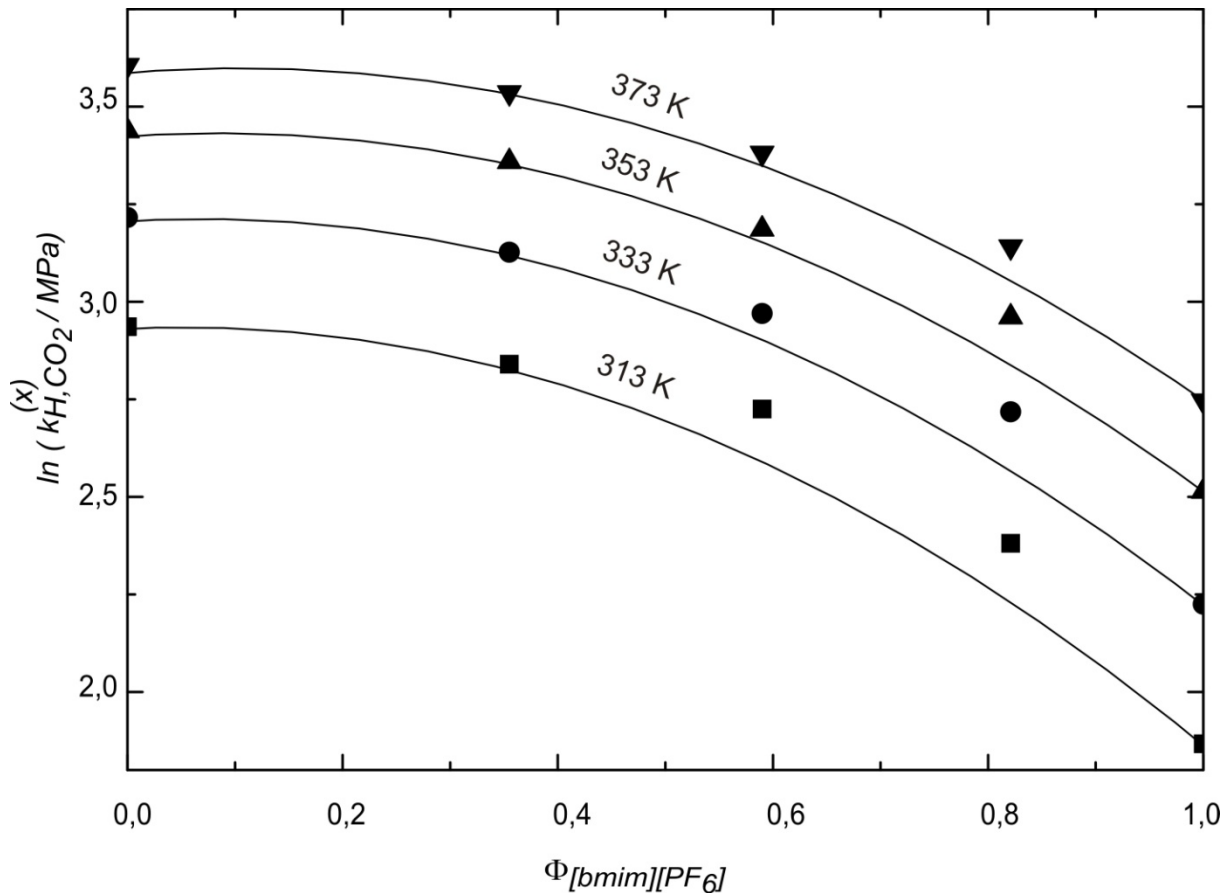
| $T / K$ | $v_{MeOH}^L / (cm^3 mol^{-1})$ | $v_{[bmim][PF_6]}^L / (cm^3 mol^{-1})$ | $\ln k_{HCO_2, MeOH}^{(x)}$ | $\ln k_{HCO_2, [bmim][PF_6]}^{(x)}$ |
|---------|--------------------------------|--|-----------------------------|-------------------------------------|
| 313     | 41,5                           | 209,9                                  | 2,936                       | 1,867                               |
| 333     | 42,6                           | 212,6                                  | 3,216                       | 2,225                               |
| 353     | 43,7                           | 215,4                                  | 3,438                       | 2,514                               |
| 373     | 45,1                           | 218,2                                  | 3,606                       | 2,746                               |

Vernachlässigt man auf der rechten Seite von Gleichung (5.3) den letzten Term, so erhält man eine Methode zur Vorhersage der Henryschen Konstanten für die Löslichkeit von Kohlendioxid in Mischungen aus Methanol und [bmim][PF<sub>6</sub>] aus den entsprechenden Henryschen Konstanten für die Löslichkeit in den beiden reinen Lösungsmitteln.



**Abb. 5.3:** Löslichkeit von  $CO_2$  in Mischungen aus (Methanol +  $[bmim][PF_6]$ ). Abhängigkeit der Henryschen Konstanten auf der Molanteil-Skala vom Volumenanteil vom  $[bmim][PF_6]$ , (—) Vorhersage bei Vernachlässigung der letzten Summanden auf der rechten Seite in Gleichung (5.3).

Wie die Abb. 5.3 zeigt, liegen auf diese Weise vorhergesagte Zahlenwerte für  $k_{H_{CO_2,mix}}^{(x)}$  systematisch unten den Messwerten. Die Abweichungen betragen bis zu 38 %. Mit der Gleichung (5.3) gelingt allerdings (durch Anpassung von  $v_{CO_2}$ ) eine gute Vorhersage der Messergebnisse (vgl. Abb. 5.4).



**Abb. 5.4:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in Mischungen aus (Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ). Abhängigkeit der Henryschen Konstanten auf der Molanteil-Skala vom Volumenanteil des  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ , (—) Vorhersage mit  $A^* = -3070 \text{ K}$  (vgl. Gl. 5.6).

Fasst man

$$A^* = \frac{v_{\text{CO}_2}}{RT} [\delta_{\text{MeOH}} - \delta_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]}]^2 \quad (5.6)$$

als einen einzigen Parameter auf, den man an die experimentell bestimmten Henryschen Konstanten anpasst, dann erhält man mit

$$A^* = -3070 \text{ K} \quad (5.7)$$

eine gute Übereinstimmung von berechneten und experimentell bestimmten Henryschen Konstanten. Die Standardabweichung für  $k_{H\text{CO}_2,\text{mix}}^{(x)}$  beträgt 4,5 % bei



einer maximalen Abweichung von 12 % bei  $T = 333 \text{ K}$  und  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = 0,476 \pm 0,027$  (vgl. Abb. 5.4). Aus dem Zahlenwert für  $A^*$  (vgl. Gl. 5.7) erhält man (vgl. Gl. 5.6) einen negativen Zahlenwert für  $\nu_{\text{CO}_2}$ , was darauf hinweist, dass die Überlegungen, die der Gleichung 5.3 zu Grunde liegen, hier fraglich sind.



## 6 Zusammenfassung

Ionische Flüssigkeiten werden als Lösungsmittel für chemische Reaktionen sowie auch als Alternativen zu klassischen Lösungsmitteln diskutiert. An vielen solcher Reaktionen sind auch Gase beteiligt. Deshalb ist die Kenntnis der Gaslöslichkeit sowie des Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichts in Systemen mit ionischen Flüssigkeiten nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von technischem Interesse.

In der Literatur liegen vergleichsweise wenige quantitative Angaben für mehrkomponentige Systeme vor. Zuverlässige experimentelle Angaben zum Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewicht und zur Gaslöslichkeit in Lösungsmittelgemischen mit einer ionischen Flüssigkeit sind erforderlich für die Entwicklung und Erprobung von theoretischen Methoden zur Vorhersage solcher Phänomene.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde das Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewicht ternärer Systeme bestehend aus (Kohlendioxid + Alkohol/Wasser + ionische Flüssigkeit bzw. Ethylencarbonat) experimentell untersucht. Das Aufpressen von Kohlendioxid bei einer Temperatur nahe dessen kritischer Temperatur (304,13 K) auf eine homogene, einphasige, binäre flüssige Mischung aus einem organischen Lösungsmittel und einer hydrophoben ionischen Flüssigkeit bzw. aus Wasser und einer hydrophilen ionischen Flüssigkeit, kann zur Entmischung der zuvor homogenen Flüssigkeit in zwei koexistierende Flüssigphasen  $L_1$  und  $L_2$  (die mit einer Dampfphase  $V$  im Gleichgewicht stehen) führen. Dieses Phänomen tritt bei festgehaltener Temperatur zwischen einem unterkritischen Enddruck (bei dem die beiden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  kritisch werden) und einem oberen kritischen Enddruck (bei dem die leichtere der beiden flüssigen Phasen mit der Dampfphase  $V$  kritisch wird) auf. Das zweiphasige flüssige System kann z. B. bei chemischen Umsetzungen, aber auch bei der Aufarbeitung von Reaktionslösungen mit ionischen Flüssigkeiten von Vorteil sein, wenn z. B. die Extraktion eines Produkts in die zweite flüssige Phase zu einer Erhöhung des Umsatzes einer chemischen Reaktion führt.

Die Experimente zu den Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichten wurden mit einer schon in früheren Arbeiten (Wendland, 1994; Adrian, 1997; Freitag, 2003; Ulanova, 2007) verwendeten Phasengleichgewichtsapparatur durchgeführt. Die Apparatur arbeitet nach dem analytischen Prinzip. In einer thermostatisierten

Hochdrucksichtzelle wird das Gleichgewicht eingestellt und über zwei Probenahmekreisläufe werden Proben der beiden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  für eine gaschromatographische Analyse der leichtsiedenden Komponenten (Alkanole, Wasser, Kohlendioxid) und für eine flüssigchromatographische Analyse (HPLC) der schwersiedenden Komponenten (z. B. ionische Flüssigkeiten) entnommen. Zusätzlich wird die Dichte der flüssigen Phasen bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst bei Temperaturen zwischen 293 und 333 K und Drücken bis zu 12 MPa die Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichte von zwei organischen ternären Systemen ( $\text{CO}_2$  + Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) und ( $\text{CO}_2$  + 1-Butanol + [hmim][Tf<sub>2</sub>N]) experimentell untersucht. Dabei wurden die Druck-Temperatur-Koordinaten der kritischen Endpunktlinien sowie die Zusammensetzung der im Dreiphasengleichgewicht koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bei konstanter Temperatur und unterschiedlichen Drücken bestimmt.

An vier weiteren Systemen aus ( $\text{CO}_2$  + Wasser + IL) wurden ebenfalls experimentelle Untersuchungen bei Temperaturen zwischen 288 K und 333 K durchgeführt. Die untersuchten wässrigen Systeme zeigen alle ein sehr ähnliches Phasenverhalten. Das Druckintervall, in dem man Dreiphasengleichgewichte  $L_1L_2V$  beobachtet, ist sehr klein. Es beträgt nur ca. 0,05 MPa. Solche Systeme sind deshalb weniger für technische Anwendungen (Extraktion mit hydrophilen ionischen Flüssigkeiten) geeignet.

Bei dem weiteren wässrigen System (Kohlendioxid + Wasser + Ethylencarbonat) wurde ein deutlich komplizierteres Phasenverhalten beobachtet, in dem auch ein Vierphasengleichgewicht  $L_1L_2L_3V$  sowie vier Typen von Dreiphasengleichgewichten auftreten. Für dieses System wurden die Druck-Temperatur-Koordinaten des unteren kritischen Endpunkts sowohl des Dreiphasengleichgewichts als auch des Vierphasengleichgewichts bestimmt. Weiterhin wurde bei 313 und 333 K im Druckbereich von 6,05 bis 20,3 MPa die Zusammensetzung der im Gleichgewicht koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$  bestimmt.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Löslichkeit von Kohlendioxid in drei homogenen, einphasigen Lösungsmittelgemischen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit unterschiedlicher Zusammensetzung experimentell bestimmt. Diese Untersuchungen erfolgten mit einer nach der synthetischen Methode arbeitenden Versuchsanlage,

die schon in früheren Arbeiten (Rumpf, 1992; Xia, 1998; Jödecke, 2004; Böttger, 2009; Kumelan, 2010) verwendet wurde.

Abschließend wurde die Löslichkeit von Kohlendioxid in den untersuchten binären Lösungsmittelgemischen (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit Hilfe von Modellen der molekularen Thermodynamik abgeschätzt.

Die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten der vorliegenden Arbeit liefern die Grundlagen für die Entwicklung und Erprobung von Methoden zur Vorhersage der untersuchten Hochdruckphänomene und bilden die Basis für weitergehende experimentelle Untersuchungen von Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten.



## 7. Literaturverzeichnis

Adrian, T.: Mehrphasen-Hochdruckgleichgewichte in Gemischen aus Kohlendioxid, Wasser, einem wasserlöslichen organischen Lösungsmittel und einem Naturstoff. *Dissertation, Universität Kaiserslautern*, **1997**.

Aki, S. N. V. K., Scurto A. M., Brennecke, J. F.: Ternary Phase Behavior of Ionic Liquid (IL) - Organic - CO<sub>2</sub> Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, 45, 5574-5585.

Allen, D. T., Shonnard, D. R.: Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, **2001**.

Anderson, K., Goodrich, P., Hardacre, C., Rooney, D. W.: Heterogeneously catalyzed selective hydrogenation reactions in ionic liquids. *Green Chem.*, **2003**, 5, 448-453.

Berthod, A., Carda-Broch, S. A.: New Class of Solvents for CCC: the Room Temperature Ionic Liquids. *J. Liq. Chromatogr. & Rel. Technol.*, **2003**, 26, 1493-1508.

Berthod, A., Carda-Broch, S.: Determination of liquid-liquid partition coefficients by separation methods. *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1037, 3-14.

Berthod, A., Carda-Broch, S.: Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate in CCC. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 380, 168-177.

- Beste, Y. -A., Eggersmann, M., Schoenmackers, H.: Ionische Flüssigkeiten in der Extraktivdestillation. *Chem. Ing. Techn.*, **2004**, 76, 1407-1408.
- Bohnen, H., Herwig, J., Hoff, D., van Hal, R., Wasserscheid, P.: Preparation of Aldehyds in Ionic Liquids Solvents. *Eur. Pat. Appl.* EP 1400504, **2004**.
- Böttger, A.: Untersuchungen zu den Phasengleichgewichten der Systeme ( $\text{CO}_2$  + MDEA + PIPH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O), ( $\text{CH}_4$  + organische Lösungsmittel) und das L<sub>w</sub>-H-V-Gleichgewicht des Systems ( $\text{CH}_4$  + H<sub>2</sub>O). *Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern*, **2009**.
- Boudreau, L. C., Driver, M. S., Munson, C. L., Schinkis, W. L.: Separation of dienes from olefins using ionic liquids. US Patentanmeldung 20030125599 A1, 03.07.**2003**.
- Brunner, E., Hültenschmidt, W., Schlichthärle, G.: Fluid mixtures at high pressures IV. Isothermal phase equilibria in binary mixtures consisting of (methanol + hydrogen or nitrogen or methane or carbon monoxide or carbon dioxide). *J. Chem. Thermodynamics*, **1987**, 19, 273-291.
- Brunner, E., Maier, S., Windhaber, K.: Three high-pressure optical cells for Phase equilibrium investigation. *J. Phys. E. Sci. Instrum.*, **1984**, Vol. 17, 44-48.
- Brunner, E.: Fluid mixtures at high pressures I. Phase separations and critical phenomena of 10 binary mixtures of (a gas + methanol). *J. Chem. Thermodynamics*, **1985**, 17, 671-679.



- Byun, H.-S., Kwak, Ch.: High-Pressure Phase Behavior for Carbon Dioxide – 1-Butanol and Carbon Dioxide – 1-Octanol Systems. *Korean J. Chem. Eng.*, **2002**, *19*(6), 1007-1013.
- Commereuc, D., Forestiere, A., Hugues, F., Olivier-Bourbigou, H.: Verknüpfung von Verfahren zur Oligomerisation von Olefinen. DE Patent, DE 198 29 446 A1, **1998**.
- Edwards, T. J., Maurer, G., Newman, J., Prausnitz, J. M.: Vapor-Liquid Equilibria in Multicomponent Aqueous Solutions of Volatile Weak Electrolytes. *AIChE Journal*, **1978**, *Vol. 24*, *No. 6*, 966-976.
- 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*, **1959**, *4*: 3-12.
- Endres, F., Abbot, A., MacFarlane, D. R., (eds.): Electrodeposition in Ionic Liquids. *Wiley-VCH Verlag* **2008**.
- Freitag, J.: Hochdruck-Mehrphasengleichgewichte in Systemen aus Wasser, einem organischen Lösungsmittel und nahekritischem Ethen. *Dissertation, Universität Kaiserslautern, Cuvillier Göttingen* **2003**.
- Gmehling, J., Krummen, M.: Einsatz ionischer Flüssigkeiten als selektive Lösungsmittel für die Trennung aromatischer Kohlenwasserstoffe von nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen durch extraktive Rektifikation und Extraktion. DE Patent, DE 101 54 052 A1, 2.11.**2001**.

- Hayden, J. G., O'Connell, J. P.: A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1975**, Vol. 14 No. 3, 209-216.
- Hudleston, J., Willauer, H. D., Swatloski, R. P., Visser, A. E., Rogers, R. D.: Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid-liquid extraction. *Chem Commun*, **1998**, 1765-1766.
- Hurley, F. H., Wier, T. P. Jr.: Electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, 207 – 212.
- Jödecke, M.: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in wässrigen, salzhaltigen Lösungen mit organischen Komponenten. *Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern*, Shaker Verlag, **2004**.
- Jork, C., Seiler, M., Beste, Y.-A., Arlt, W.: Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems. *Chem. Eng. Data*, **2004**, 49, 852-857.
- Joung, S. N., Yoo, C. W., Shin, H. Y., Kim, S. Y., Yoo, K.-P., Lee, C. S., Huh, W. S.: Measurements and correlations of high-pressure VLE of binary CO<sub>2</sub>-alcohol systems (methanol, ethanol, 2-methoxyethanol and 2-ethoxyethanol). *Fluid Phase Equilib.*, **2001**, 185, 219-230.
- Kumelan, J., Pérez-Salado Kamps, Á., Tuma, D., Maurer, G.: Solubility of CO in the Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. *Fluid Phase Equilib.*, **2005**, 228-229, 207-211.

Kumelan, J., Tuma, D., Maurer, G.: Partial molar volumes of selected gases in some ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.*, **2008**, 275, 132-144.

Kumelan, J.: Experimentelle Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in ionischen Flüssigkeiten. *Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern*, **2010**.

Leu, A.-D., Chung, S. Y.-K., Robinson, D. B.: The equilibrium phase properties of (carbon dioxide + methanol). *J. Chem. Thermodynamics*, **1991**, 23, 979-985.

Maase, M.: Erstes technisches Verfahren mit ionischen Flüssigkeiten. *Chemie in unserer Zeit*, **2004**, 38, 434-435.

McHugh, M. A., Krukonis, V. J.: Supercritical extraction: Principles and practice. 2. Edition Butterworth-Heinemann, Boston, **1994**.

Olivier-Bourbigou, H., Magna, L.: Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *J. Molec. Catal. A*, **2002**, 182-183, 419-437.

Pérez-Salado Kamps, Á., Tuma, D., Xia, J., Maurer, G.: Solubility of CO<sub>2</sub> in the Ionic Liquid [bmim][PF<sub>6</sub>]. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 746-749.

Pérez-Salado Kamps, Á.: Models for the Gibbs Excess Energy of Mixed-Solvents (Chemical-Reaction and Gas-Containing) Electrolyte Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, 44, 201-225.

Pitzer, K. S.: "Thermodynamics" Third Edition McGraw-Hill, New York, **1995**.

Pitzer, K. S.: Thermodynamics of Electrolytes. I. Theoretical Basis and General Equations *J. Phys. Chem.*, **1973**, Vol. 77, No. 2, 268-277.

Risager, A., Wasserscheid, P., van Hal, R., Fehrmann, R.: Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquids-phase (SILP) Rh catalyst. *J. Catal.*, **2003**, 219, 452-455.

Rowlinson, J. S., Swinton, F. L.: Liquids and Liquids Mixtures, 3<sup>rd</sup> ed. *Butterworth London*, **1982**.

Rumpf, B., Maurer, G.: Solubility of Ammonia in Aqueous Solutions of Sodium Sulfate and Ammonium Sulfate at Temperatures from 333,15 K to 433,15 K and Pressures up to 3 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 1780-1789.

Rumpf, B.: Untersuchungen zur Löslichkeit reagierender Gase in Wasser und salzhaltigen wässrigen Lösungen. *Dissertation, Universität Kaiserslautern*, **1992**.

Schöffski, K.: Die Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Titration. *Chemie in unserer Zeit*, **2000**, 34 (3), 170 - 175.

Scurto A. M., Aki, S. N. V. K., Brennecke, J. F.: CO<sub>2</sub> as a Separation Switch for Ionic Liquid / Organic Mixtures. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 10276-10277.

Shariati, A., Gutkowski, K. Peters, J. C.: Comparison of the Phase Behavior of Some Selected Binary Systems with Ionic Liquids. *AIChE Journal*, **2005**, Vol. 51, No. 5, 1532-1540.

- Shiflett, M. B., Yokozeki, A.: Solubilities and Diffusivities of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][BF<sub>4</sub>]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2005**, *44*, 4453-4464.
- Shiflett, M. B., Yokozeki, A.: Solubility of CO<sub>2</sub> in Room Temperature Ionic Liquid [hmim][Tf<sub>2</sub>N]. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 2070-2074.
- Ulanova, T.: Untersuchungen zum Einsatz von Hochdruck-Mehrphasen-Gleichgewichten mit nahekritischen Gasen zur Abtrennung von Naturstoffen aus wässrigen Lösungen. *Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern*, **2007**.
- Van Konynenburg, P. H., Scott, R. L.: Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. *Phil. Trans. R. Soc. (Lond.), Ser. A 298 (1442)*, 495–540. **1980**.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis, J. H. Jr., Rogers, D. R.: Task- Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>: Synthesis, Characterization and Extraction Studies. *Environ. Sci. Technol.*, **2002**, *36*, 2523-2529.
- Visser, A. E., Swatloski, R. P., Reichert, W. M., Mayton R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis, J. H. Jr., Rogers, D. R.: Task- specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chem Commun.*, **2001**, 135-136.
- Wagner, W., Overhoff, U.: ThermoFluids, *CD-ROM*, Springer, **2006**.

Walden, P.: Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Russian Acad. Sci.*, **1914**, 405-422.

Wasserscheid, P., Keim, W.: Ionische Flüssigkeiten – neue Lösungen für die Übergangmetallkatalyse. *Angew Chem.*, **2000**, 111, 3926-3945.

Wasserscheid, P., Welton, T.: Ionic Liquids in Synthesis. *Wiley-VCH Verlag* **2008**

Wendland, M.: Mehrphasen-Hochdruck-Gleichgewichte in ternären Mischungen aus Wasser, einem organischen Lösungsmittel und Kohlendioxid. *Dissertation, Universität Kaiserslautern*, **1994**.

Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wolson, R. A., Hussey, C. L.: Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis. *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1263-1264.

Xia, J.: Untersuchungen zur Löslichkeit von Gasen in salzhaltigen, wässrigen Lösungen. *Dissertation, Universität Kaiserslautern*, **1998**.

Zhang, Z., Wu, W., Liu, Z., Han, B., Gao, H., Jiang, T.: A study of tri-phasic behavior of ionic liquid- CO<sub>2</sub> systems at elevated pressures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 2352-2357.

Ziegler, J. W., Dorsey, J. G.: Estimation of Liquid-Vapor Critical Loci of CO<sub>2</sub>-Solvent Mixtures Using a Peak-Shape Method. *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 135-136.

## Anhang

### A.1 Eingesetzte Chemikalien

| Chemikalie  | Reinheit      | Hersteller  | $M$ ( $g\ mol^{-1}$ ) |
|---|---------------|---|-----------------------|
| Wasser  | -             | Merck KGaA, Darmstadt                                     | 18,02                 |
| Acetonitril p.A.  | ≥ 99,5% (GC)  | Merck KGaA, Darmstadt                                     | 41,05                 |
| Methanol p.A  | ≥ 99,8% (GC)  | Merck KGaA, Darmstadt                                     | 32,04                 |
| 1-Butanol p.A   | ≥ 99,8% (GC)  | Merck KGaA, Darmstadt                                     | 74,12                 |
| 1-Propanol p.A  | ≥ 99,8% (GC)  | Merck KGaA, Darmstadt                                     | 60,10                 |
| [bmim][PF <sub>6</sub> ]                                | ≥ 99%         | Iolitec GmbH, Heilbronn                                   | 284,18                |
| [hmim][Tf <sub>2</sub> N]                               | ≥ 99%         | Iolitec GmbH, Heilbronn                                   | 447,42                |
| [mim][Cl]   | 96 %          | BASF SE, Ludwigshafen                                     | 118,56                |
| [mim][HSO <sub>3</sub> ]                                | 96 %          | BASF SE, Ludwigshafen                                     | 164,17                |
| [bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ]                | ≥ 98,0%       | Merck KGaA, Darmstadt                                     | 250,32                |
| [ehmpy][C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] | ≥ 99%         | Merck KGaA, Darmstadt                                     | 263,31                |
| Ethylencarbonat   | 99+ %         | Acrôs Organics Inc., Geel, Belgien                        | 88,06                 |
| Kohlendioxid  | > 99,95 Vol % | TV Kohlensäure Technik und<br>Vertrieb GmbH, Ludwigshafen | 44,01                 |

### A.2 Entgasung und Trocknung der ionischen Flüssigkeiten

Die für die Messungen verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurden unter Vakuum entgast und entwässert. Die ionische Flüssigkeit wurde dazu in einer Bürette in einem Ultraschallbad auf ca. 60 °C erwärmt und die Bürette über 24 Stunden mit einer Vakuumpumpe (Typ 2005, Fa. Alcatel, Wertheim) evakuiert. Danach wurde der Wassergehalt in der ionischen Flüssigkeit durch Karl-Fischer-Titration bestimmt.

### A.3 Karl-Fischer-Titration

Die Karl-Fischer-Titration zur Wasserbestimmung beruht auf einer von Bunsen gefundenen Reaktion, bei der Jod mit Schwefeldioxid und Wasser zu Jodwasserstoff und Schwefelsäure umgesetzt wird (Schöffski, 2000):



Eine genau bekannte Menge einer in einem Lösungsmittel gelöste Probe der ionischen Flüssigkeit wird dabei mit einer standardisierten Flüssigkeit (Titrant = Hydranal<sup>®</sup> - Composite 5 K, Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze) titriert. Der Titrant besteht aus Methanol als Lösungsmittel, worin Jod, Schwefeldioxid und eine Base gelöst sind. Bei der eigentlichen Karl-Fischer-Titration wird der Titrant in kleinen Schritten zudosiert und gleichzeitig die Leitfähigkeit der Lösung gemessen. Wenn das gesamte Wasser verbraucht ist, ändert sich die Leitfähigkeit durch die Anwesenheit freien Jods. Aus der Menge des zugegebenen Titranten wird der Wassergehalt der Probe bestimmt.

| Ionische Flüssigkeit      | Wassergehalt in Massenprozent |
|---------------------------|-------------------------------|
| [bmim][PF <sub>6</sub> ]  | 0,018                         |
| [hmim][Tf <sub>2</sub> N] | 0,023                         |

### A.4. Fehlerrechnung

#### A.4.1 Fehlerrechnung bei direkten Messungen

Als direkte Messungen bezeichnet man Messungen, deren Messergebnisse durch unmittelbares Ablesen eines mit dem zu untersuchten Medium direkt verbundenen Messgeräts gewonnen werden. Die hierbei auftretenden Fehler sind als sogenannte direkte Fehler bezeichnet. Führt man eine direkte Messung mehrfach aus, so erhält man in diesem Fall das arithmetische Mittel:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (A.2)$$

$N$  ist die Anzahl der Messungen, und  $\bar{x}$  das arithmetische Mittel.



### A.4.2 Standardabweichung

Bei einer endlichen Anzahl  $N$  von Messungen lässt sich aus den Schwankungen der Messwerte  $x_i$  ein bestmöglicher Schätzwert  $s$  (Streuung) für die Standardabweichung  $\sigma$  mit Hilfe folgender Formel ermitteln:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (\text{A.3})$$

Häufig wird die Streuung  $s$  als mittlerer Fehler der Einzelmessung bezeichnet.

### A.4.2 Methode der partiellen Differentiation

In vielen Fällen ist die gesuchte Größe nicht direkt messbar, sondern muss mit Hilfe von zugänglichen Größen indirekt bestimmt werden.

Sei  $Q$  die im Experiment zu bestimmende Größe,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  usw. die unmittelbar gemessenen Größen, die alle mit einem Fehler behaftet sind ( $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ , usw.), so gilt:

$$Q = f(x, y, z, \dots) \quad (\text{A.4})$$

Sind die Messgrößen  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , usw. unabhängig voneinander mit zufälligen Messabweichungen  $\Delta x$ ,  $\Delta y$ ,  $\Delta z$ , usw., so ergibt sich die wahrscheinlichere Messunsicherheit  $\Delta Q$  aus der sogenannten quadratischen Addition (Gaußsches Fehlerfortpflanzungsgesetz).

$$\Delta Q = \sqrt{\left(\frac{\partial Q}{\partial x} \Delta x\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial y} \Delta y\right)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial z} \Delta z\right)^2 + \dots} \quad (\text{A.5})$$

In den meisten Fällen kann man sich die Bildung des partiellen Differentialquotienten ersparen, da sich die Gleichung (A.5) für bestimmte Arten von Funktionen vereinfachen lässt.

## B. Messwerte der untersuchten Stoffsysteme

**Tabelle B.1:**  $L_1$ - $L_2$ -V-Dreiphasengleichgewicht des Systems ( $\text{CO}_2$  + Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]). Experimentelle Ergebnisse für die Zusammensetzung und die Dichte der koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$ .

| $p$<br>MPa                 | $x_{\text{CO}_2}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $x_{\text{MeOH}}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $\rho$<br>(kg dm <sup>-3</sup> ) | $x_{\text{CO}_2}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $x_{\text{MeOH}}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $\rho$<br>(kg dm <sup>-3</sup> ) |
|----------------------------|---|---|--|----------------------------------|---|---|--|----------------------------------|
|                            |   |   |  |                                  |   |   |  |                                  |
| <i>Phase L<sub>1</sub></i> |   |   |  |                                  |   |   |  |                                  |
| 4,182                      | 0,3272 ± 0,0049                               | 0,5288 ± 0,0056                               | 0,1439 ± 0,0058  | 1,075 ± 0,001                    | 0,3603 ± 0,0036                               | 0,6037 ± 0,0208                               | 0,03600 ± 0,00020  | 1,008 ± 0,001                    |
| 4,364                      | 0,3414 ± 0,0098                               | 0,4918 ± 0,0075                               | 0,1668 ± 0,0052  | 1,107 ± 0,001                    | 0,3760 ± 0,0055                               | 0,5918 ± 0,0216                               | 0,03220 ± 0,00029  | 0,938 ± 0,001                    |
| 4,439                      | 0,3452 ± 0,0045                               | 0,4730 ± 0,0038                               | 0,1819 ± 0,0033  | 1,118 ± 0,001                    | 0,3816 ± 0,0025                               | 0,5868 ± 0,0213                               | 0,03165 ± 0,00013  | 0,927 ± 0,001                    |
| 4,503                      | 0,3486 ± 0,0043                               | 0,4558 ± 0,0045                               | 0,1956 ± 0,0044  | 1,123 ± 0,001                    | 0,4160 ± 0,0019                               | 0,5600 ± 0,0220                               | 0,02404 ± 0,00008  | 0,915 ± 0,020                    |
| 4,637                      | 0,3600 ± 0,0044                               | 0,4360 ± 0,0032                               | 0,2040 ± 0,0026  | 1,136 ± 0,001                    | 0,4306 ± 0,0033                               | 0,5492 ± 0,0225                               | 0,02020 ± 0,00011  | 0,899 ± 0,001                    |
| 4,724                      | 0,3697 ± 0,0176                               | 0,4114 ± 0,0190                               | 0,2189 ± 0,0176  | 1,153 ± 0,001                    | 0,4412 ± 0,0054                               | 0,5447 ± 0,0233                               | 0,01412 ± 0,00014  | 0,895 ± 0,001                    |
| 4,893                      | 0,3841 ± 0,0089                               | 0,3874 ± 0,0082                               | 0,2285 ± 0,0070  | 1,168 ± 0,001                    | 0,4905 ± 0,0005                               | 0,4991 ± 0,0231                               | 0,01038 ± 0,00001  | 0,887 ± 0,001                    |
| 4,935                      | 0,3874 ± 0,0097                               | 0,3797 ± 0,0066                               | 0,2329 ± 0,0051  | 1,171 ± 0,001                    | 0,5037 ± 0,0016                               | 0,4865 ± 0,0232                               | 0,00981 ± 0,00003  | 0,886 ± 0,002                    |
| 4,957                      | 0,3936 ± 0,0100                               | 0,3680 ± 0,0072                               | 0,2384 ± 0,0052  | 1,176 ± 0,001                    | 0,5185 ± 0,0050                               | 0,4736 ± 0,0237                               | 0,00790 ± 0,00008  | 0,881 ± 0,001                    |
| 5,055                      | 0,3990 ± 0,0216                               | 0,3606 ± 0,0183                               | 0,2404 ± 0,0126  | 1,181 ± 0,001                    | 0,5400 ± 0,0042                               | 0,4544 ± 0,0235                               | 0,00557 ± 0,00005  | 0,873 ± 0,003                    |
| 5,122                      | 0,4070 ± 0,0143                               | 0,3523 ± 0,0116                               | 0,2407 ± 0,0069  | 1,188 ± 0,001                    | 0,5891 ± 0,0071                               | 0,4076 ± 0,0237                               | 0,00328 ± 0,00006  | 0,872 ± 0,001                    |
| 5,440                      | 0,4071 ± 0,0081                               | 0,3523 ± 0,0060                               | 0,2406 ± 0,0032  | 1,258 ± 0,001                    | 0,8071 ± 0,0059                               | 0,1915 ± 0,0157                               | 0,00137 ± 0,00004  | 0,863 ± 0,004                    |
| <i>Phase L<sub>2</sub></i> |   |   |  |                                  |   |   |  |                                  |

$T/K = 313,15 \pm 0,08$ 

| Phase $L_1$ |                 | Phase $L_2$     |                 |               |                 |                 |                   |               |
|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|---------------|
| 7,035       | 0,4022 ± 0,0046 | 0,4788 ± 0,0048 | 0,1190 ± 0,0059 | 1,053 ± 0,002 | 0,4452 ± 0,0040 | 0,5248 ± 0,0224 | 0,02997 ± 0,00021 | 1,003 ± 0,001 |
| 7,035       | 0,4022 ± 0,0046 | 0,4788 ± 0,0048 | 0,1190 ± 0,0059 | 1,053 ± 0,002 | 0,4452 ± 0,0040 | 0,5248 ± 0,0224 | 0,02997 ± 0,00021 | 1,003 ± 0,001 |
| 7,241       | 0,4089 ± 0,0092 | 0,4423 ± 0,0063 | 0,1488 ± 0,0024 | 1,085 ± 0,001 | 0,5028 ± 0,0077 | 0,4788 ± 0,0239 | 0,01844 ± 0,00028 | 0,978 ± 0,001 |
| 7,433       | 0,4148 ± 0,0021 | 0,4309 ± 0,0016 | 0,1542 ± 0,0014 | 1,105 ± 0,001 | 0,5265 ± 0,0013 | 0,4605 ± 0,0229 | 0,01304 ± 0,00004 | 0,975 ± 0,001 |
| 7,541       | 0,4165 ± 0,0055 | 0,4254 ± 0,0043 | 0,1581 ± 0,0041 | 1,115 ± 0,001 | 0,5591 ± 0,0069 | 0,4328 ± 0,0238 | 0,00810 ± 0,00013 | 0,968 ± 0,001 |
| 7,632       | 0,4178 ± 0,0023 | 0,4098 ± 0,0020 | 0,1723 ± 0,0021 | 1,124 ± 0,001 | 0,5778 ± 0,0010 | 0,4149 ± 0,0226 | 0,00726 ± 0,00002 | 0,968 ± 0,001 |
| 7,731       | 0,4222 ± 0,0046 | 0,4013 ± 0,0035 | 0,1765 ± 0,0036 | 1,128 ± 0,001 | 0,6042 ± 0,0040 | 0,3905 ± 0,0226 | 0,00695 ± 0,00007 | 0,958 ± 0,003 |
| 7,848       | 0,4231 ± 0,0041 | 0,3939 ± 0,0035 | 0,1830 ± 0,0038 | 1,135 ± 0,001 | 0,6642 ± 0,0031 | 0,3301 ± 0,0209 | 0,00568 ± 0,00005 | 0,943 ± 0,002 |
| 7,868       | 0,4312 ± 0,0130 | 0,3827 ± 0,0075 | 0,1861 ± 0,0054 | 1,142 ± 0,002 | 0,6758 ± 0,0052 | 0,3186 ± 0,0209 | 0,00560 ± 0,00009 | 0,937 ± 0,001 |
| 7,976       | 0,4406 ± 0,0090 | 0,3465 ± 0,0065 | 0,2129 ± 0,0058 | 1,159 ± 0,001 | 0,8571 ± 0,0026 | 0,1404 ± 0,0116 | 0,00252 ± 0,00005 | 0,925 ± 0,002 |

 $T/K = 333,15 \pm 0,08$ 

|        |                 |                 |                 |               |                 |                 |                   |               |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|-----------------|-----------------|-------------------|---------------|
| 10,342 | 0,3913 ± 0,0013 | 0,5000 ± 0,0013 | 0,1087 ± 0,0015 | 0,962 ± 0,002 | 0,4744 ± 0,0029 | 0,4816 ± 0,0217 | 0,04395 ± 0,00023 | 0,945 ± 0,003 |
| 10,369 | 0,3882 ± 0,0021 | 0,4954 ± 0,0025 | 0,1164 ± 0,0032 | 0,988 ± 0,002 | 0,4850 ± 0,0030 | 0,4729 ± 0,0218 | 0,04210 ± 0,00023 | 0,935 ± 0,003 |
| 10,611 | 0,3878 ± 0,0016 | 0,4895 ± 0,0015 | 0,1227 ± 0,0014 | 1,014 ± 0,002 | 0,5481 ± 0,0044 | 0,4389 ± 0,0231 | 0,01300 ± 0,00013 | 0,927 ± 0,002 |
| 10,680 | 0,3872 ± 0,0027 | 0,4871 ± 0,0022 | 0,1257 ± 0,0015 | 1,014 ± 0,002 | 0,5499 ± 0,0040 | 0,4371 ± 0,0230 | 0,01304 ± 0,00012 | 0,921 ± 0,002 |
| 10,763 | 0,3838 ± 0,0026 | 0,4771 ± 0,0030 | 0,1391 ± 0,0038 | 1,025 ± 0,002 | 0,5787 ± 0,0045 | 0,4136 ± 0,0230 | 0,00770 ± 0,00008 | 0,915 ± 0,003 |
| 10,901 | 0,3833 ± 0,0039 | 0,4693 ± 0,0046 | 0,1474 ± 0,0058 | 1,024 ± 0,002 | 0,6257 ± 0,0032 | 0,3695 ± 0,0220 | 0,00475 ± 0,00004 | 0,911 ± 0,002 |
| 11,004 | 0,3777 ± 0,0024 | 0,4603 ± 0,0025 | 0,1620 ± 0,0027 | 1,034 ± 0,003 | 0,6329 ± 0,0030 | 0,3629 ± 0,0219 | 0,00418 ± 0,00003 | 0,908 ± 0,007 |
| 11,033 | 0,3793 ± 0,0024 | 0,4583 ± 0,0027 | 0,1624 ± 0,0032 | 1,041 ± 0,002 | 0,6411 ± 0,0016 | 0,3553 ± 0,0215 | 0,00359 ± 0,00002 | 0,903 ± 0,005 |
| 11,128 | 0,3746 ± 0,0033 | 0,4564 ± 0,0040 | 0,1690 ± 0,0046 | 1,041 ± 0,002 | 0,6527 ± 0,0022 | 0,3444 ± 0,0213 | 0,00290 ± 0,00002 | 0,889 ± 0,003 |

**Tabelle B.2:**  $L_1L_2V$ -Dreiphasengleichgewicht des Systems ( $\text{CO}_2 + 1\text{-Butanol} + [\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ). Experimentelle Ergebnisse für die Zusammensetzung und die Dichte der koexistierenden flüssigen Phasen  $L_1$  und  $L_2$ .

| $\rho$<br>MPa                    | $x_{\text{CO}_2}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $x_{1\text{-BuOH}}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $x_{[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $\rho$<br>(kg dm <sup>-3</sup> ) | $x_{\text{CO}_2}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $x_{1\text{-BuOH}}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $x_{[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]}$<br>(mol mol <sup>-1</sup> ) | $\rho$<br>(kg dm <sup>-3</sup> ) |
|----------------------------------|---|---|--|----------------------------------|---|---|--|----------------------------------|
| $T / \text{K} = 293,15 \pm 0,08$ |   |   |  |                                  |   |   |  |                                  |
| <i>Phase <math>L_1</math></i>    |   |   |  |                                  | <i>Phase <math>L_2</math></i>                 |   |  |                                  |
| 5,383                            | 0,7500 ± 0,0161                               | 0,1709 ± 0,0066                                 | 0,0791 ± 0,0034  | 1,120 ± 0,001                    | 0,7012 ± 0,0131                               | 0,2978 ± 0,0087                                 | 0,00095 ± 0,00003  | 0,985 ± 0,001                    |
| 5,473                            | 0,7783 ± 0,0266                               | 0,1381 ± 0,0069                                 | 0,0836 ± 0,0047  | 1,142 ± 0,002                    | 0,7302 ± 0,0055                               | 0,2697 ± 0,0054                                 | 0,00015 ± 0,00001  | 0,954 ± 0,001                    |
| 5,494                            | 0,7943 ± 0,0298                               | 0,1201 ± 0,0176                                 | 0,0856 ± 0,0123  | 1,147 ± 0,001                    | 0,7419 ± 0,0037                               | 0,2580 ± 0,0037                                 | 0,00012 ± 0,00001  | 0,933 ± 0,001                    |
| 5,552                            | 0,8311 ± 0,0054                               | 0,0825 ± 0,0018                                 | 0,0864 ± 0,0020  | 1,159 ± 0,001                    | 0,7807 ± 0,0057                               | 0,2192 ± 0,0057                                 | 0,00010 ± 0,00001  | 0,922 ± 0,003                    |
| 5,601                            | 0,8524 ± 0,0416                               | 0,0593 ± 0,0018                                 | 0,0883 ± 0,0035  | 1,180 ± 0,001                    | 0,8848 ± 0,0062                               | 0,1151 ± 0,0062                                 | 0,00005 ± 0,00001  | 0,915 ± 0,014                    |
| $T / \text{K} = 313,15 \pm 0,08$ |   |   |  |                                  |   |   |  |                                  |
| 8,049                            | 0,7556 ± 0,0029                               | 0,1939 ± 0,0023                                 | 0,0505 ± 0,0008  | 1,013 ± 0,001                    | 0,7706 ± 0,0225                               | 0,2282 ± 0,0081                                 | 0,00122 ± 0,00005  | 0,940 ± 0,001                    |
| 8,072                            | 0,7650 ± 0,0106                               | 0,1785 ± 0,0011                                 | 0,0565 ± 0,0016  | 1,035 ± 0,001                    | 0,7983 ± 0,0097                               | 0,2007 ± 0,0022                                 | 0,00096 ± 0,00002  | 0,926 ± 0,001                    |
| 8,127                            | 0,7711 ± 0,0158                               | 0,1718 ± 0,0036                                 | 0,0571 ± 0,0024  | 1,047 ± 0,001                    | 0,8037 ± 0,0257                               | 0,1954 ± 0,0052                                 | 0,00086 ± 0,00004  | 0,912 ± 0,004                    |
| 8,183                            | 0,7940 ± 0,0030                               | 0,1394 ± 0,0013                                 | 0,0666 ± 0,0009  | 1,071 ± 0,001                    | 0,8376 ± 0,0053                               | 0,1620 ± 0,0035                                 | 0,00036 ± 0,00001  | 0,891 ± 0,001                    |
| 8,229                            | 0,8090 ± 0,0041                               | 0,1218 ± 0,0021                                 | 0,0692 ± 0,0014  | 1,080 ± 0,001                    | 0,8603 ± 0,0034                               | 0,1393 ± 0,0023                                 | 0,00033 ± 0,00001  | 0,864 ± 0,002                    |
| $T / \text{K} = 333,15 \pm 0,08$ |   |   |  |                                  |   |   |  |                                  |
| 11,269                           | 0,6389 ± 0,0075                               | 0,3095 ± 0,0057                                 | 0,0517 ± 0,0014  | 0,868 ± 0,002                    | 0,7000 ± 0,0430                               | 0,2942 ± 0,0026                                 | 0,00583 ± 0,00007  | 0,813 ± 0,003                    |
| 11,278                           | 0,6391 ± 0,0063                               | 0,3035 ± 0,0029                                 | 0,0574 ± 0,0013  | 0,889 ± 0,002                    | 0,7256 ± 0,0354                               | 0,2716 ± 0,0013                                 | 0,00276 ± 0,00003  | 0,806 ± 0,004                    |
| 11,284                           | 0,6396 ± 0,0040                               | 0,3017 ± 0,0033                                 | 0,0586 ± 0,0008  | 0,894 ± 0,002                    | 0,7312 ± 0,0305                               | 0,2663 ± 0,0008                                 | 0,00253 ± 0,00006  | 0,801 ± 0,002                    |
| 11,297                           | 0,6411 ± 0,0032                               | 0,2969 ± 0,0028                                 | 0,0619 ± 0,0008  | 0,900 ± 0,002                    | 0,7328 ± 0,0326                               | 0,2655 ± 0,0026                                 | 0,00174 ± 0,00003  | 0,791 ± 0,003                    |
| 11,343                           | 0,6426 ± 0,0041                               | 0,2935 ± 0,0032                                 | 0,0639 ± 0,0009  | 0,920 ± 0,002                    | 0,7492 ± 0,0310                               | 0,2498 ± 0,0012                                 | 0,00100 ± 0,00004  | 0,790 ± 0,002                    |



### C. Ebulliometrische Untersuchungen des binären Systems (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>])

**Tabelle C.1:** Ergebnisse der ebulliometrischen Untersuchungen für die Siedelinie des binären Systems (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>])

| $T / K$                   | $X_{[bmim][PF_6]}$ | $f_{MeOH} / MPa$ | $p_{MeOH}^S / MPa$ | $\gamma_{MeOH}$ |
|---------------------------|--------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| $\rho = 350 \text{ mbar}$ |                    |                  |                    |                 |
| 312,84                    | 0                  | 0,03423          | 0,03500            | 0,9780          |
| 313,07                    | 0,0328 ± 0,0013    | 0,03424          | 0,03539            | 1,0004          |
| 313,21                    | 0,0396 ± 0,0010    | 0,03424          | 0,03562            | 1,0011          |
| 313,35                    | 0,0469 ± 0,0003    | 0,03425          | 0,03585            | 1,0022          |
| 313,48                    | 0,0527 ± 0,0006    | 0,03425          | 0,03607            | 1,0024          |
| 313,58                    | 0,0644 ± 0,0003    | 0,03425          | 0,03624            | 1,0104          |
| 313,70                    | 0,0816 ± 0,0004    | 0,03426          | 0,03644            | 1,0237          |
| 313,81                    | 0,0950 ± 0,0011    | 0,03426          | 0,03662            | 1,0337          |
| 313,89                    | 0,1060 ± 0,0011    | 0,03426          | 0,03676            | 1,0426          |
| 314,11                    | 0,1306 ± 0,0012    | 0,03427          | 0,03714            | 1,0614          |
| 314,17                    | 0,1431 ± 0,0011    | 0,03427          | 0,03724            | 1,0741          |
| 314,33                    | 0,1598 ± 0,0017    | 0,03428          | 0,03752            | 1,0875          |
| $\rho = 500 \text{ mbar}$ |                    |                  |                    |                 |
| 320,69                    | 0                  | 0,04869          | 0,05000            | 0,9737          |
| 320,84                    | 0,0324 ± 0,0004    | 0,04870          | 0,05032            | 1,0001          |
| 320,87                    | 0,0432 ± 0,0004    | 0,04870          | 0,05040            | 1,0099          |
| 321,00                    | 0,0583 ± 0,0003    | 0,04870          | 0,05069            | 1,0203          |
| 321,10                    | 0,0693 ± 0,0004    | 0,04871          | 0,05091            | 1,0280          |
| 321,17                    | 0,0775 ± 0,0008    | 0,04871          | 0,05107            | 1,0340          |
| 321,28                    | 0,0889 ± 0,0004    | 0,04872          | 0,05132            | 1,0420          |
| 321,36                    | 0,1021 ± 0,0007    | 0,04872          | 0,05150            | 1,0537          |
| 321,45                    | 0,1134 ± 0,0008    | 0,04873          | 0,05170            | 1,0631          |
| 321,67                    | 0,1409 ± 0,0007    | 0,04874          | 0,05220            | 1,0868          |
| 321,78                    | 0,1593 ± 0,0006    | 0,04874          | 0,05245            | 1,1053          |
| 321,96                    | 0,1847 ± 0,0009    | 0,04875          | 0,05287            | 1,1311          |

| $p = 600 \text{ mbar}$ |                     |         |         |        |
|------------------------|---------------------|---------|---------|--------|
| 324,88                 | 0                   | 0,05828 | 0,06000 | 0,9713 |
| 325,01                 | $0,0349 \pm 0,0004$ | 0,05828 | 0,06034 | 1,0009 |
| 325,21                 | $0,0431 \pm 0,0008$ | 0,05830 | 0,06085 | 1,0011 |
| 325,35                 | $0,0602 \pm 0,0004$ | 0,05831 | 0,06122 | 1,0134 |
| 325,45                 | $0,0707 \pm 0,0004$ | 0,05831 | 0,06148 | 1,0206 |
| 325,56                 | $0,0842 \pm 0,0004$ | 0,05832 | 0,06177 | 1,0309 |
| 325,64                 | $0,0986 \pm 0,0009$ | 0,05832 | 0,06198 | 1,0439 |
| 325,79                 | $0,1195 \pm 0,0007$ | 0,05833 | 0,06238 | 1,0620 |
| 325,87                 | $0,1370 \pm 0,0008$ | 0,05834 | 0,06259 | 1,0800 |
| 325,96                 | $0,1516 \pm 0,0010$ | 0,05834 | 0,06283 | 1,0945 |
| 326,13                 | $0,1741 \pm 0,0006$ | 0,05835 | 0,06329 | 1,1164 |
| 326,2                  | $0,1899 \pm 0,0010$ | 0,05836 | 0,06348 | 1,1349 |
| $p = 700 \text{ mbar}$ |                     |         |         |        |
| 328,52                 |                     | 0,06783 | 0,07000 | 0,9690 |
| 329,82                 | $0,2102 \pm 0,0014$ | 0,06793 | 0,07390 | 1,1638 |
| 329,71                 | $0,1924 \pm 0,0024$ | 0,06792 | 0,07356 | 1,1432 |
| 329,51                 | $0,1726 \pm 0,0010$ | 0,06790 | 0,07296 | 1,1249 |
| 329,39                 | $0,1546 \pm 0,0009$ | 0,06789 | 0,07259 | 1,1064 |
| 329,33                 | $0,1466 \pm 0,0009$ | 0,06789 | 0,07241 | 1,0986 |
| 329,18                 | $0,1267 \pm 0,0009$ | 0,06788 | 0,07196 | 1,0802 |
| 329,17                 | $0,1250 \pm 0,0008$ | 0,06788 | 0,07193 | 1,0785 |
| 329,12                 | $0,1157 \pm 0,0004$ | 0,06787 | 0,07178 | 1,0693 |
| 329,04                 | $0,1082 \pm 0,0006$ | 0,06787 | 0,07154 | 1,0638 |
| 328,96                 | $0,0956 \pm 0,0006$ | 0,06786 | 0,07130 | 1,0523 |
| 328,79                 | $0,0736 \pm 0,0006$ | 0,06785 | 0,07080 | 1,0345 |
| $p = 800 \text{ mbar}$ |                     |         |         |        |
| 331,75                 |                     | 0,07734 | 0,08000 | 0,9668 |
| 331,91                 | $0,0404 \pm 0,0005$ | 0,07736 | 0,08054 | 1,0009 |
| 332,00                 | $0,0452 \pm 0,0006$ | 0,07737 | 0,08085 | 1,0023 |
| 332,10                 | $0,0522 \pm 0,0004$ | 0,07738 | 0,08115 | 1,0059 |
| 332,22                 | $0,0681 \pm 0,0006$ | 0,07739 | 0,08157 | 1,0181 |
| 332,29                 | $0,0789 \pm 0,0011$ | 0,07739 | 0,08179 | 1,0273 |
| 332,39                 | $0,1137 \pm 0,0005$ | 0,07740 | 0,08214 | 1,0632 |
| 332,47                 | $0,1208 \pm 0,0005$ | 0,07741 | 0,08240 | 1,0685 |
| 332,61                 | $0,1359 \pm 0,0009$ | 0,07742 | 0,08288 | 1,0811 |
| 332,73                 | $0,1677 \pm 0,0012$ | 0,07743 | 0,08329 | 1,1171 |
| 332,90                 | $0,1984 \pm 0,0019$ | 0,07745 | 0,08386 | 1,1521 |
| 333,18                 | $0,2176 \pm 0,0018$ | 0,07747 | 0,08483 | 1,1673 |

---

$p = 1000 \text{ mbar}$

---

|        |                     |         |         |        |
|--------|---------------------|---------|---------|--------|
| 337,30 |                     | 0,09628 | 0,10000 | 0,9628 |
| 337,37 | $0,0398 \pm 0,0005$ | 0,09629 | 0,10027 | 1,0001 |
| 337,53 | $0,0458 \pm 0,0005$ | 0,09631 | 0,10092 | 1,0002 |
| 337,58 | $0,0476 \pm 0,0004$ | 0,09632 | 0,10112 | 1,0002 |
| 337,65 | $0,0565 \pm 0,0004$ | 0,09633 | 0,10141 | 1,0068 |
| 337,76 | $0,0702 \pm 0,0003$ | 0,09634 | 0,10184 | 1,0174 |
| 337,87 | $0,0816 \pm 0,0005$ | 0,09635 | 0,10226 | 1,0259 |
| 338,10 | $0,1095 \pm 0,0005$ | 0,09638 | 0,10320 | 1,0488 |
| 338,21 | $0,1338 \pm 0,0006$ | 0,09639 | 0,10367 | 1,0735 |
| 338,34 | $0,1479 \pm 0,0007$ | 0,09641 | 0,10417 | 1,0861 |
| 338,47 | $0,1769 \pm 0,0020$ | 0,09642 | 0,10472 | 1,1186 |
| 339,20 | $0,2307 \pm 0,0028$ | 0,09650 | 0,10773 | 1,1644 |

---

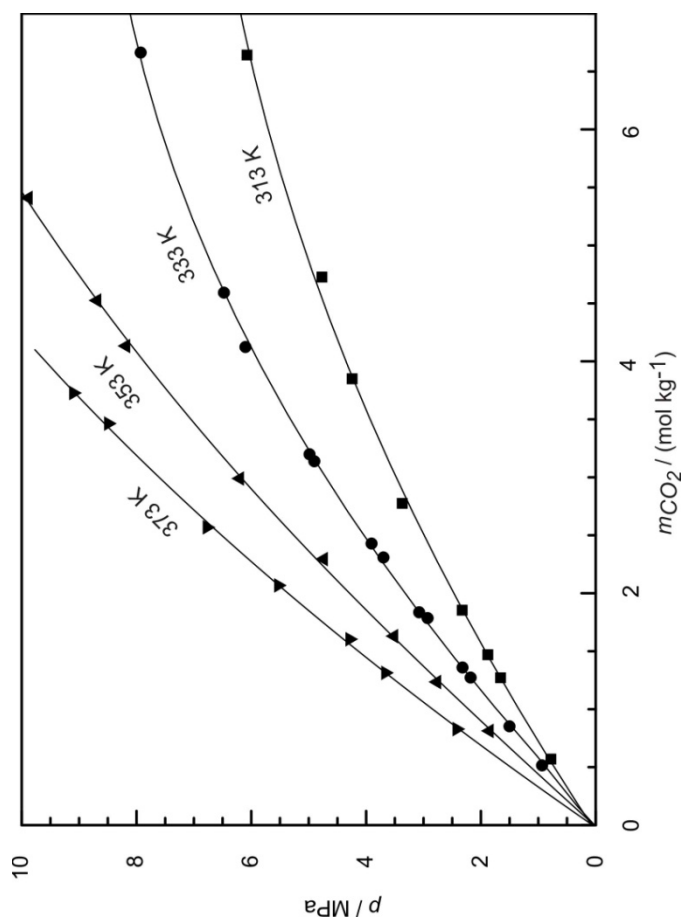


## D. Untersuchungen zur Löslichkeit von Kohlendioxid in binären Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>])

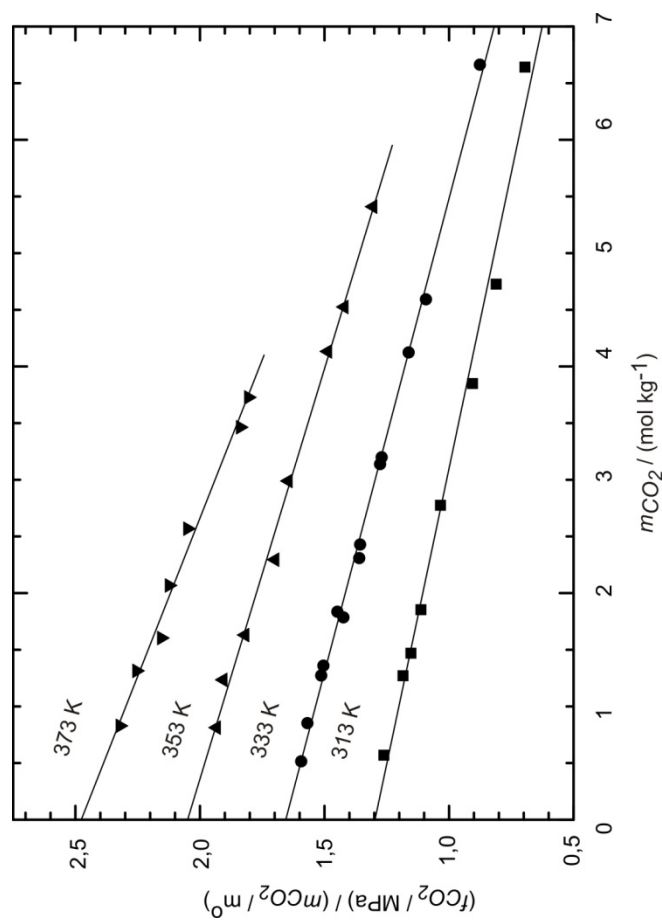
**Tabelle D.1:** Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,221 \pm 0,006)$ .

| $T / K$ | $p$<br>(MPa)  | $m_{CO_2}$<br>(mol kg <sup>-1</sup> ) | $\tilde{m}_{LM}$<br>(g) | $y_{CO_2}$ | $f_{CO_2}$<br>(MPa) | $V / \tilde{m}_{LM}$<br>(cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ) |
|---------|---------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|---------------------|---|
| 313,15  | 0,779 ± 0,012 | 0,570 ± 0,004                         | 34,94 ± 0,04            | 0,9538     | 0,719               | 871 ± 3   |
| ± 0,08  | 1,657 ± 0,012 | 1,271 ± 0,006                         | 33,01 ± 0,03            | 0,9750     | 1,506               | 921 ± 3   |
|         | 1,879 ± 0,012 | 1,470 ± 0,007                         | 32,73 ± 0,03            | 0,9771     | 1,695               | 929 ± 3   |
|         | 2,325 ± 0,014 | 1,854 ± 0,008                         | 31,93 ± 0,03            | 0,9801     | 2,063               | 953 ± 3   |
|         | 3,370 ± 0,016 | 2,775 ± 0,007                         | 30,22 ± 0,03            | 0,9838     | 2,870               | 1007 ± 3  |
|         | 4,243 ± 0,018 | 3,850 ± 0,008                         | 28,12 ± 0,03            | 0,9851     | 3,486               | 1082 ± 3  |
|         | 4,769 ± 0,020 | 4,727 ± 0,009                         | 26,43 ± 0,03            | 0,9855     | 3,832               | 1151 ± 3  |
|         | 6,074 ± 0,021 | 6,642 ± 0,011                         | 23,82 ± 0,02            | 0,9859     | 4,617               | 1277 ± 4  |
| 333,15  | 0,934 ± 0,012 | 0,516 ± 0,004                         | 32,97 ± 0,03            | 0,9076     | 0,823               | 924 ± 3   |
| ± 0,08  | 1,502 ± 0,012 | 0,853 ± 0,005                         | 32,43 ± 0,03            | 0,9378     | 1,338               | 939 ± 3   |
|         | 2,178 ± 0,014 | 1,273 ± 0,006                         | 31,65 ± 0,03            | 0,9528     | 1,926               | 962 ± 3   |
|         | 2,320 ± 0,014 | 1,360 ± 0,006                         | 31,58 ± 0,03            | 0,9548     | 2,046               | 964 ± 3   |
|         | 2,927 ± 0,015 | 1,786 ± 0,008                         | 30,27 ± 0,03            | 0,9610     | 2,543               | 1006 ± 3  |
|         | 3,074 ± 0,016 | 1,836 ± 0,008                         | 30,19 ± 0,03            | 0,9621     | 2,660               | 1009 ± 3  |
|         | 3,697 ± 0,016 | 2,309 ± 0,009                         | 29,65 ± 0,03            | 0,9656     | 3,142               | 1027 ± 3  |
|         | 3,904 ± 0,017 | 2,429 ± 0,010                         | 29,54 ± 0,03            | 0,9664     | 3,296               | 1031 ± 3  |
|         | 4,902 ± 0,018 | 3,139 ± 0,007                         | 27,76 ± 0,03            | 0,9691     | 4,007               | 1097 ± 3  |
|         | 4,985 ± 0,020 | 3,309 ± 0,007                         | 27,62 ± 0,03            | 0,9693     | 4,064               | 1102 ± 3  |
|         | 6,102 ± 0,020 | 4,124 ± 0,009                         | 26,13 ± 0,03            | 0,9705     | 4,791               | 1165 ± 3  |
|         | 6,476 ± 0,020 | 4,593 ± 0,009                         | 25,61 ± 0,03            | 0,9706     | 5,019               | 1189 ± 4  |
|         | 7,927 ± 0,022 | 6,664 ± 0,012                         | 23,04 ± 0,02            | 0,9701     | 5,839               | 1322 ± 4  |

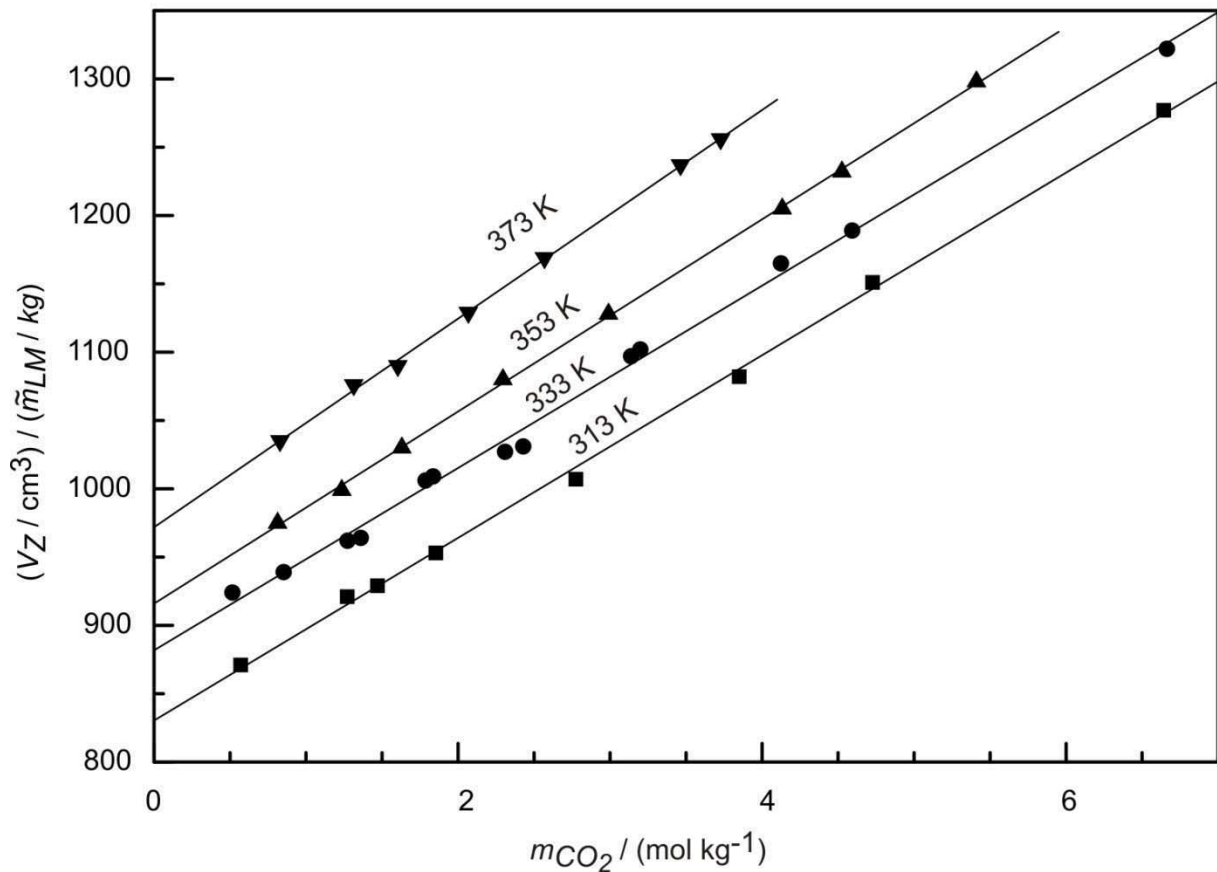
|            |                   |                   |                  |        |       |              |
|------------|-------------------|-------------------|------------------|--------|-------|--------------|
| 353,15     | $1,852 \pm 0,012$ | $0,813 \pm 0,005$ | $31,27 \pm 0,03$ | 0,8909 | 1,572 | $975 \pm 3$  |
| $\pm 0,08$ | $2,766 \pm 0,012$ | $1,235 \pm 0,006$ | $30,52 \pm 0,03$ | 0,9183 | 2,356 | $999 \pm 3$  |
|            | $3,516 \pm 0,012$ | $1,630 \pm 0,007$ | $29,59 \pm 0,03$ | 0,9295 | 2,966 | $1030 \pm 3$ |
|            | $4,740 \pm 0,012$ | $2,295 \pm 0,009$ | $28,22 \pm 0,03$ | 0,9391 | 3,899 | $1080 \pm 3$ |
|            | $6,201 \pm 0,013$ | $2,990 \pm 0,007$ | $27,03 \pm 0,03$ | 0,9440 | 4,919 | $1128 \pm 3$ |
|            | $8,183 \pm 0,018$ | $4,133 \pm 0,009$ | $25,29 \pm 0,03$ | 0,9449 | 6,145 | $1205 \pm 4$ |
|            | $8,687 \pm 0,018$ | $4,525 \pm 0,009$ | $24,74 \pm 0,03$ | 0,9444 | 6,429 | $1232 \pm 4$ |
|            | $9,884 \pm 0,018$ | $5,410 \pm 0,010$ | $23,49 \pm 0,02$ | 0,9422 | 7,061 | $1298 \pm 4$ |
| 373,15     | $2,421 \pm 0,012$ | $0,829 \pm 0,005$ | $29,47 \pm 0,03$ | 0,8340 | 1,924 | $1035 \pm 3$ |
| $\pm 0,08$ | $3,664 \pm 0,012$ | $1,314 \pm 0,006$ | $28,35 \pm 0,03$ | 0,8747 | 2,962 | $1076 \pm 3$ |
|            | $4,286 \pm 0,013$ | $1,604 \pm 0,007$ | $27,98 \pm 0,03$ | 0,8854 | 3,455 | $1090 \pm 3$ |
|            | $5,529 \pm 0,014$ | $2,068 \pm 0,009$ | $27,02 \pm 0,03$ | 0,8983 | 4,392 | $1129 \pm 3$ |
|            | $6,773 \pm 0,014$ | $2,569 \pm 0,007$ | $26,10 \pm 0,03$ | 0,9047 | 5,265 | $1169 \pm 3$ |
|            | $8,491 \pm 0,015$ | $3,464 \pm 0,008$ | $24,67 \pm 0,03$ | 0,9074 | 6,367 | $1237 \pm 4$ |
|            | $9,099 \pm 0,020$ | $3,727 \pm 0,008$ | $24,29 \pm 0,02$ | 0,9072 | 6,729 | $1256 \pm 4$ |



**Abb. D.1:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,221 \pm 0,006)$ .



**Abb. D.2:** Ermittlung der Henryschen Konstanten für die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,221 \pm 0,006)$ .



**Abb. D.3:** Bestimmung des partiellen molaren Volumens von  $\text{CO}_2$  in einer binären Mischung aus (Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,221 \pm 0,006)$  und des spezifischen Volumens der Mischung.

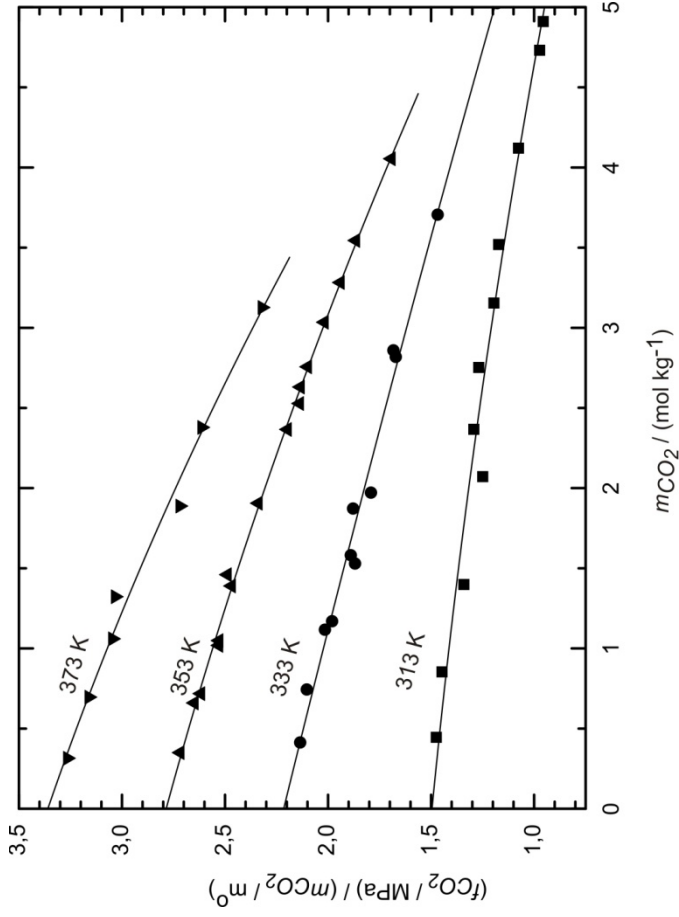
**Tabelle D.2:** Henrysche Konstanten für die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einer Mischung aus (Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,221 \pm 0,006)$ .

| $T / \text{K}$    | $k_{H,\text{CO}_2,\text{LM}}^{(m)} / \text{MPa}$ | $k_{H,\text{CO}_2,\text{LM}}^{(x)} / \text{MPa}$ |
|-------------------|--|--|
| $313,15 \pm 0,08$ | $1,297 \pm 0,009$                                | $15,254 \pm 0,101$                               |
| $333,15 \pm 0,08$ | $1,655 \pm 0,003$                                | $19,500 \pm 0,034$                               |
| $353,15 \pm 0,08$ | $2,050 \pm 0,006$                                | $23,346 \pm 0,072$                               |
| $373,15 \pm 0,08$ | $2,477 \pm 0,008$                                | $28,207 \pm 0,092$                               |

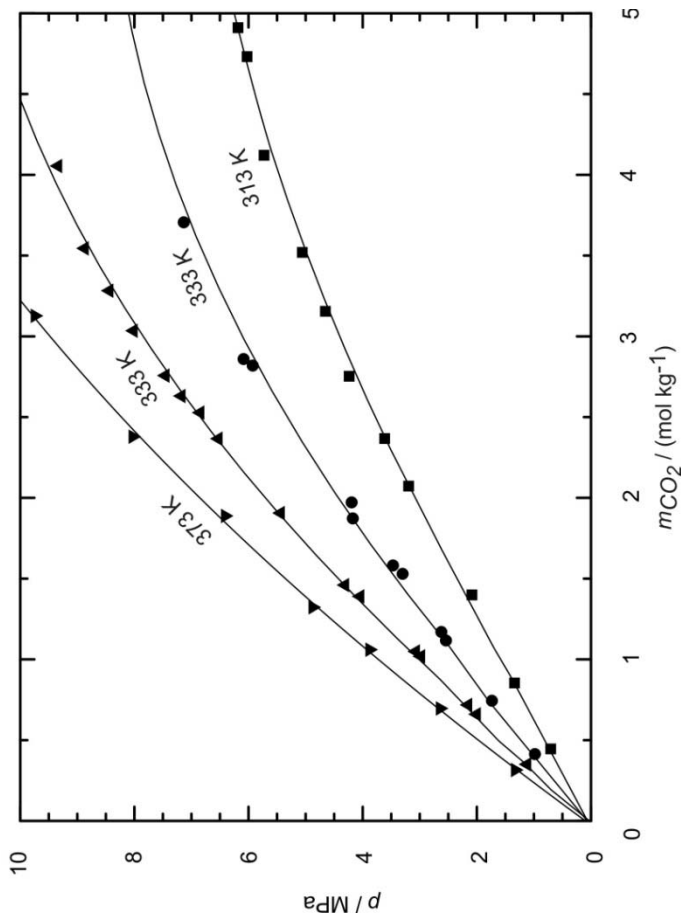
**Tabelle D.3:** Löslichkeit von CO<sub>2</sub> in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[bmim][PF_6]} = (0,476 \pm 0,027)$ .

| $T / K$ | $\rho$<br>(MPa) | $m_{CO_2}$<br>(mol kg <sup>-1</sup> ) | $\tilde{m}_{LM}$<br>(g) | $y_{CO_2}$ | $f_{CO_2}$<br>(MPa) | $V / \tilde{m}_{LM}$<br>(cm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup> ) |
|---------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------|------------|---------------------|---|
| 313,15  | 0,705 ± 0,011   | 0,446 ± 0,003                         | 39,35 ± 0,04            | 0,9611     | 0,658               | 773 ± 2   |
| ± 0,08  | 1,338 ± 0,012   | 0,876 ± 0,004                         | 38,25 ± 0,04            | 0,9773     | 1,235               | 795 ± 2   |
|         | 2,085 ± 0,012   | 1,399 ± 0,006                         | 36,83 ± 0,04            | 0,9836     | 1,876               | 826 ± 2   |
|         | 2,979 ± 0,014   | 2,072 ± 0,008                         | 35,02 ± 0,04            | 0,9867     | 2,588               | 869 ± 3   |
|         | 3,615 ± 0,015   | 2,367 ± 0,007                         | 34,41 ± 0,03            | 0,9879     | 3,059               | 884 ± 3   |
|         | 4,236 ± 0,016   | 2,753 ± 0,006                         | 33,79 ± 0,03            | 0,9886     | 3,492               | 900 ± 3   |
|         | 4,653 ± 0,016   | 3,155 ± 0,007                         | 32,58 ± 0,03            | 0,9889     | 3,769               | 934 ± 3   |
|         | 5,215 ± 0,016   | 3,520 ± 0,007                         | 31,84 ± 0,03            | 0,9891     | 4,125               | 955 ± 3   |
|         | 5,728 ± 0,016   | 4,121 ± 0,008                         | 30,85 ± 0,03            | 0,9892     | 4,433               | 986 ± 3   |
|         | 6,025 ± 0,017   | 4,754 ± 0,009                         | 29,48 ± 0,03            | 0,9892     | 4,604               | 1032 ± 3  |
|         | 6,183 ± 0,018   | 4,911 ± 0,009                         | 29,38 ± 0,03            | 0,9892     | 4,692               | 1035 ± 3  |
| 333,15  | 0,981 ± 0,009   | 0,414 ± 0,003                         | 38,25 ± 0,04            | 0,9319     | 0,885               | 796 ± 2   |
| ± 0,08  | 1,735 ± 0,012   | 0,744 ± 0,004                         | 37,41 ± 0,04            | 0,9573     | 1,564               | 814 ± 2   |
|         | 2,540 ± 0,012   | 1,117 ± 0,005                         | 35,63 ± 0,04            | 0,9674     | 2,250               | 855 ± 3   |
|         | 2,620 ± 0,013   | 1,170 ± 0,005                         | 35,53 ± 0,04            | 0,9680     | 2,316               | 857 ± 3   |
|         | 3,299 ± 0,014   | 1,530 ± 0,007                         | 34,75 ± 0,04            | 0,9721     | 2,860               | 876 ± 3   |
|         | 3,468 ± 0,013   | 1,585 ± 0,007                         | 34,49 ± 0,03            | 0,9728     | 2,990               | 883 ± 3   |
|         | 4,172 ± 0,015   | 1,873 ± 0,005                         | 33,12 ± 0,03            | 0,9751     | 3,518               | 919 ± 3   |
|         | 4,193 ± 0,015   | 1,907 ± 0,008                         | 33,10 ± 0,03            | 0,9752     | 3,533               | 920 ± 3   |
|         | 5,925 ± 0,016   | 2,819 ± 0,006                         | 31,47 ± 0,03            | 0,9775     | 4,711               | 968 ± 3   |
|         | 6,089 ± 0,016   | 2,860 ± 0,007                         | 31,30 ± 0,03            | 0,9776     | 4,812               | 973 ± 3   |
|         | 7,135 ± 0,016   | 3,706 ± 0,008                         | 29,29 ± 0,03            | 0,9778     | 5,440               | 1040 ± 3  |
|         | 8,015 ± 0,016   | 5,026 ± 0,009                         | 26,87 ± 0,03            | 0,9775     | 5,925               | 1133 ± 3  |

|        |               |               |              |        |       |          |
|--------|---------------|---------------|--------------|--------|-------|----------|
| 353,15 | 1,120 ± 0,012 | 0,350 ± 0,003 | 37,13 ± 0,04 | 0,8735 | 0,951 | 821 ± 2  |
| ± 0,08 | 2,004 ± 0,012 | 0,660 ± 0,004 | 36,15 ± 0,04 | 0,9215 | 1,748 | 843 ± 2  |
|        | 2,154 ± 0,012 | 0,718 ± 0,004 | 36,04 ± 0,04 | 0,9256 | 1,879 | 846 ± 3  |
|        | 2,979 ± 0,012 | 1,019 ± 0,005 | 34,81 ± 0,04 | 0,9407 | 2,579 | 876 ± 3  |
|        | 3,070 ± 0,012 | 1,049 ± 0,005 | 34,60 ± 0,03 | 0,9418 | 2,653 | 881 ± 3  |
|        | 4,046 ± 0,013 | 1,390 ± 0,006 | 33,96 ± 0,03 | 0,9503 | 3,431 | 898 ± 3  |
|        | 4,311 ± 0,014 | 1,460 ± 0,006 | 33,73 ± 0,03 | 0,9519 | 3,633 | 904 ± 3  |
|        | 5,438 ± 0,014 | 1,906 ± 0,008 | 32,59 ± 0,03 | 0,9562 | 4,458 | 935 ± 3  |
|        | 6,529 ± 0,016 | 2,366 ± 0,006 | 31,09 ± 0,03 | 0,9583 | 5,200 | 980 ± 3  |
|        | 6,847 ± 0,015 | 2,528 ± 0,010 | 30,86 ± 0,03 | 0,9586 | 5,406 | 988 ± 3  |
|        | 7,178 ± 0,016 | 2,631 ± 0,006 | 30,16 ± 0,03 | 0,9589 | 5,615 | 1011 ± 3 |
|        | 7,458 ± 0,016 | 2,757 ± 0,007 | 29,91 ± 0,03 | 0,9590 | 5,789 | 1019 ± 3 |
|        | 8,016 ± 0,016 | 3,035 ± 0,007 | 29,28 ± 0,03 | 0,9590 | 6,125 | 1041 ± 3 |
|        | 8,441 ± 0,018 | 3,283 ± 0,007 | 28,94 ± 0,03 | 0,9589 | 6,371 | 1053 ± 3 |
|        | 8,873 ± 0,018 | 3,545 ± 0,008 | 28,43 ± 0,03 | 0,9587 | 6,614 | 1072 ± 3 |
|        | 9,338 ± 0,018 | 4,055 ± 0,008 | 27,07 ± 0,03 | 0,9583 | 6,868 | 1126 ± 3 |
| 373,15 | 1,328 ± 0,012 | 0,315 ± 0,003 | 35,72 ± 0,04 | 0,7942 | 1,030 | 854 ± 3  |
| ± 0,08 | 2,643 ± 0,012 | 0,696 ± 0,004 | 34,10 ± 0,03 | 0,8814 | 2,200 | 895 ± 3  |
|        | 3,878 ± 0,012 | 1,060 ± 0,005 | 32,87 ± 0,03 | 0,9081 | 3,228 | 928 ± 3  |
|        | 4,876 ± 0,012 | 1,323 ± 0,005 | 31,78 ± 0,03 | 0,9189 | 4,011 | 960 ± 3  |
|        | 6,410 ± 0,014 | 1,888 ± 0,008 | 30,06 ± 0,03 | 0,9274 | 5,134 | 1015 ± 3 |
|        | 8,027 ± 0,015 | 2,379 ± 0,006 | 28,72 ± 0,03 | 0,9310 | 6,215 | 1062 ± 3 |
|        | 9,744 ± 0,016 | 3,127 ± 0,007 | 26,68 ± 0,03 | 0,9312 | 7,255 | 1144 ± 3 |



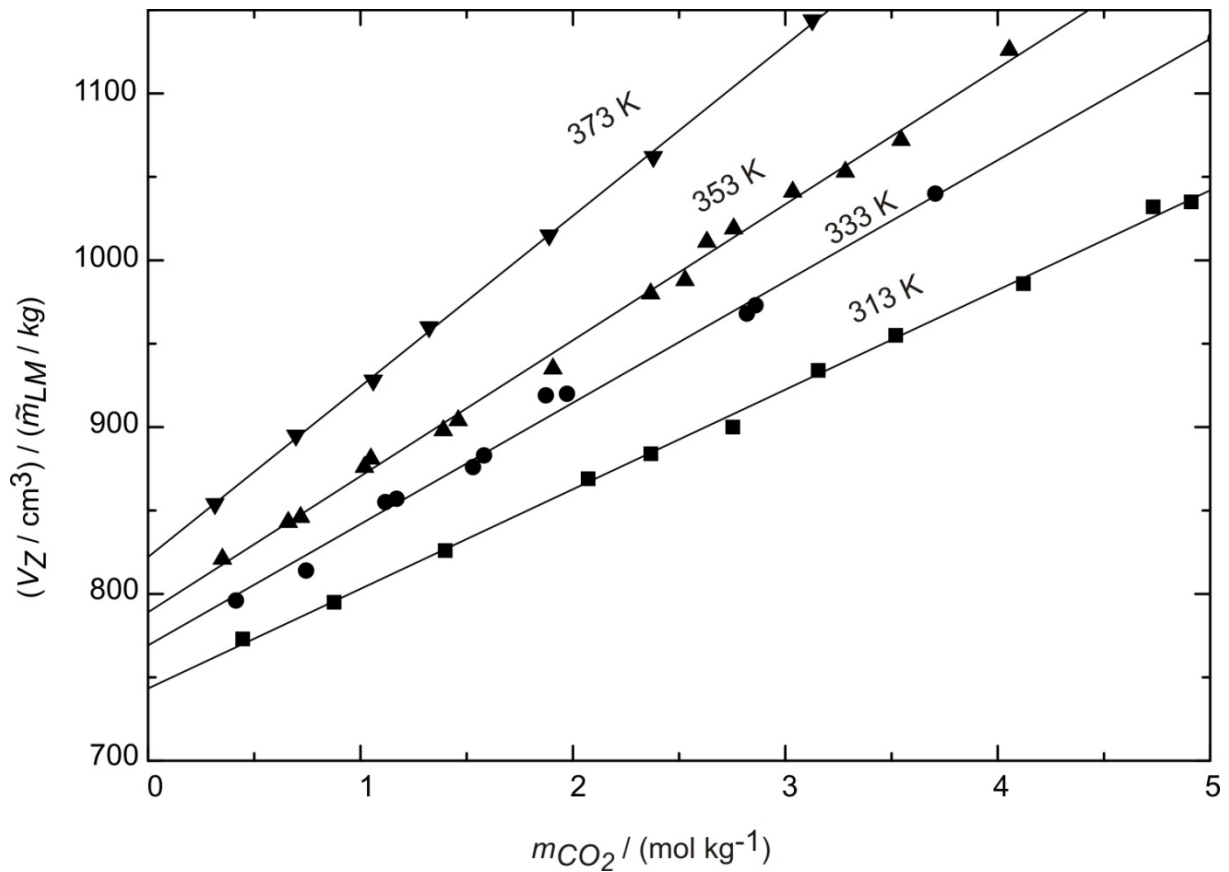
**Abb. D.5:** Ermittlung der Henryschen Konstanten für die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,476 \pm 0,027)$ .



**Abb. D.4:** Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einer binären Mischung aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,476 \pm 0,027)$ .

**Tabelle D.4:** Henrysche Konstanten für die Löslichkeit von  $\text{CO}_2$  in einer Mischung aus (Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,476 \pm 0,027)$ .

| $T / \text{K}$    | $k_{H,\text{CO}_2,\text{LM}}^{(m)} / \text{MPa}$ | $k_{H,\text{CO}_2,\text{LM}}^{(x)} / \text{MPa}$ |
|-------------------|--|--|
| $313,15 \pm 0,08$ | $1,521 \pm 0,006$                                | $10,071 \pm 0,039$                               |
| $333,15 \pm 0,08$ | $2,230 \pm 0,005$                                | $14,660 \pm 0,031$                               |
| $353,15 \pm 0,08$ | $2,831 \pm 0,004$                                | $18,611 \pm 0,026$                               |
| $373,15 \pm 0,08$ | $3,405 \pm 0,014$                                | $22,384 \pm 0,091$                               |



**Abb. D.6:** Bestimmung des partiellen molaren Volumens von  $\text{CO}_2$  in einer binären Mischung aus (Methanol +  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ ) mit  $x_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]} = (0,476 \pm 0,027)$  und des spezifischen Volumens der Mischung.



**Tabelle D.5:** Volumen der Hochdrucksichtzelle der Gaslöslichkeitsapparatur.

| $T / \text{K} (\Delta T \pm 0,1 \text{ K})$ | $V / \text{cm}^3 (\Delta V \pm 0,06)$ |
|---|---------------------------------------|
| 313,15                                      | 30,42                                 |
| 333,15                                      | 30,45                                 |
| 353,15                                      | 30,48                                 |
| 373,15                                      | 30,51                                 |

**Tabelle E.1:** Dichte von drei binären Mischungen aus (Methanol + [bmim][PF<sub>6</sub>]) als Funktion der Temperatur.

| $T / \text{K}$                 | $\rho / (\text{kg dm}^{-3})$                   |  |  |
|--------------------------------|--|--|--|
|                                | $X_{[\text{bmim}][\text{PF}_6]}$               |  |  |
|                                | $(0,098 \pm 0,002)$                            | $(0,221 \pm 0,006)$                            | $(0,476 \pm 0,027)$                            |
| $(\Delta T = \pm 0,1\text{K})$ | $(\Delta\rho = \pm 0,0028 \text{ kg dm}^{-3})$ | $(\Delta\rho = \pm 0,0022 \text{ kg dm}^{-3})$ | $(\Delta\rho = \pm 0,0080 \text{ kg dm}^{-3})$ |
| 291,15                         | 1,1247   | 1,2379   | 1,3625   |
| 292,15                         | 1,1224   | 1,2366   | 1,3616   |
| 293,15                         | 1,1198   | 1,2352   | 1,3607   |
| 294,15                         | 1,1176   | 1,2338   | 1,3598   |
| 295,15                         | 1,1152   | 1,2325   | 1,3589   |
| 296,15                         | 1,1128   | 1,2311   | 1,3580   |
| 297,15                         | 1,1104   | 1,2298   | 1,3571   |
| 298,15                         | 1,1080   | 1,2284   | 1,3562   |
| 299,15                         | 1,1057   | 1,2270   | 1,3553   |
| 300,15                         | 1,1032   | 1,2257   | 1,3544   |
| 301,15                         | 1,1009   | 1,2243   | 1,3535   |
| 302,15                         | 1,0985   | 1,2230   | 1,3526   |
| 303,15                         | 1,0962   | 1,2216   | 1,3517   |

## **Lebenslauf**

Name: Krasimir Georgiev Chobanov  
Geburtsdatum: 23.11.1978  
Geburtsort: Sandanski, Bulgarien  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: bulgarisch

### **Schulbildung**

09/1985 – 06/1992 Grundschole „Sv. Kliment Ohridski“, Sandanski, Bulgarien  
09/1992 – 06/1997 Sprachliches Gymnasium „Akad. Lyudmil Stoyanov“,  
Blagoevgrad, Bulgarien  
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

### **Studium**

09/1997 – 07/2001 Universität für Chemische Technologie und Metallurgie,  
Sofia, Bulgarien  
Fachrichtung: Industrielle Chemie  
Abschluss: Dipl.-Ing.  
09/2001 – 07/2002 Nationales Technisches Institut INP-ENSIACET, Toulouse,  
Frankreich  
Studiengang: Material- und Ingenieurwissenschaften  
Abschluss: DEA (Master)

### **Berufliche Tätigkeit:**

06/2006 – 03/2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische  
Thermodynamik, Prof. Dr.-Ing. habil. G. Maurer,  
Technische Universität, Kaiserslautern  
04/2008 – 05/2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für  
Thermodynamik, Prof. Dr.-Ing. habil. H. Hasse,  
Technische Universität, Kaiserslautern